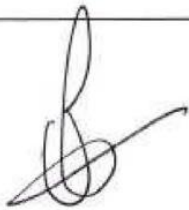
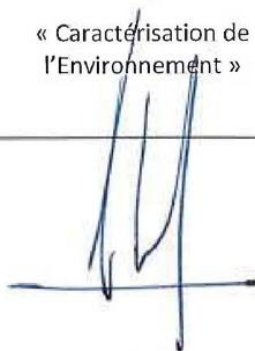


Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

PROTOCOLE HARMONISE POUR LA CAMPAGNE NATIONALE EXPLORATOIRE DE SURVEILLANCE DES PESTICIDES DANS L’AIR AMBIANT

F. MARLIERE

Juillet 2018

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Fabrice MARLIERE	Caroline MARCHAND	Marc DURIF
Qualité	Ingénieur de l’Unité « Accompagnement à la SURveillance de la qualité de l’air et des eaux de surfaces »	Responsable de l’Unité « Accompagnement à la SURveillance de la qualité de l’air et des eaux de surfaces »	Responsable du Pôle « Caractérisation de l’Environnement »
Visa			

LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Lille Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de la transition écologique et solidaire, et l'Agence Française de la Biodiversité (AFB). Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MTES et aux AASQA. Ils ont été réalisés dans le cadre du plan Ecophyto 2018. Le plan Ecophyto a été lancé en France en 2008. Il vise à réduire progressivement l'utilisation des produits phytopharmaceutiques tout en maintenant une agriculture économiquement performante.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....	8
1. INTRODUCTION	9
2. PRESCRIPTIONS METROLOGIQUES DU PRELEVEMENT A L'ANALYSE	9
2.1 Campagnes métrologiques in situ.....	10
2.1.1 Campagne Atmo Grand-Est.....	10
2.1.2 Campagne Air PACA	11
2.2 Paramètres d'influence du prélèvement et de l'analyse	12
2.2.1 Influence du préleveur	12
2.2.2 Influence de la coupure granulométrique	13
2.2.3 Influence de l'ajout de résine XAD-2 dans le dispositif de piégeage	13
2.2.4 Estimation de l'incertitude globale de mesure	14
2.2.5 Influence du laboratoire d'analyse	14
2.2.6 Faisabilité de l'analyse distincte des phases gazeuse et particulaire	14
2.3 Résultats.....	15
2.3.1 Choix du préleveur	15
2.3.2 Choix de la coupure granulométrique	16
2.3.3 Choix de la configuration de piégeage	20
2.3.4 Incertitude globale de mesure	22
2.3.5 Effet laboratoire	23
2.3.6 Analyse distincte des phases gazeuse et particulaire	25
3. REPRESENTATIVITE SPATIALE	28
3.1 Recommandations de l'Anses	28
3.2 Définition de la stratégie d'échantillonnage spatial	29
3.2.1 Définition des critères de sélection des sites.....	29
3.3 Paramètres de recensement pour la sélection des sites	30
4. COUVERTURE TEMPORELLE.....	31
4.1 Recommandations de l'Anses	31
4.2 Définition de la stratégie d'échantillonnage temporel.....	31
5. METADONNEES ASSOCIEES AUX MESURES.....	33
5.1 Recommandations de l'Anses	33

5.2	Définition des métadonnées à collecter	33
5.2.1	Métadonnées du prélèvement et de l'analyse	33
5.2.2	Métadonnées du site d'implantation	34
5.2.3	Métadonnées météorologiques	34
5.2.3.1	Métadonnées pour chaque prélèvement	34
5.2.3.2	Métadonnées du site de la station météorologique	34
6.	CONCLUSIONS.....	35
7.	LISTE DES ANNEXES	37

RESUME

La mise en place d'une surveillance des résidus de pesticides dans l'air au niveau national est une priorité définie dans le cadre du plan d'action gouvernemental sur les produits phytopharmaceutiques et du plan national de réduction des émissions de polluants atmosphériques (PREPA) 2017-2021.

A ce titre, l'ANSES a été saisie dès septembre 2014 pour proposer une liste de substances méritant d'être prioritairement surveillées ainsi que de faire des recommandations en matière de stratégie de surveillance pour évaluer l'exposition de la population. La rédaction du protocole harmonisé de surveillance sur l'ensemble du territoire national a été confiée à l'INERIS en tant que membre du LCSQA dans le cadre d'un financement de l'Agence Française de la Biodiversité (AFB) au sein du plan Ecophyto.

Dans cet objectif, des travaux préliminaires ont été menés en 2017 par l'INERIS, dans le cadre de ses travaux pour le LCSQA, pour répondre aux recommandations de l'Anses. Ils comprenaient :

- la réalisation de campagnes métrologiques in situ en lien avec deux associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA), Atmo Grand Est et Air PACA, afin d'arrêter les prescriptions métrologiques du prélèvement des échantillons jusqu'à leur analyse,
- la définition de la stratégie d'échantillonnage spatio-temporelle du protocole harmonisé,
- la liste des métadonnées à renseigner lors des prélèvements et de l'analyse,
- la réalisation de tests de performance de piégeage des dispositifs mis en œuvre vis-à-vis de certaines substances recherchées lors des campagnes métrologiques in situ. Ces tests font l'objet d'un rapport distinct (rapport LCSQA/INERIS DRC-18-152887-07108A).

Les principaux éléments du protocole harmonisé précisent les points suivants :

- un échantillonnage hebdomadaire sur préleveur Partisol équipé d'une coupure granulométrique PM₁₀,
- une configuration de piégeage sur filtre et mousse PUF,
- la sous-traitance analytique des échantillons confiée à un seul laboratoire,
- une fréquence d'échantillonnage répartie sur l'année, variant de 1/mois à 1/semaine en fonction des traitements et du profil agricole du site considéré,
- les critères de sélection des sites de mesures répartis sur le territoire selon la production agricole (grande culture, viticulture, arboriculture, maraîchage, élevage) et les situations d'exposition (sites urbains/péri-urbains et sites ruraux)
- la liste des métadonnées à renseigner lors des prélèvements et de l'analyse, lors de la description des sites de mesures et des paramètres météorologiques.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Le LCSQA/INERIS remercie l'AFB pour le financement de cette étude par le biais du plan Ecophyto, ainsi que les laboratoires IANESCO et Micropolluant ainsi que les AASQA Atmo Grand-Est et Air PACA pour leur collaboration aux travaux réalisés dans le cadre de cette convention AFB/INERIS.

La définition de ce protocole s'est appuyée sur les recommandations de l'Anses en vue de proposer des modalités pour une surveillance des pesticides dans l'air ambiant¹. Dans la continuité de ces travaux, l'Anses a participé à la définition de la stratégie d'échantillonnage spatial en particulier sur la définition des critères de sélection des sites (nombre, répartition, etc..).

¹ Anses (2017). Avis de l'Anses et rapport d'expertise relatif à la proposition de modalités pour une surveillance des pesticides dans l'air ambiant. Maisons-Alfort : Anses. 306 pages.

1. INTRODUCTION

La mise en place d'une surveillance des résidus de pesticides dans l'air au niveau national est une priorité définie dans le cadre du plan d'action gouvernemental sur les produits phytopharmaceutiques et du plan national de réduction des émissions de polluants atmosphériques (PREPA) 2017-2021.

A ce titre, l'ANSES a été saisie dès septembre 2014 pour proposer une liste de substances méritant d'être prioritairement surveillées ainsi que de faire des recommandations en matière de stratégie de surveillance pour évaluer l'exposition de la population. La rédaction du protocole harmonisé de surveillance sur l'ensemble du territoire national a été confiée à l'INERIS en tant que membre du LCSQA dans le cadre d'un financement de l'Agence Française de la Biodiversité (AFB) au sein du plan Ecophyto.

Dans cet objectif, des travaux préliminaires ont été menés en 2017 par l'INERIS, dans le cadre de ses travaux pour le LCSQA, pour répondre aux recommandations de l'Anses. Ils comprenaient :

- la réalisation de tests de performance de piégeage des dispositifs mis en œuvre vis-à-vis de certaines substances recherchées lors des campagnes métrologiques in situ, dont les conclusions sont disponibles dans un rapport LCSQA/INERIS (DRC-18-152887-07108A).
- la réalisation de campagnes métrologiques in situ en lien avec deux associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA), Atmo Grand Est et Air PACA, afin d'arrêter les prescriptions métrologiques du prélèvement des échantillons jusqu'à leur analyse,
- la définition de la stratégie d'échantillonnage spatio-temporelle du protocole harmonisé,
- la liste des métadonnées à renseigner lors des prélèvements et de l'analyse, lors de la description des sites de mesures et des paramètres météorologiques pour faire ressortir les informations nécessaires à une bancarisation et une exploitation approfondie des données.

Ces 3 derniers points font l'objet de ce rapport.

2. PRESCRIPTIONS METROLOGIQUES DU PRELEVEMENT A L'ANALYSE

Les choix techniques du protocole harmonisé ont pour objectif d'apporter des réponses aux interrogations métrologiques subsistant sur le prélèvement et l'analyse des pesticides, dont certaines avaient été mises en évidence dès 2010 dans un rapport de l'Observatoire des résidus de pesticides (recommandations et perspectives pour une surveillance nationale de la contamination de l'air par les pesticides).

En l'occurrence, les interrogations portent sur :

- l'influence du préleveur (débit de prélèvement, durée) ;
- l'influence de la tête de prélèvement (coupure granulométrique) ;
- l'influence des supports de prélèvements ;
- l'influence de la sous-traitance analytique (dit « effet laboratoire ») ;
- l'estimation de l'incertitude de mesure globale ;
- la faisabilité d'une quantification par phase de répartition (gazeuse distincte de particulaire) en comparaison à une analyse globale.

Afin de répondre à ces interrogations, 2 campagnes métrologiques in situ ont été programmées avec la collaboration active des AASQA Atmo Grand-Est et Air PACA.

2.1 Campagnes métrologiques in situ

Deux sites de mesures ont été retenus notamment sur la base de mesures historiques disponibles permettant de garantir l'observation de concentrations de pesticides à des niveaux quantifiables. L'un des sites présente une typologie urbaine ce qui permet d'avoir un aperçu de l'exposition des populations, le second une typologie rurale et permet de refléter une exposition des riverains.

Durant ces campagnes, une série de tests métrologiques a été effectuée afin d'apporter les réponses nécessaires à la définition d'un protocole national harmonisé de prélèvement. Deux types de préleveurs ont été mis en œuvre (un haut débit (DA80) et un bas débit (Partisol)). Afin de pouvoir comparer ces 2 modes de prélèvements, la couverture temporelle devait être identique. Le préleveur DA80 a donc fonctionné sur la base de 5 prélèvements journaliers consécutifs et d'un prélèvement de 48 h pour atteindre une durée totale de prélèvement de 168h, équivalente à un prélèvement hebdomadaire sur Partisol.

Les résultats des campagnes métrologiques s'appuient sur la recherche d'une liste de 55 substances, commune aux deux sites de campagne. Elle est présentée en Annexe 1.

Ces substances font partie d'une liste transmise par le Groupe de Travail « Exposition de la population aux substances pesticides » de l'ANSES en décembre 2016, en charge de la sélection de substances à suivre en priorité dans le compartiment de l'air ambiant en vue d'une surveillance pérenne des pesticides, complétée des substances proposées en 2014 par le Groupe de Travail « Indicateurs air ambiant » constitué dans le cadre du plan Ecophyto, ainsi que de quelques substances d'intérêt régional pour les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA).

Elle est composée de 33 substances jugées « hautement prioritaires » et « prioritaires » par l'Anses (23 1A + 10 1B), auxquelles s'ajoutent des substances issues de la liste socle du groupe Ecophyto « Indicateurs-Air » et de quelques substances d'intérêt régional.

Le plan de campagne fourni en Annexe 2 décrit en détail les procédures d'assurance et de contrôle qualité à assurer lors de ces campagnes métrologiques in situ (réglage de débits, réalisation de blancs, conditions de stockage et d'expédition des échantillons, ...).

2.1.1 Campagne Atmo Grand-Est

Pour Atmo Grand-Est, la campagne s'est déroulée du 18 avril au 16 mai 2017, ce qui correspond à 4 semaines consécutives. La sous-traitance analytique a été confiée à Micropolluants.

Le site d'Atmo Grand-Est présente une typologie urbaine de fond avec une influence dominante « grandes cultures » à 47 % sur un rayon de 5 km autour du site de prélèvement.

L'historique récent des données de mesures montrent des concentrations maximales régulièrement supérieure au ng/m^3 (fenpropidine, pendiméthaline, folpel, spiroxamine) et quelques substances supérieures (chlorothalonil, prosulfocarbe) à la dizaine de ng/m^3 .

Les figures 1 et 2 illustrent respectivement la situation géographique locale du site, et le dispositif de prélèvement déployé.



Figure 1 : Vue satellite de la localisation du site de mesures (puce jaune) et de son environnement proche



Figure 2 : Vue des dispositifs de prélèvement (6 Partisol + 6 DA80) déployés sur site

2.1.2 Campagne Air PACA

Pour Air PACA, la campagne s'est déroulée sur 6 semaines consécutives, du 23 mai au 4 juillet. La sous-traitance analytique a été confiée à IANESCO.

Le site de Cavaillon présente une typologie rurale (Les Vignères) et se situe à proximité immédiate de nombreuses cultures avec une influence dominante « arboriculture » à 61 % sur un rayon de 10 km autour du site de prélèvement.

Selon l'historique récent du site, les fongicides y sont majoritairement mesurés avec en particulier le folpel.

Les figure 3 et 4 illustrent respectivement la situation géographique locale du site, et le dispositif de prélèvement déployé.



Figure 3 : Vue satellite de la localisation du site de mesures (puce rouge) et de son environnement proche



Figure 4 : Vue des dispositifs de prélèvement (6 Partisol + 6 DA80) déployés sur site.

2.2 Paramètres d'influence du prélèvement et de l'analyse

2.2.1 Influence du préleveur

Les pratiques de surveillance mises en place par les AASQA se divisent en deux groupes. Un premier qui fait reposer la surveillance sur des prélèvements hebdomadaires continus durant les semaines de traitement. Les prélèvements sont effectués à l'aide de préleveurs « Bas débit » (Partisol) et conduisent à des concentrations moyennes hebdomadaires. Un second qui lui préfère des prélèvements journaliers répartis sur les semaines de traitement.

Les prélèvements sont effectués à l'aide de préleveurs « Haut débit » (DA80) et conduisent à des concentrations journalières.

La comparaison de ces deux pratiques de prélèvement devait permettre de conclure sur l'intérêt de l'un par rapport à l'autre en termes de limite de quantification, de détection de substances, d'efficacité de piégeage, et d'estimation des concentrations ambiantes.

Cette comparaison a été permanente tout au long des deux campagnes. Elle a nécessité le déploiement d'un préleveur DA80 et d'un Partisol en simultané et configurés de la même façon, à savoir :

- phase gazeuse collectée sur mousse PUF + résine XAD2 pour une efficacité de piégeage optimale, en complément de la phase particulaire piégée sur filtre ; ;
- tête de mesure TSP.

Le Partisol a fonctionné à un débit de 1 m³/h, le DA80 à un débit de 15m³/h sur 24h et sur 48 h.

2.2.2 Influence de la coupure granulométrique

L'évaluation de l'exposition des populations aux pesticides nécessite de distinguer les concentrations atmosphériques en fonction de la fraction granulométrique qui peut être TSP (particules totales), PM10 (particules inférieures à 10 µm) ou PM2.5 (particules inférieures à 2.5 µm).

Pour en estimer l'influence, le dispositif déployé s'est appuyé sur deux préleveurs supplémentaires de chaque type (DA80 et Partisol), configurés pour un piégeage optimal de la phase gazeuse, avec piégeage sur mousse PUF + résine XAD2, en complément de la phase particulaire piégée sur filtre. Les deux préleveurs Partisol ont été équipés de têtes PM₁₀ et PM_{2.5}. Les 2 préleveurs DA80 ont été équipés de corps de têtes PM10 classiques dans lesquels étaient placés des impacteurs spécifiques PM₁₀ et PM_{2.5} à 15 m³/h.

Les Partisol ont fonctionné à un débit de 1 m³/h, les DA80 à un débit de 15m³/h sur 24h et 48 h pendant toute la durée de la campagne. La comparaison des données s'est faite entre les différents préleveurs et leurs coupures respectives. Les données de coupure TSP sont issues des essais décrits au § 2.2.1.

2.2.3 Influence de l'ajout de résine XAD-2 dans le dispositif de piégeage

La configuration de prélèvement décrite dans la norme NF XP X 43 058 comprend un filtre et une mousse. Les travaux en laboratoire du LCSQA visant à améliorer la méthode de prélèvement pour les substances semi-volatiles et très volatiles ont montré une augmentation sensible de l'efficacité de piégeage grâce à l'ajout de résine XAD2 entre 2 couches de mousses dans le compartiment destiné à la phase gazeuse.

Cette configuration de piégeage demandait à être validée sur les deux types de préleveurs (DA80 et Partisol) lors de campagnes de terrain en comparant les résultats avec ceux de la configuration normalisée.

Ces travaux spécifiques ont été menés durant 2 semaines en Grand-Est, et 4 semaines en PACA. Ils ont nécessité 2 préleveurs Partisol et 2 préleveurs DA80, équipés de tête TSP, fonctionnant dans une configuration de piégeage différente (piégeage sur filtre/mousse+résine ou filtre/mousse) mais de manière synchronisée (démarrage et arrêt le même jour à la même heure).

Les 2 Partisol ont fonctionné à un débit de 1 m³/h, le DA80 dont le système de piégeage intégrait la résine a fonctionné à un débit de 15m³/h sur 24h et 48 h, le second DA80 (avec mousse uniquement) à un débit de 30 m³/h sur 24h et 48 h.

2.2.4 Estimation de l'incertitude globale de mesure

Les concentrations mesurées doivent être associées à une incertitude de mesure. L'incertitude théorique peut être calculée en combinant celle du prélèvement (débit et temps) et celle de l'analyse. Une approche expérimentale permet d'intégrer l'ensemble des paramètres d'influence et apporte une estimation plus réaliste. L'incertitude expérimentale a donc été déterminée grâce à la mise en place de 4 préleveurs Partisol et 4 préleveurs DA80 fonctionnant dans la même configuration de piégeage (tête TSP, piégeage sur filtre/mousse+résine) et de manière synchronisée (démarrage et arrêt le même jour à la même heure). Les Partisol fonctionnaient à un débit de 1 m³/h, les DA80 à un débit de 15m³/h sur 24h et 48 h.

Ce dispositif a été maintenu durant 2 semaines consécutives et a permis de conduire à l'estimation de l'incertitude pour le Partisol et le DA80.

2.2.5 Influence du laboratoire d'analyse

La quantification des substances contenues dans les échantillons est influencée par les appareillages utilisés dans chacun des laboratoires d'analyse, tant lors du processus d'analyse en lui-même que lors du processus d'extraction.

Un même échantillon peut conduire à une quantification différente selon le laboratoire auquel il est confié.

Il est nécessaire d'estimer la variation de concentration occasionnée par cet « effet laboratoire ». Pour ce faire, deux séries d'échantillons similaires ont été réalisées durant 2 semaines en Grand-Est, 3 semaines en PACA. Chaque laboratoire a reçu une série d'échantillons prélevés simultanément. Ils ont été dopés des marqueurs d'extraction de chacun des laboratoires retenus, puis extraits, concentrés et analysés. Chaque série d'extraits concentrés a ensuite été expédiée au second laboratoire (sous colis froid, livraison sous 24h) pour contre-analyse.

Cette procédure a été mise en œuvre lors des 2 campagnes métrologiques in situ afin d'estimer l'influence croisée des laboratoires IANESCO et Micropolluants. Elle a mis en œuvre 2 préleveurs Partisol et 2 préleveurs DA80 fonctionnant dans la même configuration de piégeage (tête TSP, piégeage sur filtre/mousse+résine) et de manière synchronisée (démarrage et arrêt le même jour à la même heure). Les Partisol fonctionnaient à un débit de 1 m³/h, les DA80 à un débit de 15m³/h sur 24h et 48 h.

2.2.6 Faisabilité de l'analyse distincte des phases gazeuse et particulaire

L'évaluation de l'impact sanitaire de l'exposition des populations aux pesticides implique la compréhension du mode d'exposition préférentiel qui dépend du comportement des substances dans l'air. L'estimation du comportement des substances recherchées est réalisée via l'analyse distincte des différents supports de piégeage (filtre, mousse + résine) qui permet de connaître la répartition de chaque substance entre la phase particulaire et la phase gazeuse.

Elle a été réalisée sur les 2 types de préleveurs (DA80 et Partisol) durant 2 semaines lors de la campagne Grand-Est () et durant 4 semaines lors de la campagne PACA. Elle a impliqué 2 préleveurs Partisol et 2 préleveurs DA80, équipés de tête TSP, fonctionnant dans une configuration de piégeage identique (piégeage sur filtre/mousse+résine) et de manière synchronisée (démarrage et arrêt le même jour à la même heure). Les Partisol ont fonctionné à un débit de 1 m³/h, les DA80 à un débit de 15m³/h sur 24h et 48 h.

2.3 Résultats

L'exploitation des résultats des campagnes métrologiques in situ a conduit à des conclusions identiques pour les deux sites d'études (Atmo Grand Est et Air PACA). L'ensemble des résultats a été discuté lors d'une réunion de travail organisée par le LCSQA/INERIS avec l'Anses, les deux AASQA impliquées et Lig'Air (au titre de référent pesticides AASQA avec Atmo Grand-Est) et lors d'une réunion du comité de pilotage « pesticides », organisée par le BQA et l'INERIS, avec la présence des représentants AASQA des tétra-groupes, d'Air PACA, de l'Anses et du LCSQA, pour aboutir aux conclusions présentées ci-après.

2.3.1 Choix du préleveur

La comparaison de la moyenne des six prélèvements du DA80 (5x24h + 1x48h) avec la concentration hebdomadaire obtenue avec le Partisol a été effectuée pour les quelques substances présentant une quantification cohérente pour les différents préleveurs mis en œuvre.

La figure 5 présente les résultats de mesure du lindane avec les moyennes respectives de prélèvements hebdomadaires sur Partisol (en rouge), les moyennes des prélèvements hebdomadaires correspondants sur DA80 (en bleu), suivi des résultats individuels de chacun des préleveurs (DA80 en vert, Partisol en gris).

La figure 6 illustre les résultats de mesures de différentes substances sur DA80, avec la moyenne hebdomadaire du Partisol représentée par une ligne horizontale.

L'examen des résultats ne fait pas apparaître de différence importante en termes de détection et de quantification (Figures 5 et 6). De ce fait, et afin d'avoir la couverture temporelle la plus importante, le choix a donc été fait de recommander des prélèvements sur une durée hebdomadaire, à l'aide de préleveurs Partisol (2000, 2025, 2025i) associés à des cartouches de prélèvement monobloc en Teflon qui permettent de faciliter les manipulations lors de la mise en œuvre des prélèvements (gain en temps) et de limiter les risques de contamination.

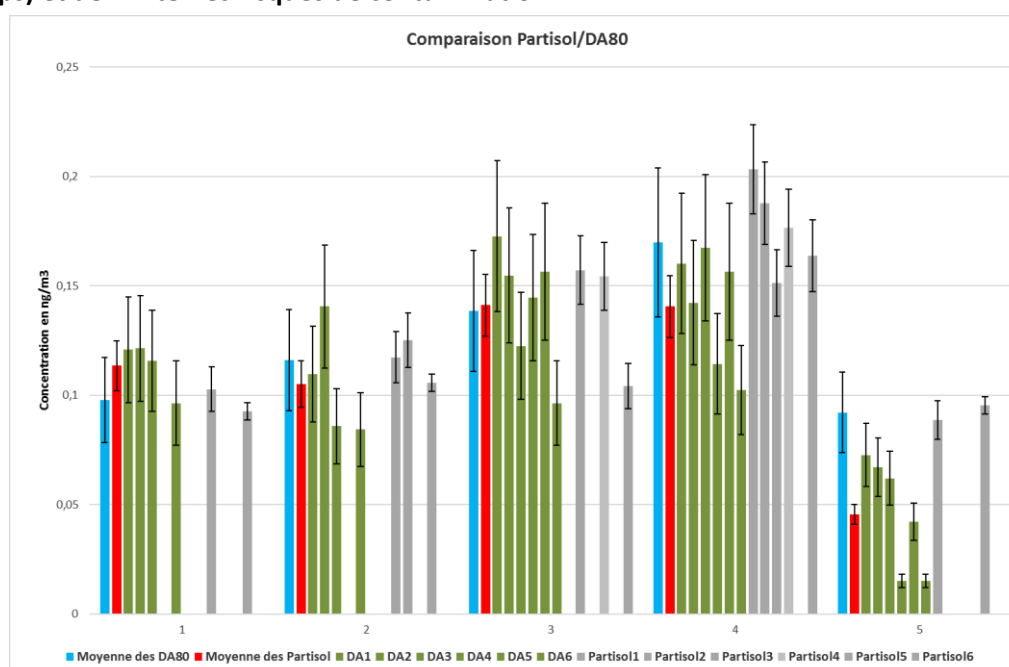


Figure 5 : Comparaison des résultats de mesures du lindane sur Partisol et DA80

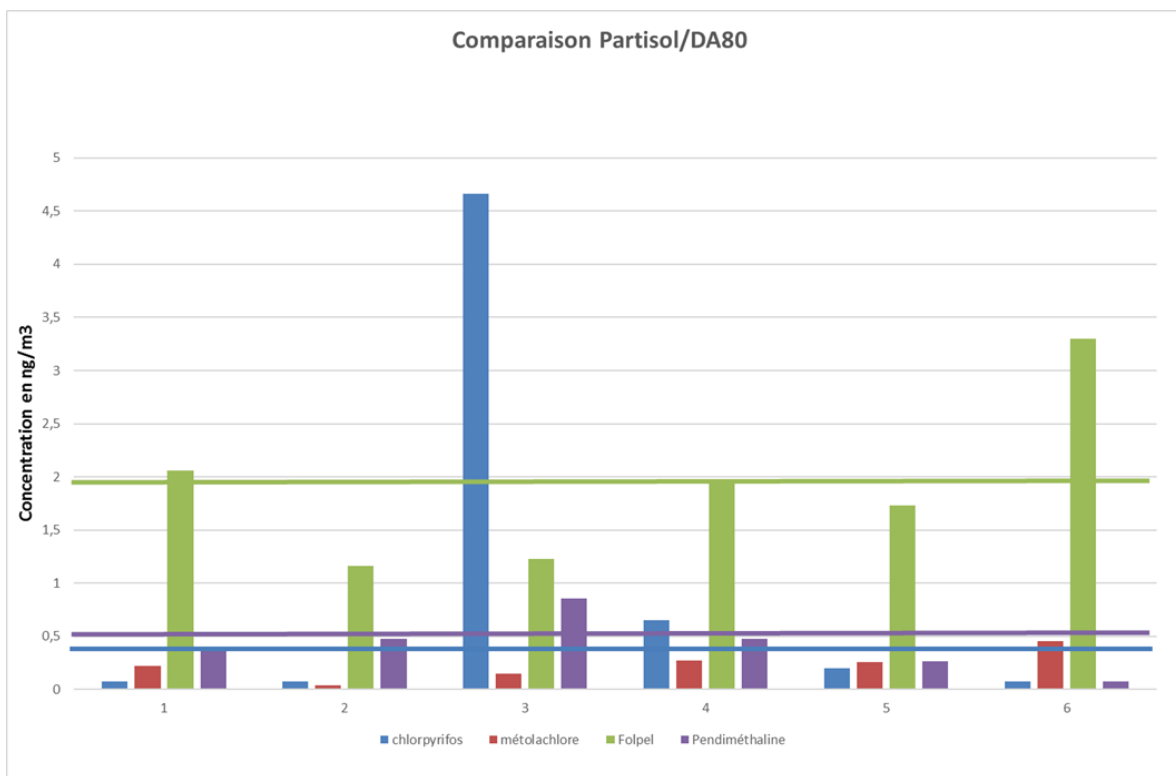


Figure 6 : Comparaison des résultats de mesures du chlorpyrifos, du s-métolachlore, du folpel et de la pendiméthaline sur Partisol et DA80

2.3.2 Choix de la coupure granulométrique

L'étude de l'influence de la coupure granulométrique a été effectuée par comparaison des concentrations obtenues avec une coupure TSP avec celles en PM₁₀ et PM_{2.5}.

L'influence a été jugée significative si les concentrations mesurées respectent l'ordre TSP > PM₁₀ > PM_{2.5}, en tenant compte de l'incertitude de mesure associée à chaque mesure.

Les figures 7 à 10 présentent les résultats obtenus respectivement pour le lindane, la pendiméthaline, le folpel et le chlorothalonil.

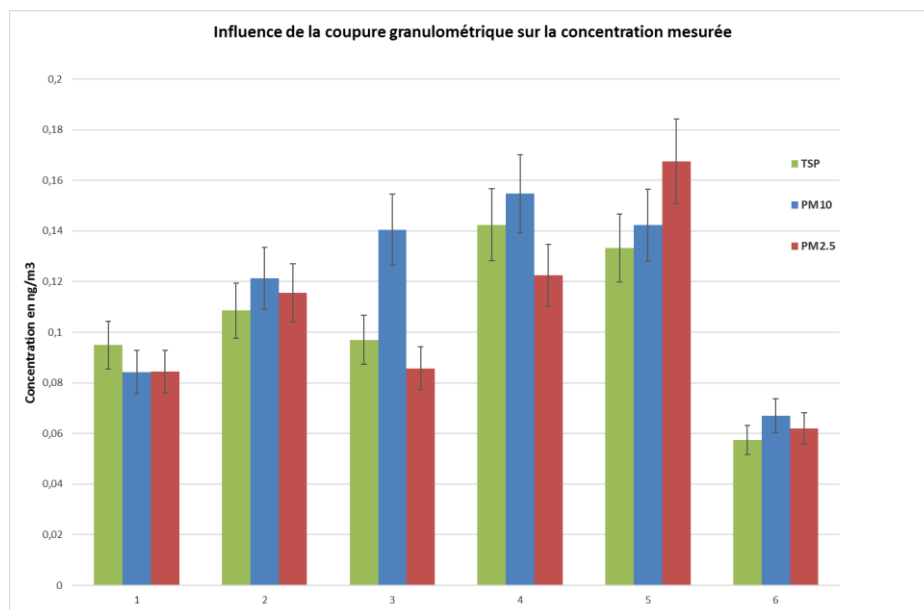


Figure 7 : Comparaison des résultats de mesures du lindane sur Partisol

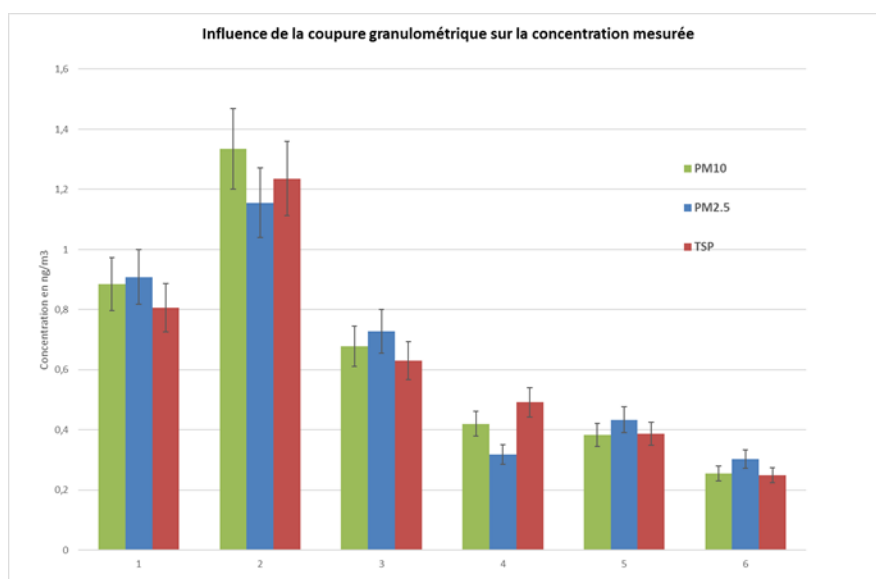


Figure 8 : Comparaison des résultats de mesures de la pendiméthaline sur Partisol

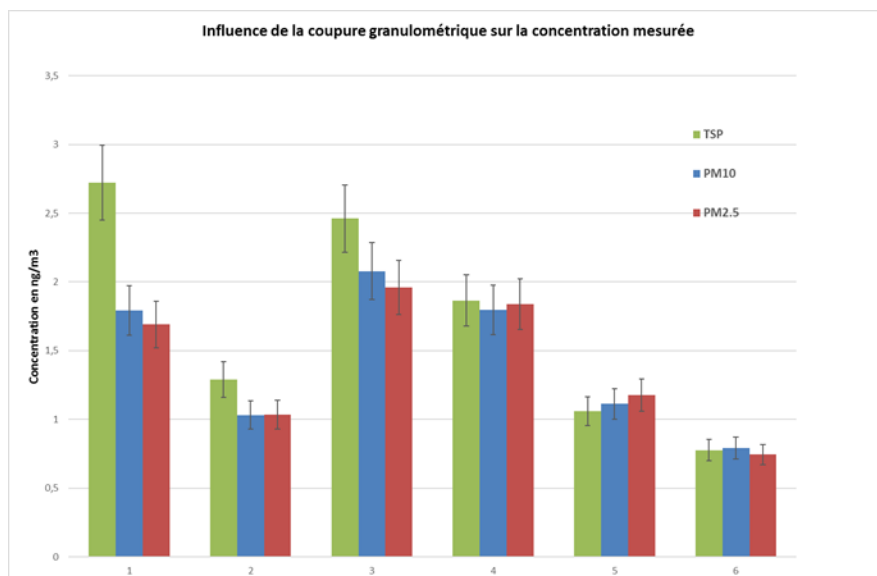


Figure 9 : Comparaison des résultats de mesures du folpel sur Partisol

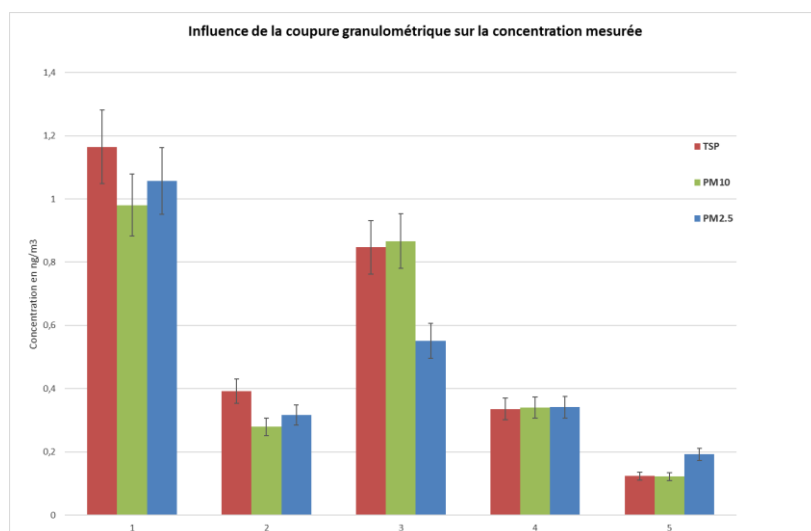


Figure 10: Comparaison des résultats de mesures du chlorothalonil sur Partisol

Les figures 11 à 13 présentent les résultats obtenus respectivement pour le s-métolachlore, la pendiméthaline, le folpel.

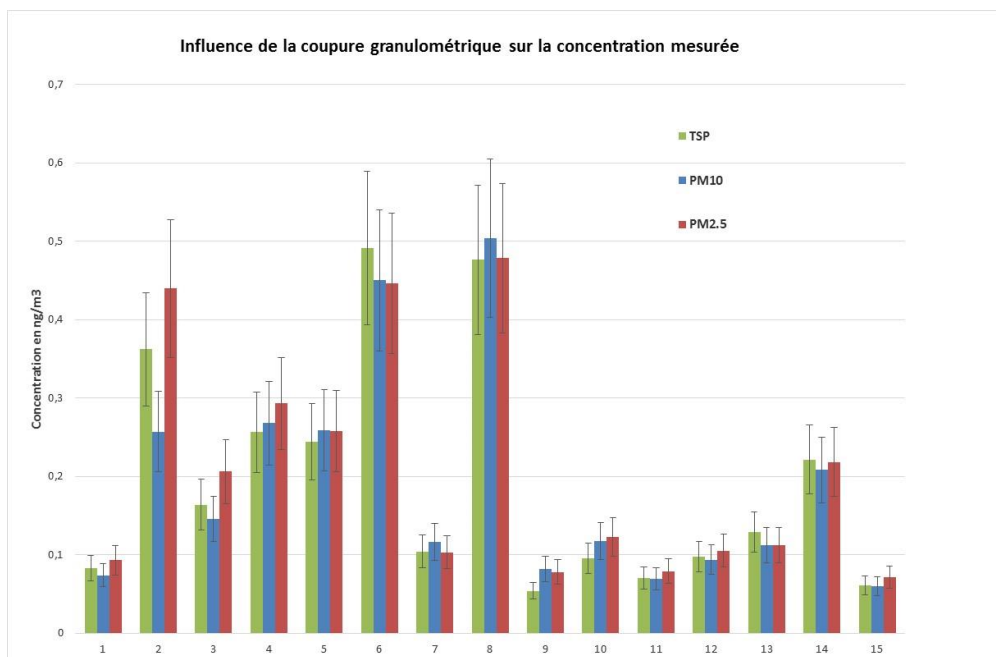


Figure 11 : Comparaison des résultats de mesures du s-métolachlore sur DA80

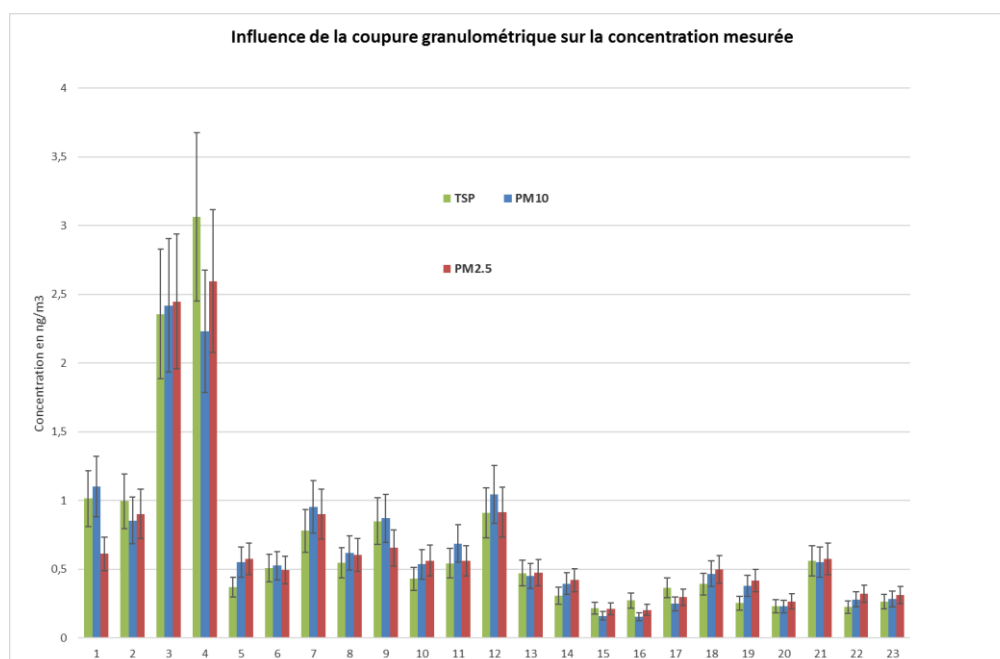


Figure 12 : Comparaison des résultats de mesures de la pendiméthaline sur DA80

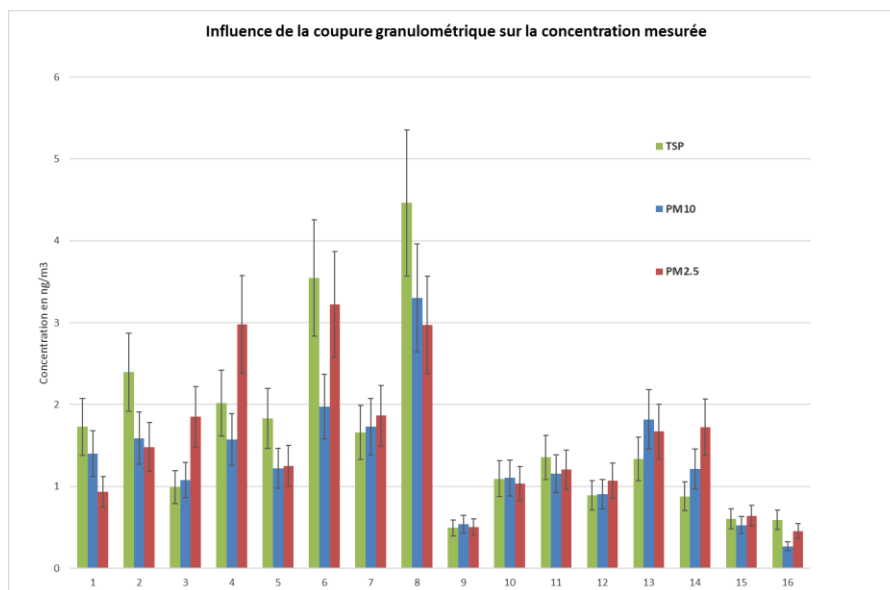


Figure 13 : Comparaison des résultats de mesures du folpel surDA80

Sur la base des figures présentées, la comparaison des concentrations mesurées en TSP, PM₁₀ et PM_{2,5} ne fait pas apparaître d'influence significative sur les résultats (pour rappel, les substances recherchées étaient majoritairement sous forme gazeuse dans l'air ambiant (estimation basée sur les constantes de Henry)). Toutefois, compte-tenu des pratiques en termes d'évaluation de risques sanitaires, et du fait que la liste des substances prioritaires définie par l'Anses comportera vraisemblablement des substances de faible volatilité (donc susceptibles d'être majoritairement présentes dans la phase particulaire), **la coupure PM10 a été retenue en vue d'une interprétation sanitaire.**

2.3.3 Choix de la configuration de piégeage

L'analyse de l'apport de la résine sur le piégeage des pesticides ne repose que sur peu d'échantillons pour le Partisol. La figure 14 illustre néanmoins les résultats obtenus pour ce préleveur et quelques substances quantifiées simultanément sur les deux configurations de piégeage. L'apport de la résine n'apparaît pas significatif hormis pour le lindane et la diphénylamine, et montre un piégeage moins efficace pour la spiroxamine.

Afin de disposer d'éléments de jugement plus nombreux, la comparaison a été étendue aux résultats du DA80. Les figures 15 et 16, présentées à titre d'exemple, illustrent les résultats obtenus pour ce préleveur et confirment la tendance constatée sur le Partisol.

L'étude de l'apport de la résine XAD2 combinée à la mousse en situation de terrain montre l'absence de différence significative sur les substances d'intérêt majeur. Compte-tenu du risque de complication dans la gestion de la préparation des échantillons au laboratoire avec l'introduction de la résine, la configuration de piégeage retenue est filtre (quartz, diamètre 47mm) et mousse PUF.

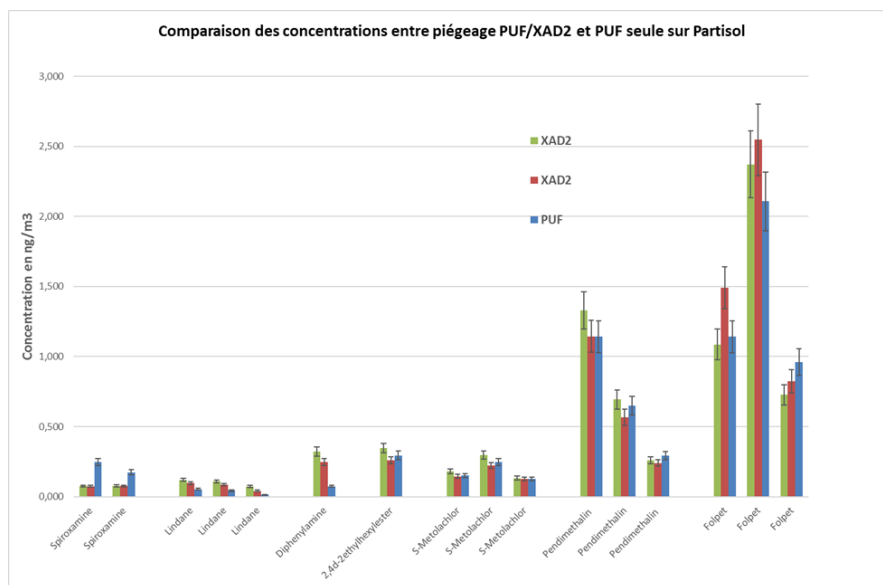


Figure 14 : Comparaison des résultats de mesures sur Partisol, avec et sans résine XAD-2

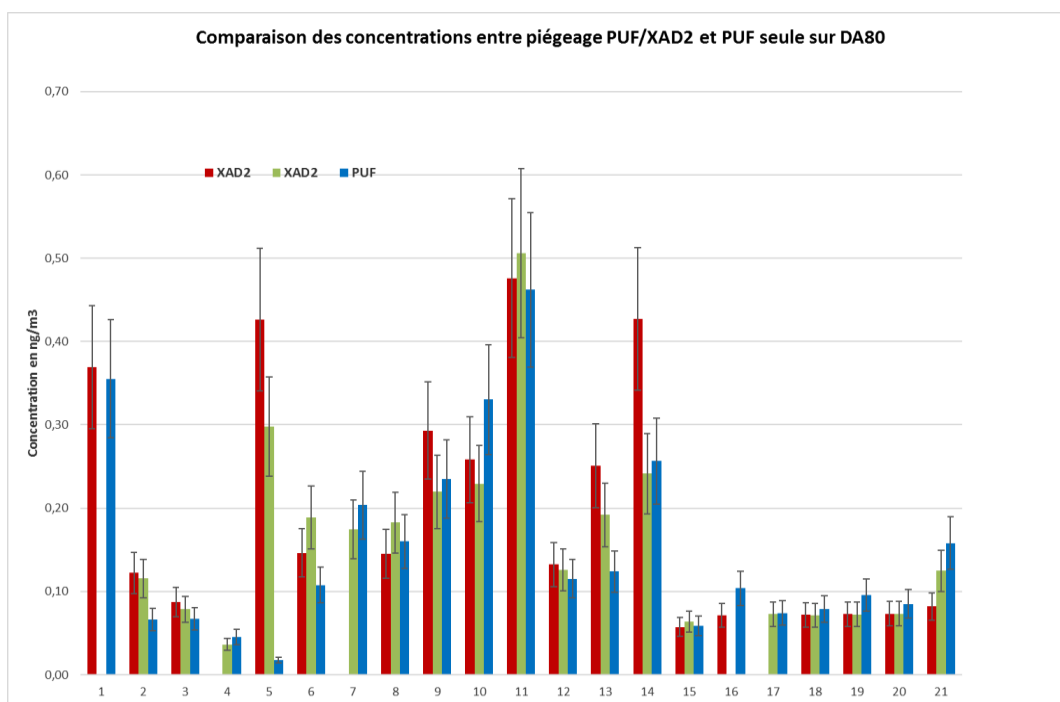


Figure 15 : Comparaison des résultats de mesures du s-métolachlore sur DA80, avec et sans résine XAD-2

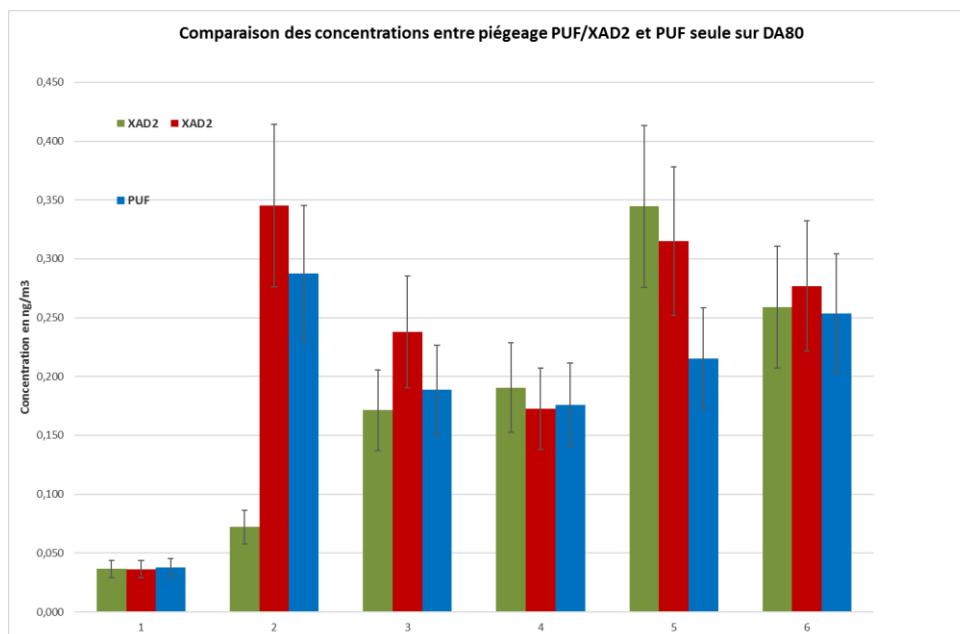


Figure 16 : Comparaison des résultats de mesures du 2,4-D sur DA80, avec et sans résine XAD-2

2.3.4 Incertitude globale de mesure

L'estimation de l'incertitude de mesure est basée sur le calcul des variations de concentration entre prélèvements réalisés en parallèle et de configuration rigoureusement identique (coupure granulométrique et configuration de piégeage), avec dans un premier temps l'examen des résultats de mesures en doublon, en triplet et en quadruplet disponibles selon les tests réalisés chaque semaine. Le calcul des variations (écarts) a concerné les substances suivantes, parmi lesquelles apparaissent en rouge celles qui prédominent en fréquence de quantification dans les données de mesures disponibles :

S-Metolachlor

2,4d-2ethylhexylester

Chlorothalonil

Chlorpropham

Chlorpyrifos

Chlorpyrifos-methyl

Cyprodinil

Diphénylamine

Folpel

Iprodione

Lindane

Pendimethaline

Pyrimethanil

Quinoxifene

Tolylfluand

Clomazone

Cyazofamide

Dimetomorphe

Fenoxycarb

Spiroxamine

Tebuconazole

Au final, seuls les triplets et quadruplets de données ont été conservés pour l'estimation de l'incertitude.

Le calcul de l'écart-type relatif équivaut à l'incertitude selon la formule $t \cdot \sigma / \sqrt{n}$

(où t est le coefficient de Student, σ l'écart-type des données, et n le nombre de données)

pour chaque substance quantifiée et chaque type de préleveur. Cette incertitude expérimentale intègre tout le processus de prélèvement et toute la chaîne du traitement analytique d'un échantillon. Aucune différence significative, selon les substances considérées, n'a été observée. Routes présentent ponctuellement des écarts relatifs élevés (env. 50%). Il apparaît donc pertinent de déterminer une incertitude moyenne par type de préleveur, basée sur la moyenne de l'ensemble des substances quantifiées en triplet et en quadruplet.

L'écart type relatif moyen des résultats obtenus sur DA80 est de 21 % pour la campagne en PACA, et de 27 % pour la campagne en Grand-Est.

L'écart type relatif moyen des résultats obtenus sur Partisol est de 12 % pour la campagne en PACA, et de 14 % pour la campagne en Grand-Est.

Les incertitudes déterminées sont cohérentes pour les deux campagnes métrologiques. Les incertitudes déterminées en Grand-Est sont légèrement supérieures à celles obtenues en PACA car les calculs reposent sur un plus petit jeu de données, la campagne ayant été beaucoup plus courte.

L'estimation de l'incertitude moyenne globale (extraction/analyse + prélèvement) associée à la concentration mesurée, basée sur les écart-types relatifs de l'ensemble des substances, a été estimée à 10-15 % pour les prélèvements sur Partisol, et à 20-25 % pour les prélèvements sur DA80.

2.3.5 Effet laboratoire

Les figures 17 à 20 présentent les résultats d'analyse de quelques substances par les deux laboratoires IANESCO et Micropolluants chargés de traiter les échantillons des campagnes métrologiques.

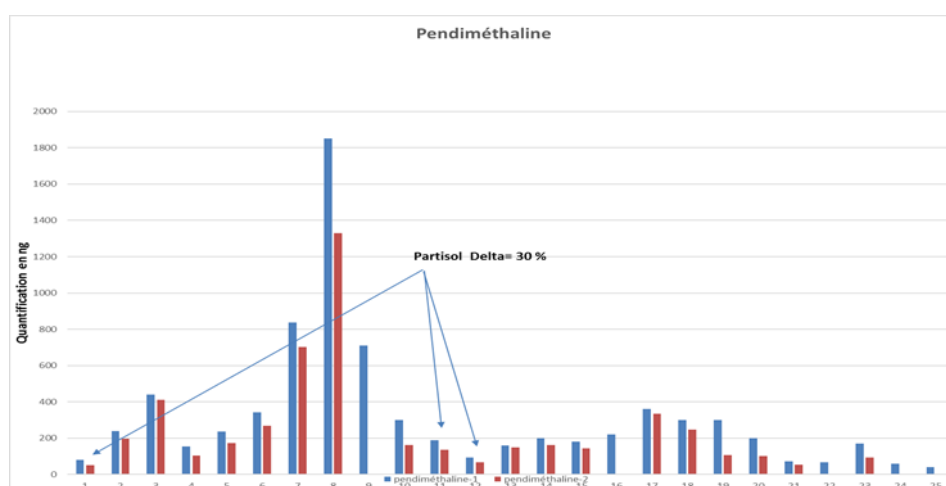


Figure 17 : Comparaison des résultats de quantification (ng/échantillon) de la pendiméthaline sur Partisol et DA80, par IANESCO et Micropolluants

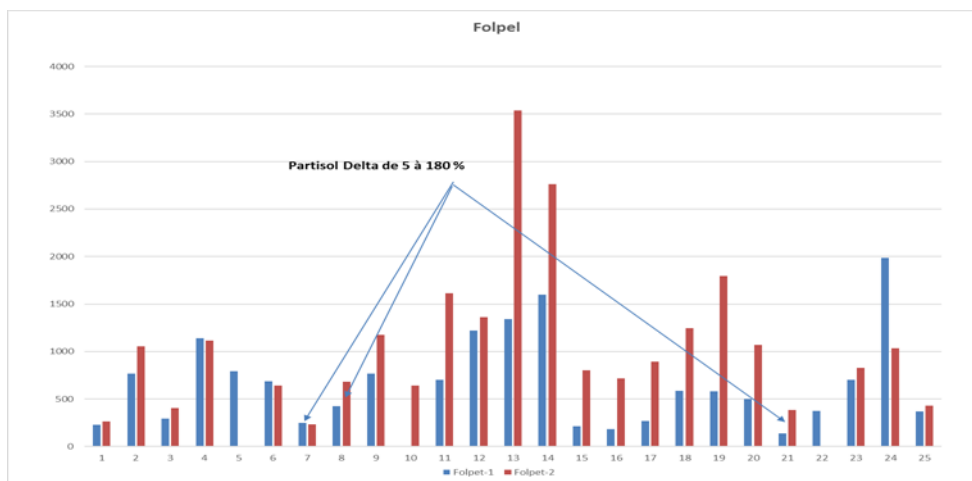


Figure 18 : Comparaison des résultats de quantification (ng/échantillon) du folpel sur Partisol et DA80, par IANESCO et Micropolluants

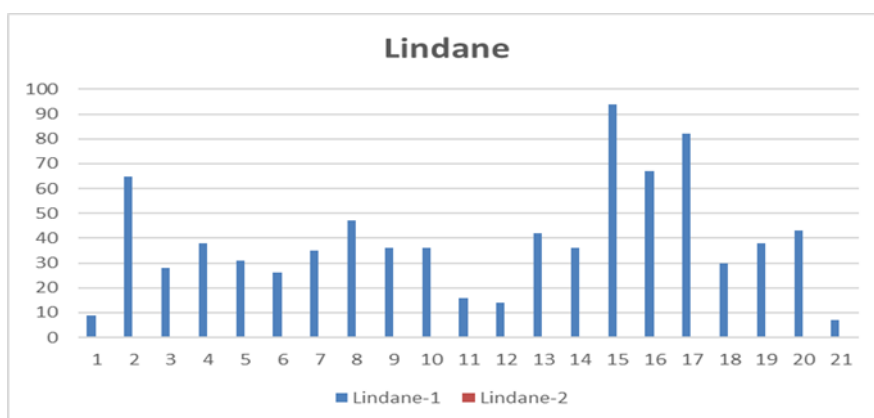


Figure 19 : Comparaison des résultats de quantification (ng/échantillon) du lindane sur Partisol et DA80, par IANESCO et Micropolluants

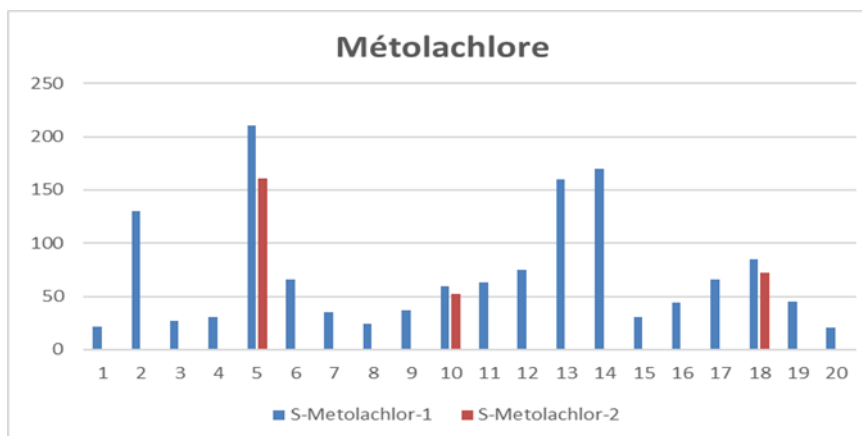


Figure 20 : Comparaison des résultats de quantification (ng/échantillon) du s-métolachlore sur Partisol et DA80, par IANESCO et Micropolluants

L'examen des résultats de l'analyse d'extraits identiques par deux laboratoires distincts, et reconnus dans le domaine des pesticides, révèle une distorsion apportée par le traitement analytique (technique d'extraction, marqueurs d'extraction, chaîne analytique, ...) caractérisée par des différences de détection de certaines substances et des écarts de quantification significatifs. Ce constat est nettement visible dans le cas du s-métolachlore et du lindane pour lesquels les différences de détection sont considérables. Afin de s'en affranchir, le choix a été fait de confier l'analyse des échantillons de la campagne exploratoire à un seul laboratoire.

2.3.6 Analyse distincte des phases gazeuse et particulaire

Les figures 21 à 26 présentent les résultats d'une analyse distincte des phases gazeuse et particulaire (somme gaz+particule) avec deux analyses globales (TSP) pour quelques substances représentatives et les deux types de préleveurs mis en œuvre. Les incertitudes de mesures déterminées au § 2.3.4 ont été précisées sur chaque donnée de mesure.

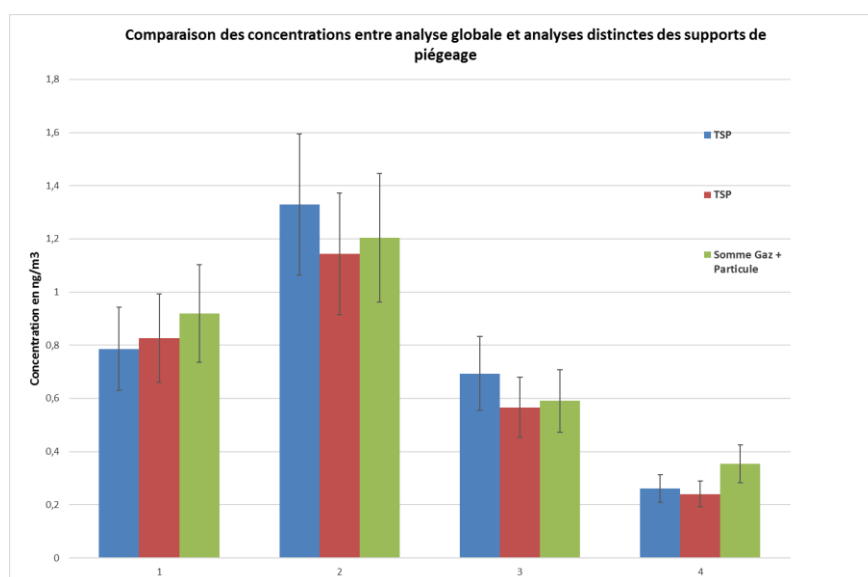


Figure 21 : Comparaison des résultats de mesure de la pendiméthaline sur Partisol

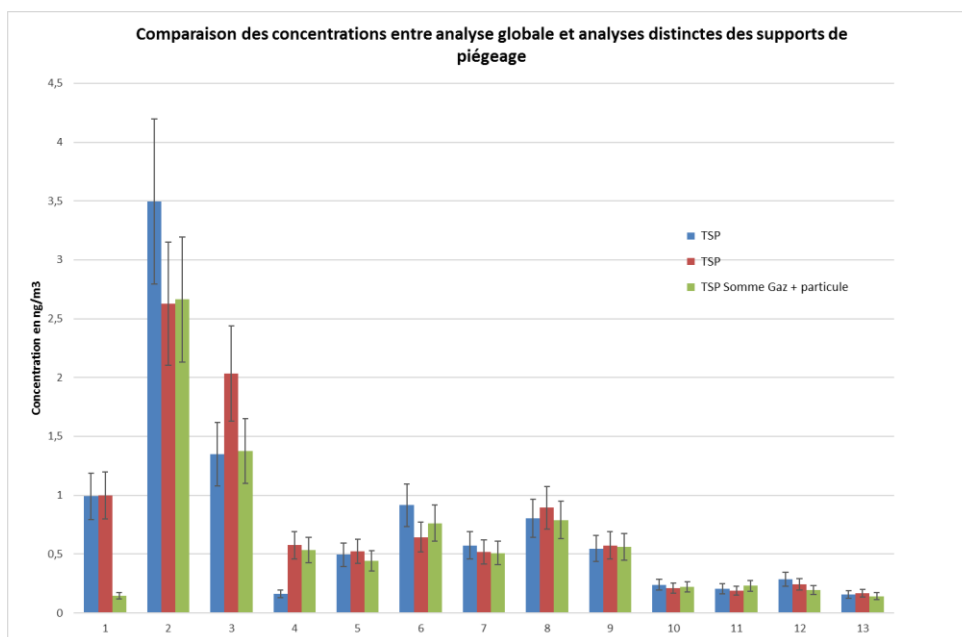


Figure 22 : Comparaison des résultats de mesure de la pendiméthaline sur DA80

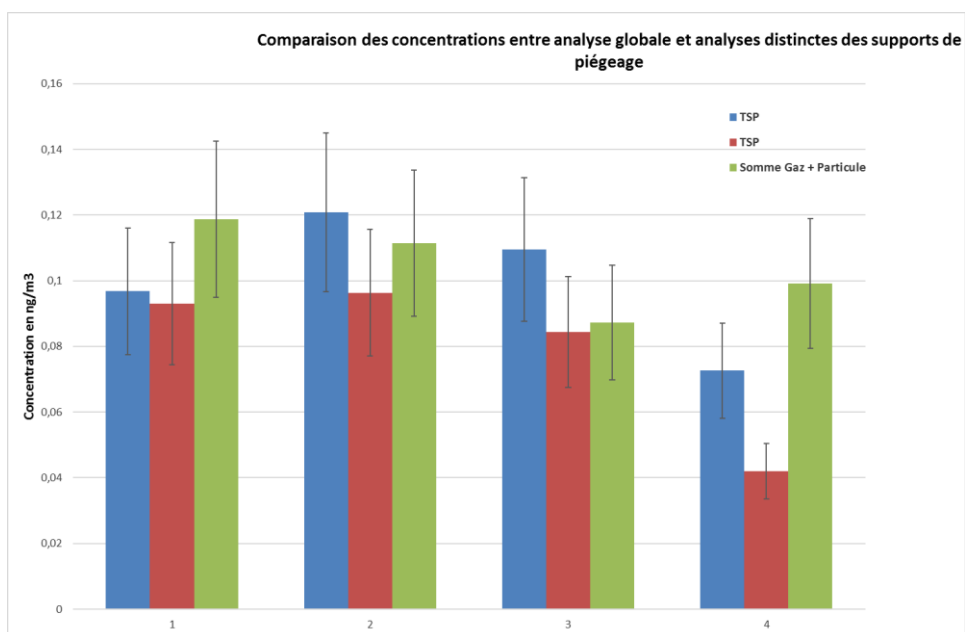


Figure 23 : Comparaison des résultats de mesure du lindane sur Partisol

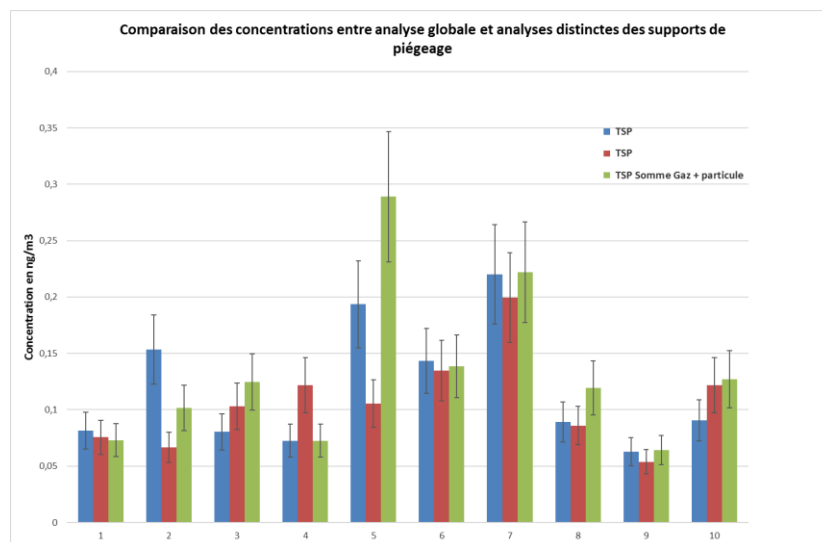


Figure 24 : Comparaison des résultats de mesure du lindane sur DA80

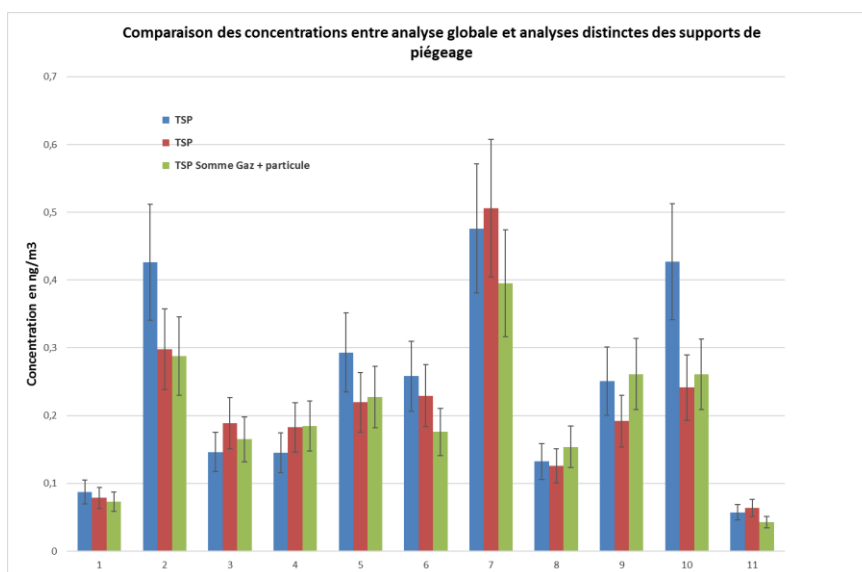


Figure 25 : Comparaison des résultats de mesure du s-métolachlore sur DA80

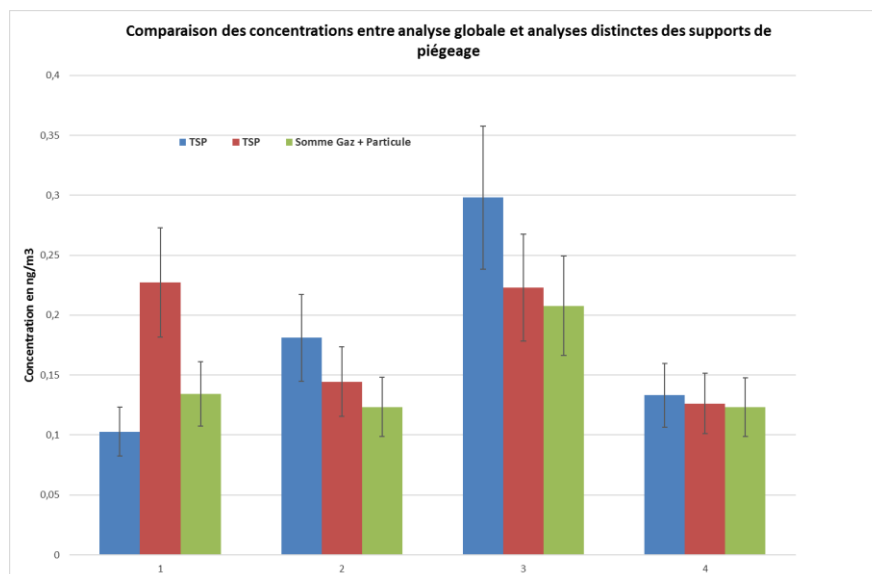


Figure 26 : Comparaison des résultats de mesure du s-métolachlore sur Partisol

L'analyse distincte des phases particulaire et gazeuse ne montre pas de différence notable avec l'analyse globale, notamment en termes de détection et de quantification de substances, et ce quel que soit le préleveur mis en œuvre. La faisabilité d'un traitement analytique distinct des phases peut donc être mise en œuvre dans le cadre de travaux visant à améliorer la compréhension du mode d'exposition préférentiel des substances dans l'air.

3. REPRESENTATIVITE SPATIALE

3.1 Recommandations de l'Anses

Les recommandations issues du rapport de l'Anses en termes de stratégie d'échantillonnage spatial sont de :

- considérer **plusieurs sites de prélèvements pour chacune des situations d'exposition** sur l'ensemble du territoire et de tenir compte de l'expérience et l'expertise locale ;
- réaliser des **mesures sur des sites de fond** pour chacune des situations d'exposition considérées ;
- définir les critères à prendre en compte pour distinguer : sites urbains/sites ruraux ; sites de « fond »/« sous influence », profil agricole (% culture), afin d'assurer une homogénéité de la classification des sites d'implantation sur le territoire pour la campagne exploratoire.

3.2 Définition de la stratégie d'échantillonnage spatial

3.2.1 Définition des critères de sélection des sites

Sur la base des recommandations de l'Anses et suite aux discussions lors de la réunion du comité de pilotage de décembre 2017, des critères ont été définis afin d'assurer une représentativité spatiale des sites par rapport aux 10 situations d'exposition définies par l'Anses reposant sur 5 profils agricoles (grande culture, arboriculture, viticulture, maraîchage et élevage) et 2 typologies (site urbain / site rural).

SOUHAIT DE REPARTITION NATIONALE DES SITES EN FONCTION DES SITUATIONS D'EXPOSITION :

Concernant la répartition des sites en fonction de ces 10 situations d'exposition, il a été considéré qu'il convenait :

- d'avoir un équilibre entre les sites ruraux et les sites urbains/périurbains en raison de la diversité des situations en termes de concentrations attendues, a priori plus importante pour les sites ruraux que pour les sites urbains/péri-urbains mais ces derniers permettant de couvrir des situations d'exposition concernant un plus grand nombre d'individus ;
- d'avoir *a minima* plusieurs sites de mesures par situations d'exposition tout en répartissant de répartir le nombre de point de mesures par types de cultures en fonction d'une part de la SAU (surface agricole utile) au niveau du territoire national et d'autre part de la diversité des pratiques agricoles.

Sur la base de ces éléments, il a été proposé de viser la répartition nationale suivante (tableau 1) pour la métropole (avec un nombre de sites total compris entre 40 et 45 en fonction des choix faits pour les DROM).

Tableau 1 : Répartition nationale des sites souhaitée par l'Anses selon leur profil agricole et leur typologie

Profil agricole	% SAU / profil agricole au national	Urbain/Périurbain	Rural	Total
Grandes Cultures	51,3	7	7	14
Viticulture	2,9	5	5	10
Arboriculture	0,7	4	4	8
Maraîchage	0,8	3	3	6
Elevage	(non calculé)	2	2	4
Total	-	21	21	42

Pour les DROM, il a été proposé de considérer uniquement les types de culture pertinents et de prévoir 1 voire 2 sites par territoire (si jugé pertinent).

CHOIX DES ZONES D'IMPLANTATION PAR SITUATION D'EXPOSITION :

Afin d'identifier les départements pertinents pour chaque profil agricole :

- les données de SAU par culture issues de l'Agreste (recensement agricole 2010) ont été considérées et notamment :
 - **le pourcentage (%) de la SAU du territoire consacrée à la culture par rapport à la SAU totale du territoire** : les départements pour lesquels le % de SAU dédié à la culture au niveau de ce territoire était plus important que le % de SAU dédié à la culture au niveau national ont été considérés comme pertinents ;

- **le pourcentage de la SAU de la culture du territoire par rapport à la SAU de la culture au niveau national** : les départements pour lesquels ce % était supérieur à la moyenne de la distribution pour l'ensemble des départements étaient considérés comme pertinents. Ceux supérieurs au percentile 90 (p90) de la distribution ou considérés comme pertinents sur l'ensemble des deux critères ont été considérés comme prioritaires.
- les données sur le nombre de têtes de bétail issues de l'Agreste (recensement agricole 2010) ont été considérées pour les aspects liés à l'élevage et notamment :
 - **le nombre total de têtes de bétail pour chaque territoire** : les départements pour lesquels le nombre de têtes pour le territoire était supérieur à la moyenne de la distribution pour l'ensemble des territoires ont été considérés comme pertinents et ceux supérieurs au p90 ont été considérés comme prioritaires ;
 - **le nombre de tête pour chaque famille bétail pour chaque territoire** : les départements pour lesquels le nombre de têtes pour le territoire était supérieur au p90 de la distribution pour l'ensemble des territoires ont été considérés comme pertinents. Si le nombre de têtes total était supérieur à la moyenne de la distribution et que le nombre de tête pour une famille était supérieur au p90, le département a été considéré comme prioritaire.

Afin d'identifier, pour un territoire donné, s'il était plus pertinent de considérer des **sites urbains ou ruraux**, les éléments suivants ont été étudiés :

- le pourcentage de communes urbaines pour chaque territoire (données issues de l'INSEE) par rapport au nombre total de communes sur le territoire : les départements pour lesquels ce % était supérieur à celui observé au niveau national ont été considérés comme pertinents ;
- le pourcentage d'habitants vivant dans des communes urbaines pour chaque territoire par rapport au nombre total d'habitants de la commune : les départements pour lesquels ce % était supérieur à celui observé au niveau national ont été considérés comme pertinents.

3.3 Paramètres de recensement pour la sélection des sites

Afin de déterminer une répartition spatiale des sites de façon harmonisée et en cohérence avec les recommandations de l'Anses et les critères de répartition ci-dessus, il a été acté que le descriptif des sites devait se faire selon les champs suivants, à savoir :

- pourcentage de type de culture dans un rayon de 5 km pour déterminer le profil agricole de façon harmonisé ;
- nombre d'habitants dans un rayon de 5 km pour vérifier la variabilité en termes de typologies de densité de population ;
- distance (m) à la 1ère parcelle pour s'assurer de la classification en fond de façon harmonisée ;
- nombre d'habitants par commune pour acter la typo urbaine ou rurale au sens INSEE ;
- implantation du site basée sur celle proposée pour les polluants réglementés, selon les recommandations LCSQA relatives à l'implantation des stations (implantation « rurale régionale » et « rurale proche urbain » admises).

4. COUVERTURE TEMPORELLE

4.1 Recommandations de l'Anses

Concernant la stratégie d'échantillonnage temporel, l'Anses recommande dans son rapport de réaliser les **prélèvements toute l'année** avec la possibilité de modifier la fréquence de prélèvement en fonction des périodes.

4.2 Définition de la stratégie d'échantillonnage temporel

Sur la base des recommandations de l'Anses, la réunion du comité de pilotage de décembre 2017 a permis de définir les séquences de prélèvement à suivre pour une partie des profils agricoles de la métropole sur la base des données de la base PhytAtmo des AASQA, recensant l'ensemble des concentrations mesurées sur leurs différents sites d'études depuis plusieurs années.

Sur la base des graphiques de cumul hebdomadaire moyen des concentrations (ng/m^3) toutes substances confondues (Annexe 3), et en cohérence avec les périodes de traitement connues, la couverture temporelle à assurer pour les zones de grandes cultures, de viticulture et d'arboriculture (malgré le plus faible nombre de données disponibles) pour la métropole, a été définie.

Pour les productions agricoles dont les périodes de traitement étaient peu ou pas connues et/ou avec peu d'historique, notamment en termes de nombre de mesure, comme pour l'élevage et le maraîchage, un choix a priori a été réalisé (fréquence de prélèvements réguliers sur toute l'année). De même pour les DROM, en l'absence de connaissance précises sur les périodes d'application de pesticides, un planning de fréquence a priori a été établi. A noter que pour la Martinique, suite à des échanges avec la chambre d'agriculture, un renforcement des prélèvements entre juin et novembre a été défini.

Le tableau 3 précise la stratégie d'échantillonnage temporel sur 12 mois pour la campagne exploratoire selon les différents profils agricoles des sites.

Tableau 2 : Stratégie d'échantillonnage temporel pour la campagne exploratoire selon les différents profils agricoles des sites

	1 = toutes les semaines							
	1/2 = 1 semaine sur 2							
	1/3 = 1 semaines sur 3							
	METROPOLE						Martinique	autres DROM
	VITI	GRDE CULTURE	ARBO	MARAICHAGE	ELEVAGE		Tous sites confondus	Tous sites confondus
juin	1	1	1	1/3	1/mois		1/2	1/3
juillet	1	1/2	1	1/3	1/mois		1/2	1/3
août	1	1/2	1	1/3	1/mois		1/2	1/3
septembre	1/2	1/2	1/3	1/3	1/mois		1/2	1/3
octobre	1/mois	1	1/3	1/3	1/mois		1/2	1/3
novembre	1/mois	1	1/3	1/3	1/mois		1/2	1/3
décembre	1/mois	1/2	1/mois	1/3	1/mois		1/mois	1/3
janvier	1/mois	1/mois	1/mois	1/3	1/mois		1/mois	1/3
février	1/mois	1/mois	1/mois	1/3	1/mois		1/mois	1/3
mars	1/2	1/2	1	1/3	1/mois		1/mois	1/3
avril	1/2	1	1	1/3	1/mois		1/mois	1/3
mai	1	1	1	1/3	1/mois		1/mois	1/3
juin	1	1	1	1/3	1/mois		1/mois	1/3
Total/an	29	34	34	18	12		18	18

5. METADONNEES ASSOCIEES AUX MESURES

5.1 Recommandations de l'Anses

Le rapport de l'Anses recommande de collecter les métadonnées suivantes pour chacun des prélèvements réalisés afin de permettre une bonne interprétation des résultats obtenus :

- nom, code et géo-référencement de la station ou du site de prélèvement ;
- date et heure (Début et fin de prélèvement) ;
- type de site selon la classification proposée (environnement d'implantation et type d'influence dominante) ;
- topographie et conditions de dispersion en précisant les conditions météorologiques et les sources d'informations ;
- photographies (suivant les différents points cardinaux) des sites de prélèvement permettant d'obtenir des informations sur l'environnement du site.

Au-delà de ces métadonnées à collecter pour chacune des mesures réalisées, l'Anses estime que des informations issues de base de données sur les usages et utilisations pourraient être d'intérêt pour interpréter les résultats obtenus au regard des pratiques culturelles notamment.

5.2 Définition des métadonnées à collecter

Afin de disposer de l'ensemble des informations nécessaires à la validation et à l'interprétation des résultats, les métadonnées suivantes ont été listées pour être renseignées en compléments des données de concentration. Elles concernent la caractérisation du prélèvement et du traitement analytique ainsi que les informations complémentaires visant à caractériser précisément les sites d'implantation, et les données environnementales locales (données météorologiques). Cette liste de métadonnées se base sur celles déjà définies dans les normes existantes ainsi que sur l'expertise des AASQA et du LCSQA pour la mesure des pesticides. Ces données, comme l'ensemble des concentrations mesurées viendront alimenter la base de données des AASQA (Phytatmo), puis seront transférées après contrôle dans la base nationale des données sur la qualité de l'air « GEOD'AIR ».

5.2.1 Métadonnées du prélèvement et de l'analyse

- Type de préleveur
- Coupure granulométrique
- Type de support de piégeage
- Date/heure de début et fin de prélèvement
- Volume prélevé
- Commentaire libre, propre à l'échantillon sur les paramètres ambiants marquants
- Date d'expédition au laboratoire
- Nom du laboratoire d'analyse
- Date de réception au laboratoire
- Température à réception
- Date d'extraction
- Date d'analyse

- Commentaire libre, propre à l'échantillon sur les paramètres analytiques
- Technique d'analyse
- Technique d'extraction
- Rendement d'extraction et coefficient de variation relatif
- Incertitude analytique
- Limite de détection, limite de quantification

5.2.2 Métadonnées du site d'implantation

- Photographie aérienne ou photos vers les points cardinaux
- Position géographique (longitude, latitude)
- Informations générales du site reprise de PhytAtmo (profil agricole, distances à la source, codes CORINE Land Cover, pourcentage de cultures dominantes et secondaires sur un rayon de 5 km et 1 km, population dans un rayon de 5km et 1 km, population de la commune, ...)
- Coordonnées x,y en Lambert 93
- Code site Géod'air
- Commentaire libre utile à la description du site
- Nom complet du site
- Identifiant court du site
- Code station, typologie (urbain, péri-urbain, ...)
- Code insee commune, département, région
- Nom de commune
- Code ou nom AASQA

5.2.3 Métadonnées météorologiques

5.2.3.1 Métadonnées pour chaque prélèvement

- Température locale (horaire ou tri-horaire) : médiane, Min/Max sur la période de prélèvement
- Vitesse du vent (horaire ou tri-horaire) : médiane, Min/Max sur la période de prélèvement
- Pluviométrie : cumul des précipitations sur la période de prélèvement
- Ensoleillement : cumul sur la période de prélèvement

5.2.3.2 Métadonnées du site de la station météorologique

- Code de la station météorologique,
- Nom de la station,
- Station Météo France, ASQAA ou autres (liste déroulante)
- Latitude, longitude la station
- Code de référence de la station utilisé par Météo France, l'AASQA ou autre gestionnaire
- Tout autre élément jugé utile pour décrire la station météorologique de référence

6. CONCLUSIONS

Les résultats des campagnes métrologiques in situ ainsi que les réunions de travail du GT pesticides et du Comité de Pilotage ont permis de définir un protocole harmonisé selon 3 grands axes :

1. les prescriptions métrologiques du prélèvement des échantillons jusqu'à leur analyse

Des campagnes métrologiques in situ ont été réalisées en collaboration avec deux associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA), Atmo Grand Est et Air PACA et les laboratoires d'analyse IANESCO et Micropolluants. Aucune différence importante en termes de détection et de quantification n'étant relevée entre les données de prélèvement sur Partisol et sur DA80, les prélèvements seront réalisés sur une durée hebdomadaire, à l'aide de préleveurs Partisol associés à des cartouches de prélèvement monobloc en Teflon qui permettent de faciliter les manipulations lors de la mise en œuvre des prélèvements (gain en temps) et de limiter les risques de contamination.

La comparaison des concentrations mesurées en TSP, PM₁₀ et PM_{2,5} ne fait pas apparaître d'influence significative sur les résultats. Toutefois, compte-tenu des pratiques en termes d'évaluation de risques sanitaires, la coupure PM10 a été retenue en vue d'une interprétation sanitaire.

La vérification de l'apport de la résine XAD2 combinée à la mousse en situation de terrain montre l'absence de différence significative sur les substances d'intérêt majeur. Compte-tenu du risque de complication dans la gestion de la préparation des échantillons au laboratoire avec l'introduction de la résine, la configuration de piégeage retenue est filtre (quartz, diamètre 47mm) et mousse PUF.

L'estimation de l'incertitude moyenne globale (extraction/analyse + prélèvement) associée à la concentration mesurée, basée sur les écart-types relatifs de l'ensemble des substances, a été estimée à 10-15 % pour les prélèvements sur Partisol, et à 20-25 % pour les prélèvements sur DA80.

Les analyses d'extraits identiques par deux laboratoires distincts révèle une distorsion apportée par le traitement analytique (technique d'extraction, marqueurs d'extraction, chaîne analytique,...) caractérisée par des différences de détection de certaines substances et des écarts de quantification significatifs. Afin de s'en affranchir, le choix a été fait de confier l'analyse des échantillons de la campagne exploratoire à un seul laboratoire.

L'analyse distincte des phases particulaire et gazeuse ne montrant pas de différence notable avec l'analyse globale, la faisabilité d'un traitement analytique distinct des phases est validée.

2. la définition de la stratégie d'échantillonnage spatio-temporelle

Des critères ont été définis afin d'assurer une représentativité spatiale des sites par rapport aux profils agricoles (grande culture, arboriculture, viticulture, maraîchage et élevage) et à leur typologie (site urbain / site rural), soit 10 situations d'exposition différentes. Concernant la répartition des sites en fonction de ces 10 situations d'exposition, il a été considéré qu'il convenait d'avoir un équilibre entre les sites ruraux et les sites urbains/périurbains, et a minima plusieurs sites de mesures par situations d'exposition tout en répartissant le nombre de point de mesures par types de cultures en fonction d'une part de la SAU (surface agricole utile) au niveau du territoire national et d'autre part de la diversité des pratiques agricoles.

Sur la base de ces éléments, il a été proposé de viser la répartition nationale des sites pour la métropole sur un nombre de sites total compris entre 40 et 45, et 1 voire 2 sites par territoire pour les DROM en considérant uniquement les types de culture pertinents.

La stratégie d'échantillonnage temporel couvre un échantillonnage sur 12 mois avec une fréquence d'échantillonnage variant de 1/mois à 1/semaine en fonction des traitements et du profil agricole du site considéré.

3. la liste des métadonnées à renseigner

Les métadonnées ont été identifiées et sont à renseigner :

- lors de la caractérisation des prélèvements, de l'analyse, et des données météorologiques,
- lors de l'identification des sites de mesures,
- lors de l'identification des sites météorologiques,

afin de faire ressortir les informations nécessaires à une bancarisation et une exploitation approfondie des données.

Ces données, comme l'ensemble des concentrations mesurées, viendront alimenter la base de données des AASQA (Phytatmo), puis seront transférées après contrôle dans la base nationale des données sur la qualité de l'air « GEOD'AIR ».

7. LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Substances étudiées lors des tests métrologiques *in situ*

Annexe 2 : Plan de la campagne métrologique *in situ*

Annexe 3 : Données PhytAtmo utiles à la définition de la stratégie d'échantillonnage temporel

ANNEXE 1

Substances étudiées lors des tests métrologiques *in situ*

Une liste de 55 substances, commune aux deux sites a été constituée. Elle est composée de 33 substances jugées « hautement prioritaires » et « prioritaires » par l'Anses (23 1A + 10 1B), auxquelles s'ajoutent des substances issues de la liste socle du groupe Ecophyto « Indicateurs-Air » et de quelques substances d'intérêt régional.

2,4 D	DIPHENYLAMINE	ORYZALIN
BOSCALID	EPOXYCONAZOLE	OXADIAZON
CARBARYL	ETHOFUMESATE	PENDIMETHALINE
CHLOROTHALONIL	FENHEXAMIDE	PERMETHRINE
CHLORPROPHAME	FENOXYCARBE	PIPERONYL BUTOXYDE
CHLORPYRIFOS - ETHYL	FENPROPIDINE	PROCYMIDONE
CHLORPYRIFOS-METHYL	FENPROPIMORPHE	PROPYZAMIDE
CHLORTOLURON	FIPRONIL	PROSULFOCARBE
CLOMAZONE	FLORASULAM	PYRIMETHANIL
CYAZOFAMIDE	FLUAZINAM	QUINOXYFENE
CYMOXANIL	FOLPEL	S-METOLACHLORE
CYPERMETHRINE	IPRODIONE	SPIROXAMINE
CYPRODINIL	KRESOXIM-METHYL	TEBUCONAZOLE
DELTAMETHRINE	LENACILE	TETRACONAZOLE
DICHLORPROP-P	LINDANE	TOLYLFLUANIDE
DIFENOCONAZOLE	MANDIPROPAMIDE	TRIALATE
DIFLUFENICANIL	METAMITRONE	TRIFLOXYSTROBINE
DIMETHENAMIDE	METAZACHLORE	
DIMETHOMORPHE	NAPROPAMIDE	

ANNEXE 2

1. DATE ET DUREE DES CAMPAGNES METROLOGIQUES

Le positionnement des campagnes a été effectué au regard de l'historique de 4 ans de données des sites sélectionnés.

Pour Atmo Grand-Est, la campagne se déroulera du 18 avril au 16 mai, ce qui correspond à 4 semaines consécutives. La sous-traitance analytique sera effectuée par Micropolluants.

Pour Air PACA, la campagne se déroulera sur 6 semaines consécutives, du 23 mai au 4 juillet. La sous-traitance analytique sera effectuée par IANESCO.

Durant ces campagnes, une série de tests métrologiques seront effectués afin d'apporter les réponses nécessaires à la définition d'un protocole de prélèvement national.

Le tableau 1 présente le planning de chaque campagne en précisant les différentes phases d'essai.

Les tableaux 2 et 3 présentent jour par jour, respectivement pour Atmo Grand-Est et Air PACA, les paramètres de prélèvement et les configurations de piégeage de chacun des 12 préleveurs déployés sur site. Ils comportent des codes couleurs précisant le type de traitement attendu.

2. TESTS METROLOGIQUES

Lors des tests métrologiques, 2 types de préleveurs seront mis en œuvre. Afin de pouvoir comparer ces 2 modes de prélèvements, la couverture temporelle doit être identique. Pour ce faire, le préleveur DA80 fonctionnera sur la base de 5 prélèvement journaliers consécutifs et d'un prélèvement de 48 h pour atteindre une durée totale de prélèvement de 168h, équivalente à un prélèvement hebdomadaire sur Partisol.

2.1 Blancs de terrain

Un blanc de terrain sera effectué en début de campagne sur 1 filtre, une nacelle Mousse+Résine de DA80, une cartouche Partisol.

Le blanc de stockage intègre les locaux de stockage de l'AASQA, les glacières utilisées pour le transport des échantillons jusqu'au site de prélèvement, et la mise en place/retrait de l'échantillon dans le préleveur.

Lors de l'arrivée sur le terrain, désemballer la cartouche ou le porte-filtre, placer dans l'appareil de prélèvement sans aspiration, retirer la cartouche ou le porte-filtre, réemballer. Ramener et stocker dans les mêmes conditions que les échantillons. Le blanc terrain est ultérieurement joint aux prélèvements réels lors du retour vers le laboratoire. Les blancs de terrain ne sont pas soustraits et servent uniquement à valider les résultats. Pour une substance donnée, sa concentration dans le blanc sera considérée significative si elle dépasse la LQ et représente plus du tiers (33 %) de la valeur moyenne des échantillons réalisés entre la date du blanc et la date de réception des premiers résultats d'analyse. Les résultats d'analyse de cette substance seront alors invalidés pour cette période.

Si négatif plus besoin d'en faire d'autres.

Si positif, il convient de rechercher la source de contamination sur le lieu de stockage AASQA, le mode de transport des échantillons vierges, ou au laboratoire. Refaire un blanc jusqu'à élimination de la source. Un second blanc de terrain attestera de la résolution des problèmes de contamination.

2.2 Comparaison bas débit/ haut débit

Les pratiques de surveillance mises en place par les AASQA se divisent en 2 groupes :

- Un premier qui fait reposer la surveillance sur des prélèvements hebdomadaires continus durant les semaines de traitement. Les prélèvements sont effectués à l'aide de préleveurs « Bas débit » et conduisent à des concentrations moyennes hebdomadaires.
- - un second qui lui préfère des prélèvements journaliers répartis sur les semaines de traitement. Les prélèvements sont effectués à l'aide de préleveurs « Haut débit » et conduisent à des concentrations journalières.

La comparaison de ces 2 pratiques de prélèvement permettra de conclure sur l'intérêt de l'un par rapport à l'autre en termes de limite de quantification, de détection de substances, d'efficacité de piégeage, et d'estimation des concentrations ambiantes.

Cette comparaison sera permanente tout au long des 2 campagnes. Elle nécessitera le déploiement d'un préleveur DA80 et d'un Partisol. Ces préleveurs seront configurés pour une efficacité de piégeage optimale, avec une phase gazeuse collectée sur mousse PUF + résine XAD2. Les 2 préleveurs seront équipés d'une tête TSP.

Le Partisol fonctionnera à un débit de 1 m³/h, le DA80 fonctionnera à un débit de 15m³/h sur 24h et sur 48 h.

Les résultats obtenus seront confrontés avec notamment pour l'ensemble des substances recherchées, la comparaison de la moyenne des 6 prélèvements hebdomadaires du DA80 avec la concentration hebdomadaire obtenue avec le Partisol.

2.3 Influence de la coupure granulométrique

L'évaluation de l'exposition des populations aux pesticides nécessite de distinguer les concentrations atmosphériques en fonction de la fraction granulométrique qui peut être TSP (particules totales), PM10 (particules inférieures à 10 µm) ou PM2.5 (particules inférieures à 2.5 µm).

Pour en estimer l'influence, le dispositif de prélèvement s'appuiera sur 2 préleveurs supplémentaires de chaque type (DA80 et Partisol), configurés pour un piégeage optimal de la phase gazeuse, avec collecte sur mousse PUF + résine XAD2. Les 2 préleveurs Partisol seront équipés de têtes PM10 et PM2.5. Les 2 préleveurs DA80 seront équipés de corps de têtes PM10 classiques dans lesquels seront placés des impacteurs spécifiques PM10 et PM2.5 à 15 m³/h.

Les Partisol fonctionneront à un débit de 1 m³/h, les DA80 fonctionneront à un débit de 15m³/h sur 24h et 48 h pendant toute la durée de la campagne.

La comparaison des données se fera entre les différents préleveurs et leurs coupures respectives. Les données de coupure TSP seront issues des essais décrits au § 3.2.

2.4 Estimation de l'incertitude de mesure expérimentale

Les concentrations mesurées doivent être associées à une incertitude de mesure. L'incertitude théorique peut être calculée en combinant celle du prélèvement (débit et temps) et celle de l'analyse.

Une approche expérimentale permet d'intégrer l'ensemble des paramètres d'influence et apporte une estimation plus réaliste.

L'incertitude expérimentale sera donc déterminée grâce à la mise en place de 4 préleveurs Partisol et 4 préleveurs DA80 fonctionnant dans la même configuration de piégeage (Tête TSP, piégeage sur filtre/mousse+résine) et de manière synchronisée (démarrage et arrêt le même jour à la même heure). Les Partisol fonctionneront à un débit de 1 m³/h, les DA80 fonctionneront à un débit de 15m³/h sur 24h et 48 h.

Ce dispositif sera maintenu durant 2 semaines consécutives. Il conduira à 2 estimations de l'incertitude pour le Partisol, et à 12 estimations pour le DA80 (10 pour un prélèvement journalier, et 2 pour un prélèvement de 48h).

2.5 Evaluation de l'impact du laboratoire d'analyse sur la quantification

La quantification des substances contenues dans les échantillons est influencée par les appareillages utilisés dans chacun des laboratoires d'analyse, tant lors du processus d'analyse en lui-même que lors du processus d'extraction.

Un même échantillon ne conduira pas à la même quantification selon le laboratoire auquel il est confié.

Il est nécessaire d'estimer la variation de concentration occasionnée par cet « effet laboratoire ». Pour ce faire, deux séries d'échantillons similaires seront réalisées durant 2 semaines en Grand-Est, 3 semaines en PACA. Chaque laboratoire recevra une série d'échantillons qui sera dopée des marqueurs d'extraction de chacun des laboratoires retenus. Il procèdera à l'extraction, la concentration et l'analyse selon son protocole. Chaque série d'extraits concentrés sera ensuite expédiée au second laboratoire (sous colis froid, livraison sous 24h) pour contre-analyse.

Cette procédure sera mise en œuvre lors des 2 campagnes afin d'estimer l'influence croisée des laboratoires IANESCO et Micropolluants. Elle nécessitera 2 préleveurs Partisol et 2 préleveurs DA80 fonctionnant dans la même configuration de piégeage (Tête TSP, piégeage sur filtre/mousse+résine) et de manière synchronisée (démarrage et arrêt le même jour à la même heure). Les Partisol fonctionneront à un débit de 1 m³/h, les DA80 fonctionneront à un débit de 15m³/h sur 24h et 48 h.

2.6 Validation de l'apport du piégeage sur résine XAD2

La configuration de prélèvement décrite dans la norme NF XP X 43 058 comprend un filtre et une mousse. Les travaux en laboratoire du LCSQA visant à améliorer la méthode de prélèvement pour les substances semi-volatiles et très volatiles ont montré une augmentation sensible de l'efficacité de piégeage grâce à l'ajout de résine XAD2 entre 2 couches de mousses dans le compartiment destiné à la phase gazeuse.

Cette configuration de piégeage demande à être validée sur les 2 types de préleveurs (DA80 et Partisol) lors de campagnes de terrain en comparant les résultats avec ceux de la configuration normalisée.

Ces travaux seront menés durant 2 semaines en Grand-Est, et 4 semaines en PACA. Ils impliqueront 2 préleveurs Partisol et 2 préleveurs DA80, équipés de tête TSP, fonctionnant dans une configuration de piégeage différente (piégeage sur filtre/mousse+résine ou filtre/mousse) mais de manière synchronisée (démarrage et arrêt le même jour à la même heure). Les 2 Partisol fonctionneront à un débit de 1 m³/h, le DA80 dont le système de piégeage comprendra la résine fonctionnera à un débit de 15m³/h sur 24h et 48 h, le second DA80 (avec mousse uniquement) fonctionnera à un débit de 30 m³/h sur 24h et 48 h.

2.7 Evaluation de la répartition des substances entre la phase particulaire et la phase gazeuse

L'évaluation de l'impact sanitaire de l'exposition des populations aux pesticides implique la compréhension du mode d'exposition préférentiel qui dépend du comportement des substances dans l'air.

L'estimation du comportement des substances recherchées sera réalisée via l'analyse distincte des différents supports de piégeage (filtre, mousse + résine) qui permettra de connaître la répartition de chaque substance entre la phase particulaire et la phase gazeuse. Elle sera réalisée sur les 2 types de préleveurs (DA80 et Partisol) lors des campagnes Grand-Est (durant 2 semaines) et PACA (durant 4 semaines).

Elle impliquera 2 préleveurs Partisol et 2 préleveurs DA80, équipés de tête TSP, fonctionnant dans une configuration de piégeage identique (piégeage sur filtre/mousse+résine) et de manière synchronisée (démarrage et arrêt le même jour à la même heure). Les Partisol fonctionneront à un débit de 1 m³/h, les DA80 fonctionneront à un débit de 15m³/h sur 24h et 48 h.

3.MATERIEL DEPLOYE SUR SITE

3.1 Liste des équipements

Les matériels, hors consommables, nécessaires pour effectuer 1 semaine de prélèvement selon le planning établi sont :

- 6 DA80
- 6 Partisol
- 4 TSP DA80
- 1 plateau PM10 15m3/h DA80
- 1 plateau PM2,5 15m3/h DA80
- 4 TSP Partisol
- 1 PM10 Partisol
- 1 PM2,5 Partisol
- 36 porte-filtre DA80
- 36 nacelles DA80
- 6 cartouches Teflon pour Partisol

3.2 Identification des équipements et des échantillons

Pour la campagne Grand-Est, les 6 préleveurs DA80 seront identifiés A, B, C, D, E, F.

Les 6 préleveurs Partisol seront identifiés G, H, I, J, K, L.

Les échantillons seront distingués selon leur type : Filtre = F ; Mousse seule = M ; Mousse + résine = MR

Exemple : une cartouche Partisol contenant filtre, mousse et résine sera identifiée FMR ; la même sans résine = FM

Les échantillons seront identifiés selon la séquence :

AASQA – Site – Préleveur– Date -Type de support – (Blanc terrain)

Exemple pour Grand-Est : AGE-RS-A– 18/04/17- MR pour la nacelle du DA80 A du 18/04/17.

Il sera ponctuellement rajouté BT à cette séquence si l'échantillon correspond à un blanc de terrain.

Pour la campagne PACA, les préleveurs seront identifiés DA80 1 à 6, et PART 1 à 6. Les échantillons seront identifiés selon la séquence :

AASQA – Site - Date– Préleveur—Type de support – (Blanc terrain)

3.3 Gestion des prélèvements

Les opérateurs se référeront au présent document (voir §2), ainsi qu'aux tableaux annexés pour configurer les différents préleveurs.

Le démarrage de l'ensemble des préleveurs doit être collectif. Pour les DA80, veiller à respecter 24 h +/- 1h de prélèvement donc penser à revenir chaque jour dans les 23 h suivant le démarrage.

L'arrêt des préleveurs doit être collectif.

La collecte des échantillons se fait dans l'ordre et par type de préleveur. Les échantillons sont gérés selon le §3.4, puis les nouveaux supports sont repositionnés sur l'ensemble des préleveurs.

Le redémarrage des appareils se fait manuellement afin que l'opérateur puisse vérifier le bon fonctionnement de l'ensemble du dispositif.

Rq : Les plateaux d'impaction des têtes PM10 et PM2.5 des DA80 seront pivotés d'un quart de tour toutes les 2 semaines pour éviter l'accumulation de particules dans la même zone d'impaction. Les têtes PM10 et PM2.5 des Partisol seront examinées toutes les 2 semaines, et nettoyées par soufflage (gaz comprimé) en cas d'empoussièrement excessif.

3.4 Gestion des échantillons

Filtres et nacelles vierges à stocker dans leur emballage de conditionnement (sachet + Alu), à température ambiante dans un local propre et sec. Les nacelles sont à stocker verticalement afin d'éviter à la résine de se détacher.

Lors du ramassage des échantillons sur site, remplir une feuille de prélèvement comportant date, heure début, et fin, observation terrain (pluie, traitement en cours,...)

Les cartouches Partisol sont déclipées de l'appareil, bouchées à l'aide des bouchons prévus à cet effet. Les extrémités enveloppées dans une feuille d'Alu, la cartouche est placée dans un sachet individuel.

Les filtres retirés du porte-filtre (DA80) sont pliés en 2, placés sous feuille Alu puis dans un sachet plastique individuel.

Les nacelles sont placées sous feuille Alu puis dans un sachet plastique individuel.

Procéder à l'identification des échantillons selon §3.2.

Les échantillons d'un même prélèvement sont regroupés dans un sachet qui reprend l'identification des 2 échantillons

En se référant aux tableaux 2 (Grand-Est) et 3 (PACA), les opérateurs ont connaissance de la destination des échantillons :

- en vert, extraction globale de l'ensemble des supports de piégeage (filtre + mousses + résine) d'un prélèvement et analyse globale.
- en jaune, sont repérés les supports de piégeage constitués de filtre et mousse seule nécessitant un réglage de débit différent. Le laboratoire d'analyse réalise l'extraction de l'ensemble des supports de piégeage (filtre + mousse) d'un prélèvement et une analyse globale.
- en bleu et violet, les échantillons font l'objet d'analyses croisées entre Micropolluants et IANESCO.

Les échantillons « violets » sont à envoyer à IANESCO qui y ajoutera ses marqueurs d'extraction et ceux de Micropolluant avant de procéder à l'extraction. L'extraction des supports est globale, de même que l'analyse. Les extraits concentrés sont ensuite conservés avant envoi à Micropolluant pour contre-analyse.

Les échantillons « bleus » sont à envoyer à Micropolluant qui y ajoutera ses marqueurs d'extraction et ceux de IANESCO avant de procéder à l'extraction. L'extraction des supports est globale, de même que l'analyse. Les extraits concentrés sont ensuite conservés avant envoi à IANESCO pour contre-analyse.

- en rouge, les analyses distinguent la phase particulaire de la phase gazeuse. Le filtre fait donc l'objet d'une extraction séparée du compartiment contenant la mousse+résine, et les extraits sont analysés séparément.

3.5 Transports

Le transport des échantillons individualisés est fait sous glacière à température <5°C jusqu'à l'AASQA.

Les échantillons sont alors stockés au congélateur jusqu'à leur envoi au laboratoire d'analyse.

La périodicité d'expédition est la suivante :

Pour Atmo Grand-Est

Stockage des échantillons de la 1^{ère} semaine puis envoi au labo (Micropolluant)

Stockage des échantillons des semaines 2 et 3 puis envoi au labo

Stockage des échantillons de la 4^{ème} semaine puis envoi au labo

Pour Air PACA

Stockage des échantillons des semaines 1 et 2 puis envoi au labo (IANESCO)

Stockage des échantillons de la semaines 3 puis envoi au labo

Stockage des échantillons des semaines 4 et 5 puis envoi au labo

Stockage des échantillons de la semaine 6 puis envoi au labo

Les échantillons sont placés en colis isotherme avec des blocs froids permettant le maintien <5°C pendant 24h.

Bien caler les échantillons (en particulier les nacelles).

Les emballages seront marqués « FRAGILE », le bas et le haut seront indiqués avant expédition sous 24h.

Annexes

Tableaux 1

Phasage des actions sur sites de mesures							
SITE 1	ATMO GRAND EST	Configuration	Origine	Période de traitement			
				18-25 avril	25 avril - 2mai	2-9 mai	9-16 mai
Comparaison Haut débit/Bas débit Comparaison Haut débit/Bas débit Influence coupure PM10	Partisol XAD2 TSP	BD-GE1		1	1	1	1
	DA80 XAD2 TSP	HD-GE1		1	1	1	1
	Partisol XAD2 PM10	BD-GE2		1	1	1	1
	DA80 XAD2 PM10 *	HD-GE2		1	1	1	1
Influence coupure PM10 Influence coupure PM10 Influence coupure PM2,5 Influence coupure PM2,5	Partisol PUF PM10	annulé					
	DA80 PUF PM10	annulé					
	Partisol PUF PM2,5	annulé					
	DA80 PUF PM2,5	annulé					
Influence coupure PM2,5 Influence coupure PM2,5*	Partisol XAD2 PM2,5	BD-GE3		1	1	1	1
	DA80 XAD2 PM2,5*	HD-GE3		1	1	1	1
Incertitude de mesures (Bas débit) Incertitude de mesures (Haut débit)	Partisol XAD2 TSP	BD-GE4 à 6		3	3		
	DA80 XAD2 TSP	HD-GE4 à 6		3	3		
Validation des observations en laboratoire Validation des observations en laboratoire	Partisol PUF TSP	BD-GE4				1	1
	DA80 PUF TSP	HD-GE4				1	1
Effet du laboratoire (Bas débit) Effet du laboratoire (Haut débit)	Partisol XAD2 TSP	BD-GE5				1	1
	DA80 XAD2 TSP	HD-GE5				1	1
Répartition gaz/particule (Bas débit) Répartition gaz/particule (Haut débit)	Partisol XAD2 TSP	BD-GE6				1	1
	DA80 XAD2 TSP	HD-GE6				1	1
Préleveurs et matériels mobilisés				6 DA80	6 DA80	6 DA80	6 DA80
				6 Partisol	6 Partisol	6 Partisol	6 Partisol
				4 TSP DA80	4 TSP DA80	4 TSP DA80	4 TSP DA80
				1 PM10 15m³/h DA80	1 PM10 15m³/h DA80	1 PM10 15m³/h DA80	1 PM10 15m³/h DA80
				1 PM2,5 15m³/h DA80	1 PM2,5 15m³/h DA80	1 PM2,5 15m³/h DA80	1 PM2,5 15m³/h DA80
				4 TSP Partisol	4 TSP Partisol	4 TSP Partisol	4 TSP Partisol
				1 PM10 Partisol	1 PM10 Partisol	1 PM10 Partisol	1 PM10 Partisol
				1 PM2,5 Partisol	1 PM2,5 Partisol	1 PM2,5 Partisol	1 PM2,5 Partisol
				36 porte-filtre	36 porte-filtre	36 porte-filtre	36 porte-filtre
				36 nacelles	36 nacelles	36 nacelles	36 nacelles
				6 cartouches Teflon	6 cartouches Teflon	6 cartouches Teflon	6 cartouches Teflon

Tableau 2

[illegible]

Tableau 3

[illegible]

ANNEXE 3

Données PhytAtmo utiles à la définition de la stratégie d'échantillonnage temporel

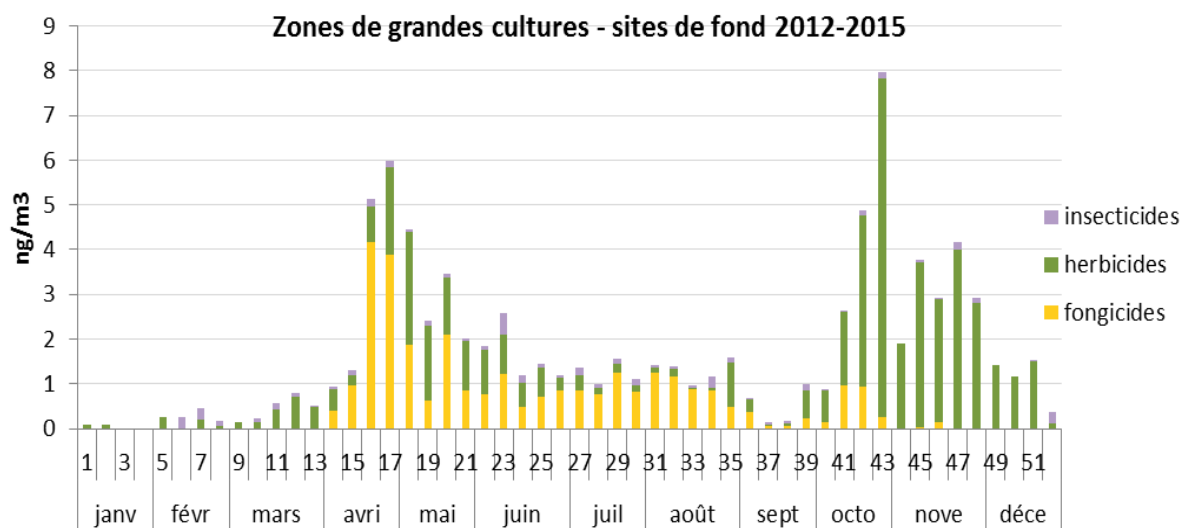


Figure 1 : Cumul hebdomadaire moyen des concentrations (ng/m³) toutes substances confondues, en zones de grandes cultures

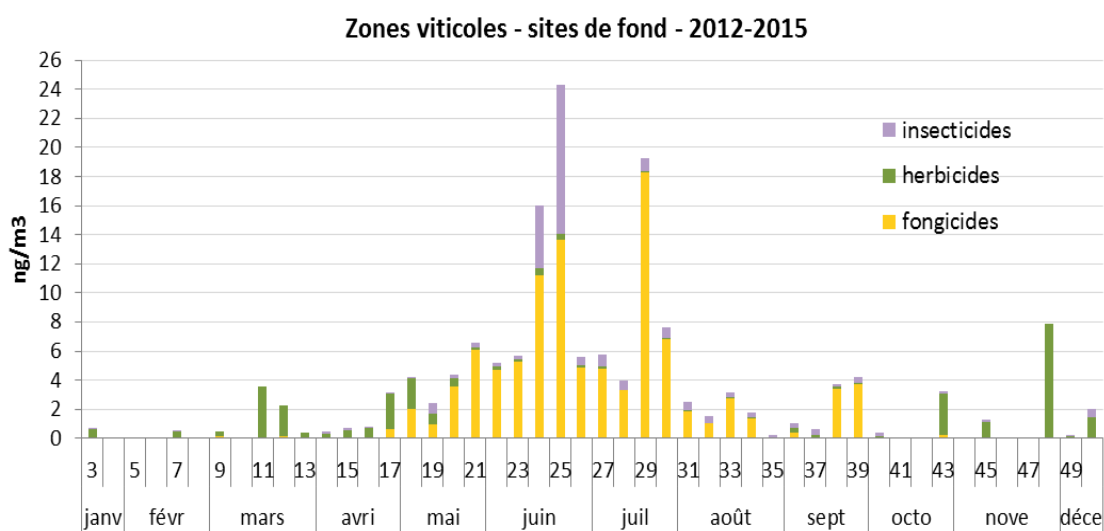


Figure 2 : Cumul hebdomadaire moyen des concentrations (ng/m³) toutes substances confondues, en zones de viticultures

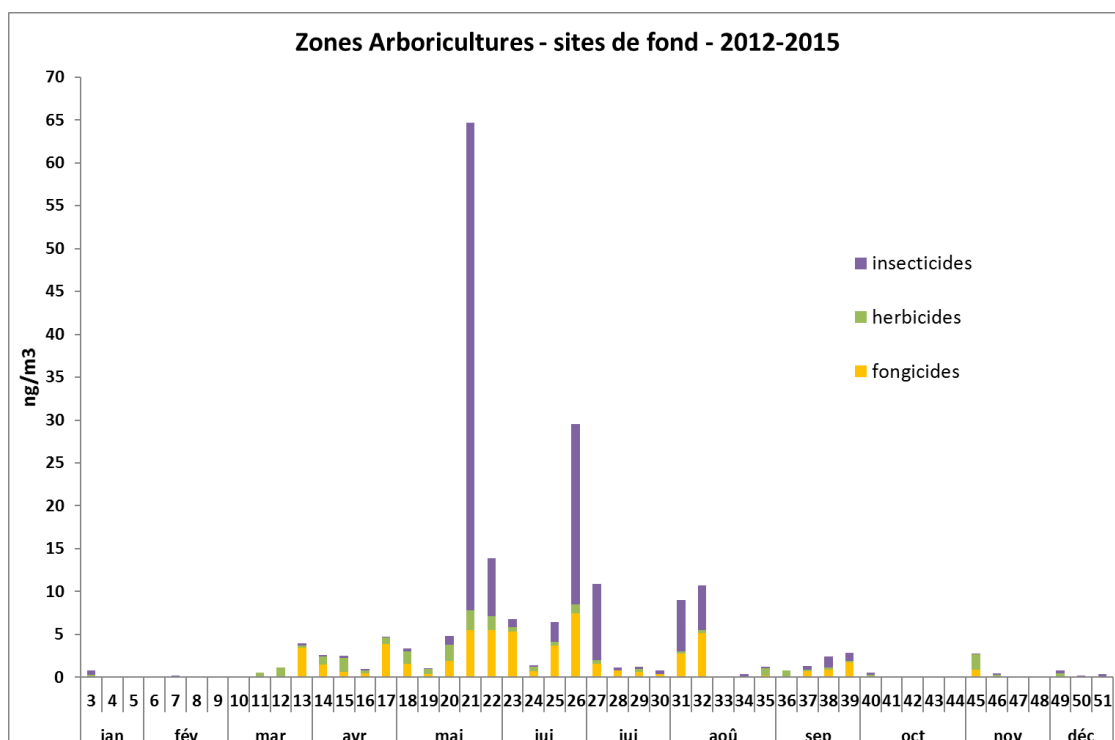


Figure 3 : Cumul hebdomadaire moyen des concentrations (ng/m³) toutes substances confondues, en zones d'arboricultures



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org