



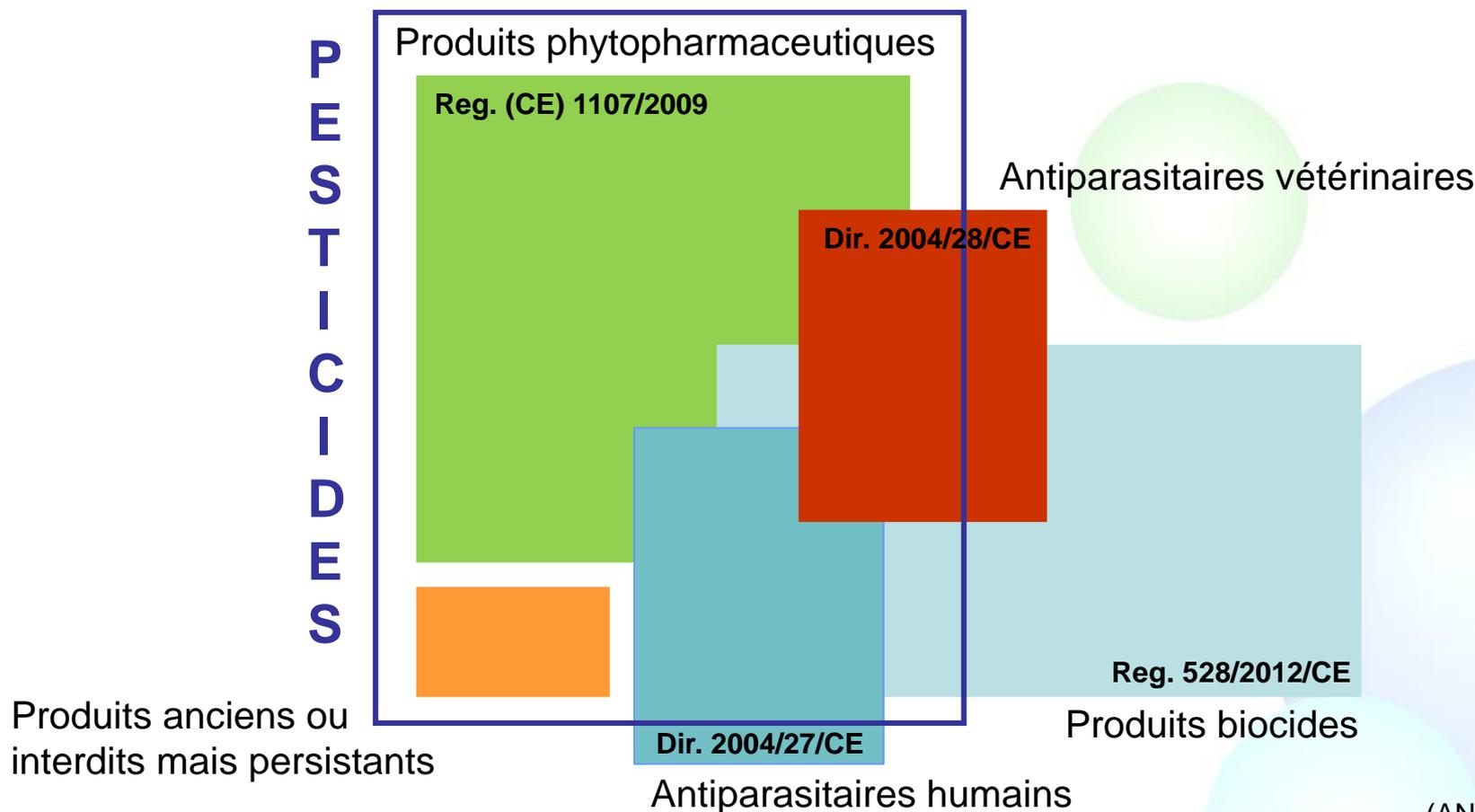
Il y a comme des pesticides dans l'air

Mesures et réactivité

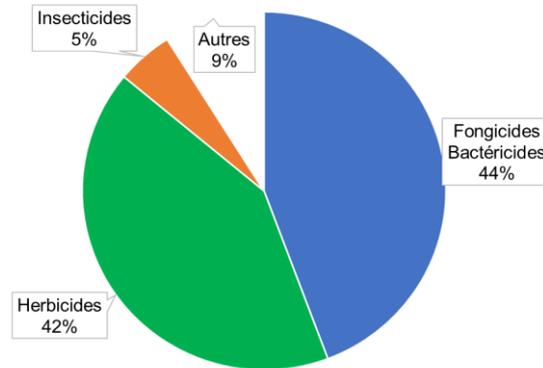


Etienne Quivet
etienne.quivet@univ-amu.fr
04.13.55.10.54

Pesticides = à la fois les substances ou les préparations utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables, qu'il s'agisse de plantes, d'animaux, d'insectes, de champignons ou de bactéries.



Consommation de pesticides (2016)



- 2^{ème} consommateur en Europe (20,2% ; ~72 000 tonnes)
- 6^{ème} consommateur mondial (Chine, USA, Brésil, Espagne, Japon)



(FAO, 2017; Eurostat, 2018)

Impacts sanitaires et environnementaux

- synthèse et recommandations sur les relations entre la santé et les pesticides
- rapport sur l'exposition de la population française aux substances chimiques de l'environnement notamment aux pesticides...
- Législation européenne et française : glyphosate, néonicotinoïdes...



(Inserm, 2013; InVS, 2013)

ORP PACA-Corse

Mesure

Etudes de toxicité

Toxicité *in vitro* de mélanges de pesticides

→ Inventaire des usages et des pratiques agricoles

→ Emissions vers l'atmosphère

→ Transformations chimiques

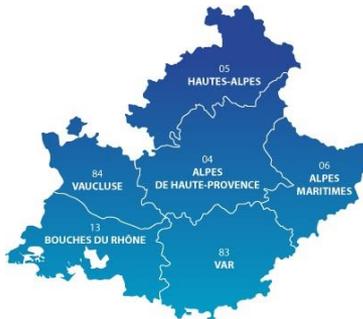
Etudes biologiques

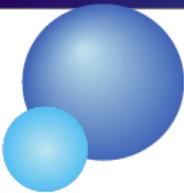
Toxicité *in vitro* et *in vivo* (inhalation) :
marqueurs stress oxydant, glycémie...

Modèle

COPP'R

PESTOX
MITODIAPM





Observatoire Régional de Pesticides en PACA-Corse



Objectifs initiaux (2011) :

- **Evaluer** l'exposition des populations aux niveaux de pesticides présents dans l'atmosphère,
- **Mesurer** les concentrations en lien avec le plan de réduction prévu dans le cadre d'Ecophyto sur plusieurs secteurs (zones et cultures différentes),
- **Accompagner** les acteurs : ARS, CRA, DRAAF, DREAL, collectivités, professionnels....,
- **Informier** les différents publics,
- **Alimenter** la base nationale de l'ORP et **contribuer** aux travaux nationaux.

Échoplanète

Vaucluse : pour un périmètre d'exclusion des pesticides autour des écoles

Dimanche 29/05/2016 à 11H40

Cavaillon Les Vignerés

2 Partages

Partager

Tweeter

Partager

Réagir

La Confédération paysanne a alerté des parents d'élèves à côté des vergers de pommiers



PESTICIDES Ils polluent l'air aussi

L'air que nous respirons est contaminé par les pesticides, en particulier en zone rurale mais aussi en ville. L'étude d'Air-Paca (Provence-Alpes-Côte d'Azur) le confirme. En charge de la surveillance de la qualité de l'air de cette région, le laboratoire a suivi le niveau de contamination de l'air ambiant par les pesticides en zone urbaine à Arles, Avignon, Cannes, Toulon, et en zone rurale agricole à Cavaillon. Au total, 43 pesticides ont été recherchés et 114 prélèvements d'air effectués durant l'année 2012 et plus fréquemment d'avril à septembre, la saison de forte activité agricole. «Le site rural de Cavaillon est de loin le plus impacté», note Air-Paca, tant en nombre de substances détectées qu'en teneurs totales de l'air en pesticides. Une contamination importante que l'étude explique par la proximité de nombreuses cultures (vergers, vignes, céréales et maraîchage). Mais l'atmosphère des villes n'est pas pour autant indemne de pesticides,



Engagée dans une politique du «zéro pesticide», Cannes fait figure d'exception.

même si les concentrations dans l'air sont en moyenne neuf fois moins élevées. Seule Cannes fait exception, avec un air très peu chargé en pesticides, proche du niveau zéro.

Air-Paca a mené une étude en ville et en zone rurale

C'est la preuve que la pollution n'a rien d'une fatalité, cette ville s'étant en effet engagée dans une démarche recommandant le «zéro pesticide». Un exemple à suivre par tous les élus locaux, car si cette étude concerne la région Paca, ses résultats, qui attestent de la pollution de l'air par les pesticides, sont extrapolables à l'ensemble du territoire. ♦

SEPTEMBRE 2014 ♦ 528 QUE CHOISIR 11

62 molécules analysées

Herbicides (27+1) : 2,4D, 2,4MCPA, Aclonifen, AMPA ((aminomethyl)phosphonic acid), Amitrole, Chlorpropham, Clomazone, Diclofop-methyl, Diflufenican, Dimethenamid-P, Flazasulfuron, Flumioxazin, Flurochloridone, Fluroxypyr, Glyphosate, Glufosinate-ammonium, Isoproturon, Lenacil, Linuron, Metazachlor, S-Metolachlor, Oxadiazon, Pendimethalin, Propyzamide, Prosulfocarb, Sulcotrione, Terbutylazine, Triallate

Insecticides (14+1) : Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Cypermethrin, Deltamethrin, Diflubenzuron, Esbiothrin, Fenoxycarb, Fipronil, Imidacloprid, Lambda-cyhalothrin, Lindane, Permethrin, Pirimicarb, Thiamethoxam + Piperonyl butoxide (PBO, synergist)

Fongicides (19) : Boscalid, Cymoxanil, Cyprodinil, Difenoconazole, Dimethomorph, Epoxiconazole, Fenhexamid, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fluazinam, Flusilazole, Folpet, Iprodione, Kresoxim-methyl, Pyrimethanil, Spiroxamine, Tebuconazole, Tetraconazole, Tolyfluanid

Prélèvement et analyse spécifiques

Herbicides (27+1) : 2,4D, 2,4MCPA, Aclonifen, AMPA ((aminométhyl)phosphonic acid), Amitrole, Chlorpropham, Clomazone, Diclofop-méthyl, Diflufenican, Dimethenamid-P, Flazasulfuron, Flumioxazin, Flurochloridone, Fluroxypyr, Glyphosate, Glufosinate-ammonium, Isoproturon, Lenacil, Linuron, Metazachlor, S-Metolachlor, Oxadiazon, Pendimethalin, Propyzamide, Prosulfocarb, Sulcotrione, Terbutylazine, Triallate

Insecticides (14+1) : Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-méthyl, Cyperméthrin, Deltaméthrin, Diflubenzuron, Esbiothrin, Fenoxycarb, Fipronil, Imidacloprid, Lambda-cyhalothrin, Lindane, Permethrin, Pirimicarb, Thiaméthoxam + Piperonyl butoxide (PBO, synergist)

Fongicides (19) : Boscalid, Cymoxanil, Cyprodinil, Difenoconazole, Diméthomorph, Epoxiconazole, Fenhexamid, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fluazinam, Flusilazole, Folpet, Iprodione, Kresoxim-méthyl, Pyrimethanil, Spiroxamine, Tebuconazole, Tetraconazole, Tolyfluanid

Saisine (09/2014)

Direction générale de l'énergie et du climat (DGEC)
 Direction générale de la prévention des risques (DGPR)
 Direction générale de la santé (DGS)
 Direction générale du travail (DGT)
 Direction générale de l'alimentation (DGAL)



Proposition
de modalités
pour une surveillance
des pesticides
dans l'air ambiant

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Septembre 2017 Édition scientifique

Mise en place d'une **surveillance nationale des pesticides dans l'air ambiant** pour la population générale

2015-2017

Saisine Anses

Objectifs :
 Proposition de liste SA
 Recommandations stratégiques pour la campagne exploratoire et la campagne nationale

LCSQA
 Tests de laboratoires pour SA non testées (efficacité de piégeage, analyse...)

Printemps 2017

LCSQA

Travaux météorologiques *in situ* (Air PACA + Atmo Grand Est)

Objectifs :
 Protocole d'une campagne exploratoire nationale de surveillance des pesticides dans l'air

2018

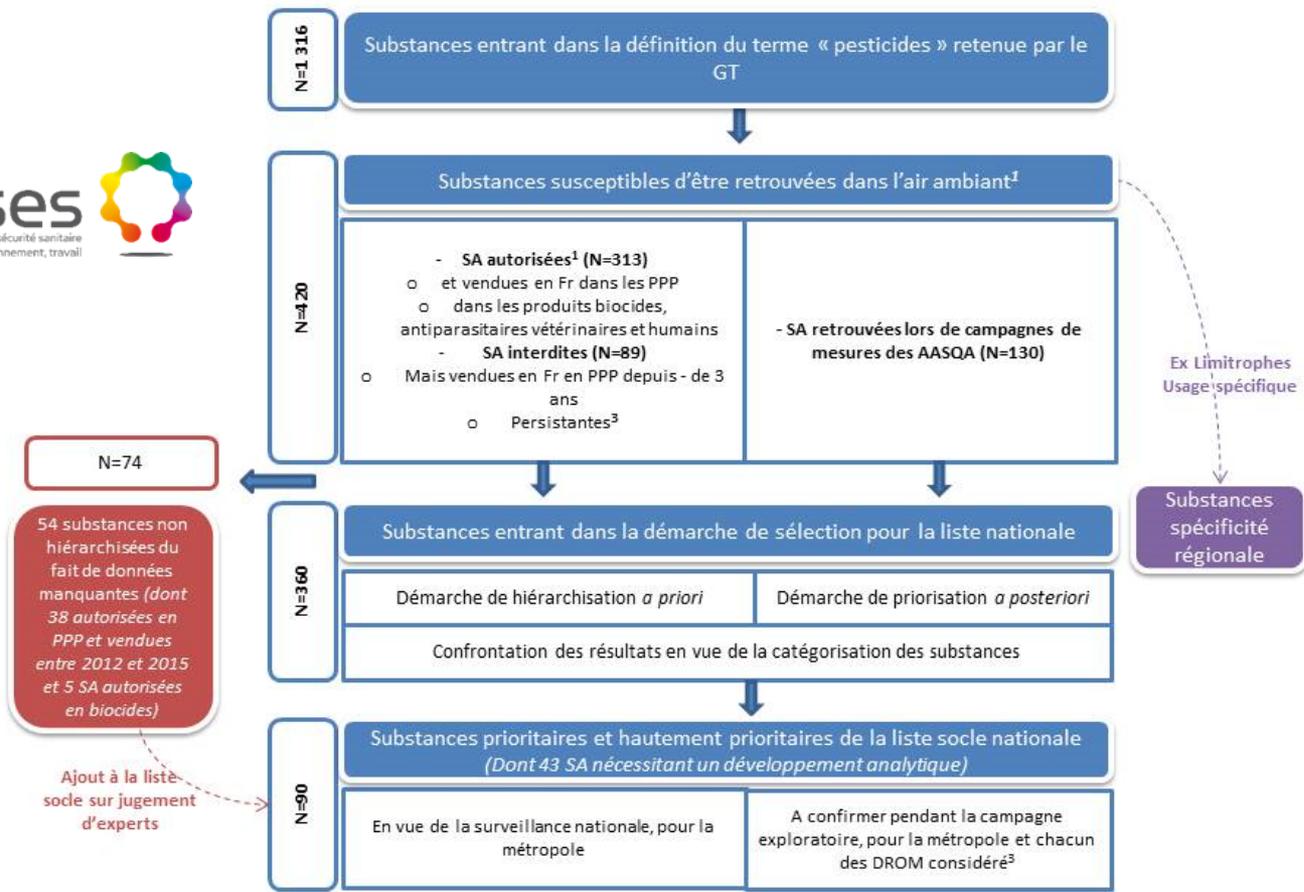
LCSQA / AASQA

Campagne exploratoire nationale d'un an de surveillance des pesticides dans l'air

2019 ?

Surveillance des pesticides dans l'air

Substances actives suivies en PACA-Corse



¹ Seules les substances chimiques ont été considérées en se focalisant sur les usages/critères jugés pertinents par rapport à la problématique de la contamination de l'air ambiant
² Les SA utilisées en France dans les PPP ont été identifiées à partir de la BNV-d. Pour les autres usages, faute de d'informations sur l'utilisation, les BDD sur les autorisations ont été utilisées.
³ Le critère DT50sol>120 jours a été utilisé pour considérer une SA comme persistantes
⁴ Guyane, Martinique, Guadeloupe et Réunion

Données toxicologiques,
 Potentiel d'émission,
 Persistance dans l'atmosphère,
 Mesures AASQA...

Hiérarchisation de 90 molécules
Hautement prioritaires
et Prioritaires

Hautement prioritaire

Prioritaire



Herbicides (27+1) : 2,4D, 2,4MCPA, Aclonifen, AMPA ((aminométhyl)phosphonic acid), Amitrole, Chlorpropham, Clomazone, Diclofop-méthyl, Diflufenican, Dimethenamid-P, Flazasulfuron, Flumioxazin, Flurochloridone, Fluroxypyr, Glyphosate, Glufosinate-ammonium, Isoproturon, Lenacil, Linuron, Metazachlor, S-Metolachlor, Oxadiazon, Pendimethalin, Propyzamide, Prosulfocarb, Sulcotrione, Terbutylazine, Triallate

Insecticides (14+1) : Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-méthyl, Cyperméthrin, Deltaméthrin, Diflubenzuron, Esbiothrin, Fenoxycarb, Fipronil, Imidacloprid, Lambda-cyhalothrin, Lindane, Permethrin, Pirimicarb, Thiaméthoxam + Piperonyl butoxide (PBO, synergist)

Fongicides (19) : Boscalid, Cymoxanil, Cyprodinil, Difenconazole, Diméthomorph, Epoxiconazole, Fenhexamid, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fluazinam, Flusilazole, Folpet, Iprodione, Kresoxim-méthyl, Pyrimethanil, Spiroxamine, Tebuconazole, Tetraconazole, Tolyfluanid

Norme NF X43-058 relative au dosage des produits phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant – Prélèvement actif

59 composés (25 herbicides, 15 insecticides, 19 fongicides)

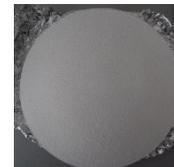


Préleveur
Digitel



Haut débit ($\sim 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
avec une tête PTS
(particules totales
sédimentables)

Durée d'échantillonnage : 48 h



Filtre en fibres de quartz
(phase particulaire)

+



Mousses polyuréthane
(PUF) + résine XAD-2
(phase gazeuse)

Extraction et analyse
en GC-MS²
et en LC-MS²

3 composés (Glyphosate, Glufosinate-ammonium, AMPA)

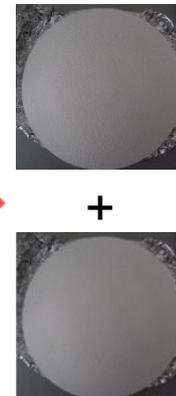


Préleveur
Digitel



Haut débit ($\sim 30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
avec une tête PTS
(particules totales
sédimentables)

Durée d'échantillonnage : 24 h x 2



Filtres en fibres de quartz
(phase particulaire)

Extraction et analyse
en LC-MS²

Laboratoire de Chimie de l'Environnement = code 15256

Limite de quantification :

Un laboratoire (15256) affiche des LQ souvent inférieures à celles des autres laboratoires.

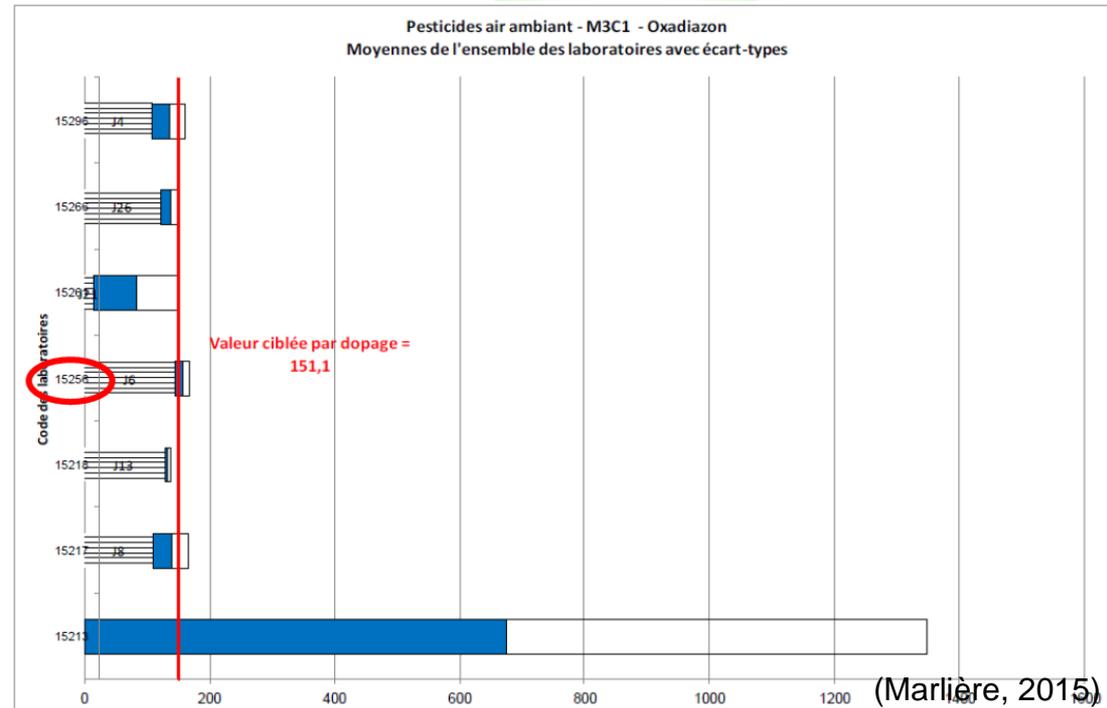
Anomalies :

Laboratoire	15213	15217	15218	15256	15261	15266	15296
Nbr anomalies	26	32	15	0	83	0	8

Tableau 4 : Bilan du nombre d'anomalies par laboratoire.

Exemple de résultats :

(graphiques choisis par l'INERIS même si ça met en valeur les résultats LCE)



Laboratoire de Chimie de l'Environnement = code 15256

INERIS

maîtriser le risque | pour un développement durable |

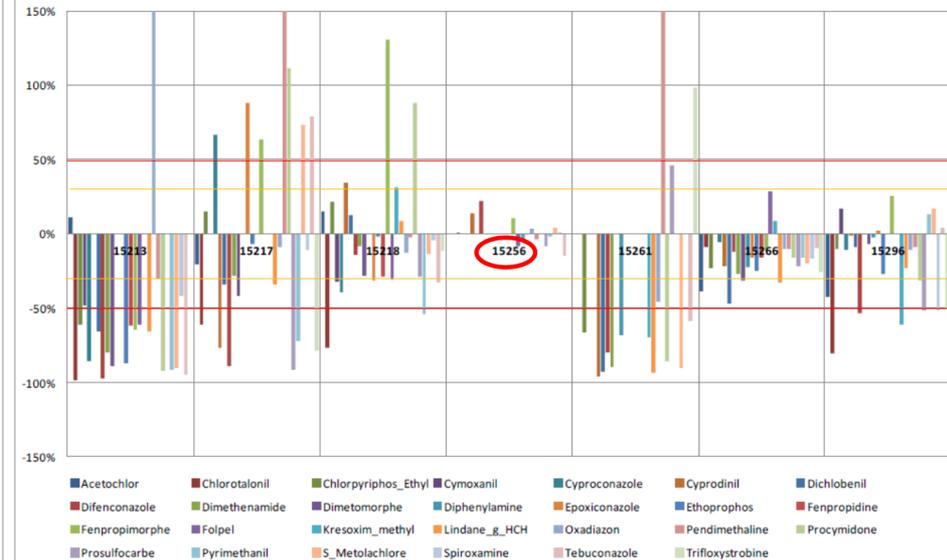
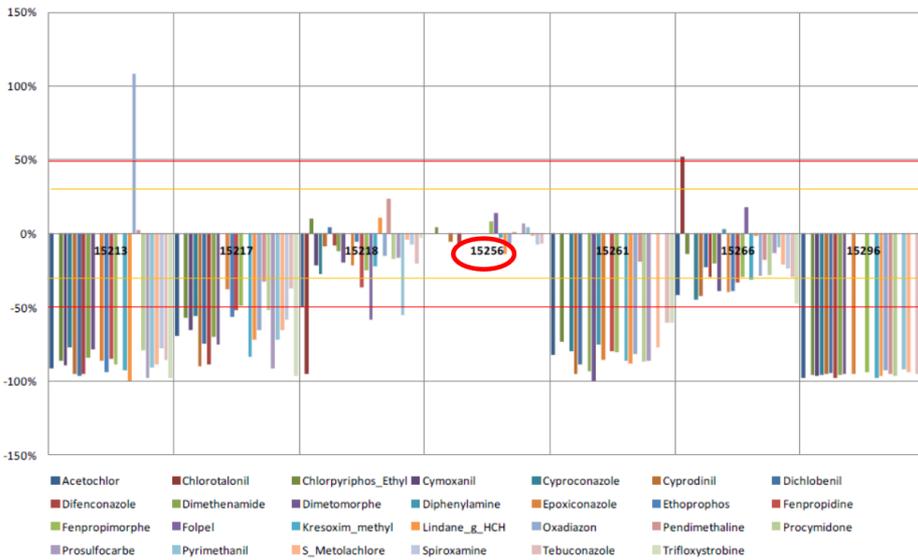
Exemple de résultats :

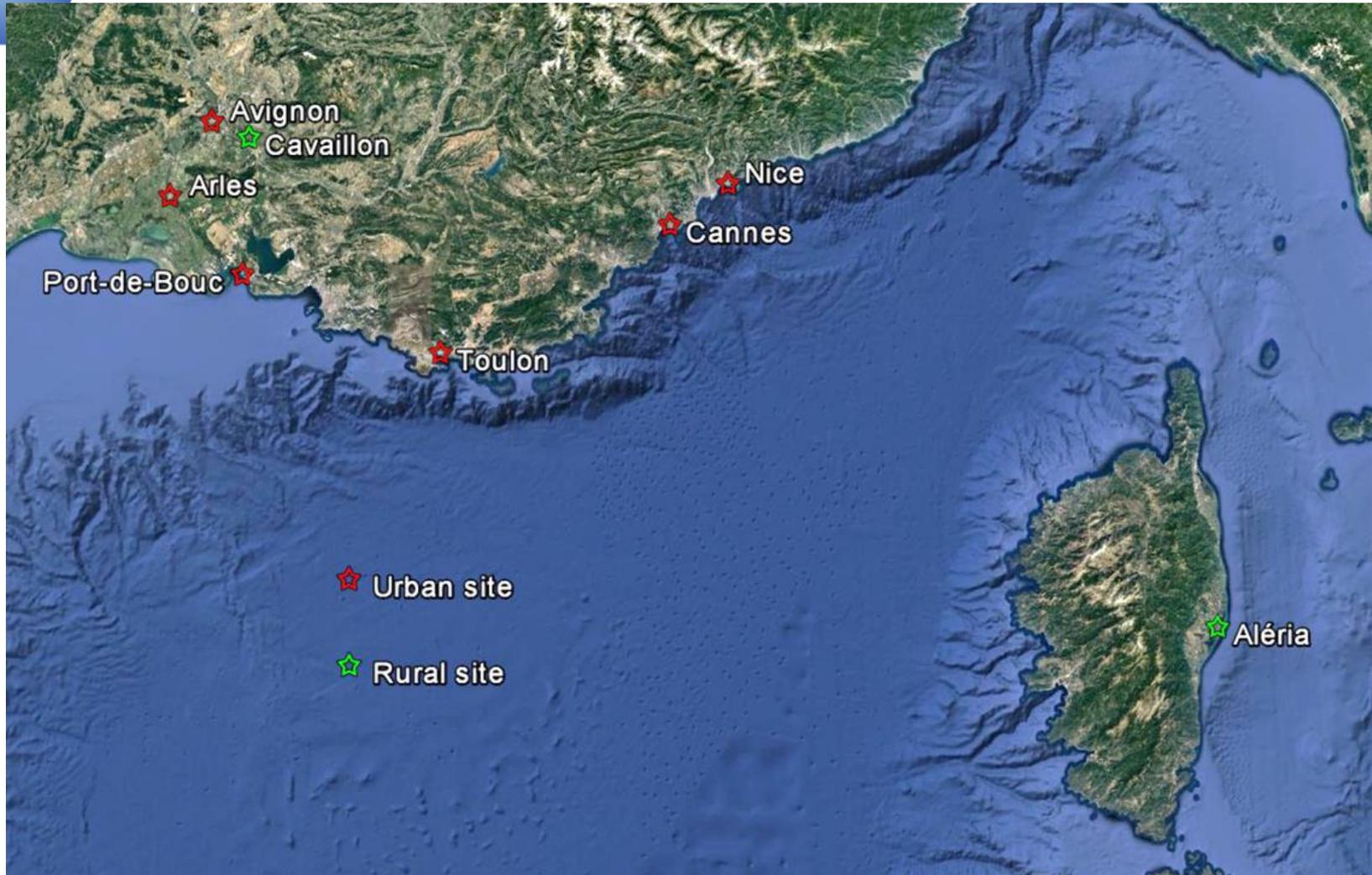
Basses concentrations

Hautes concentrations

M3C2

M3C1



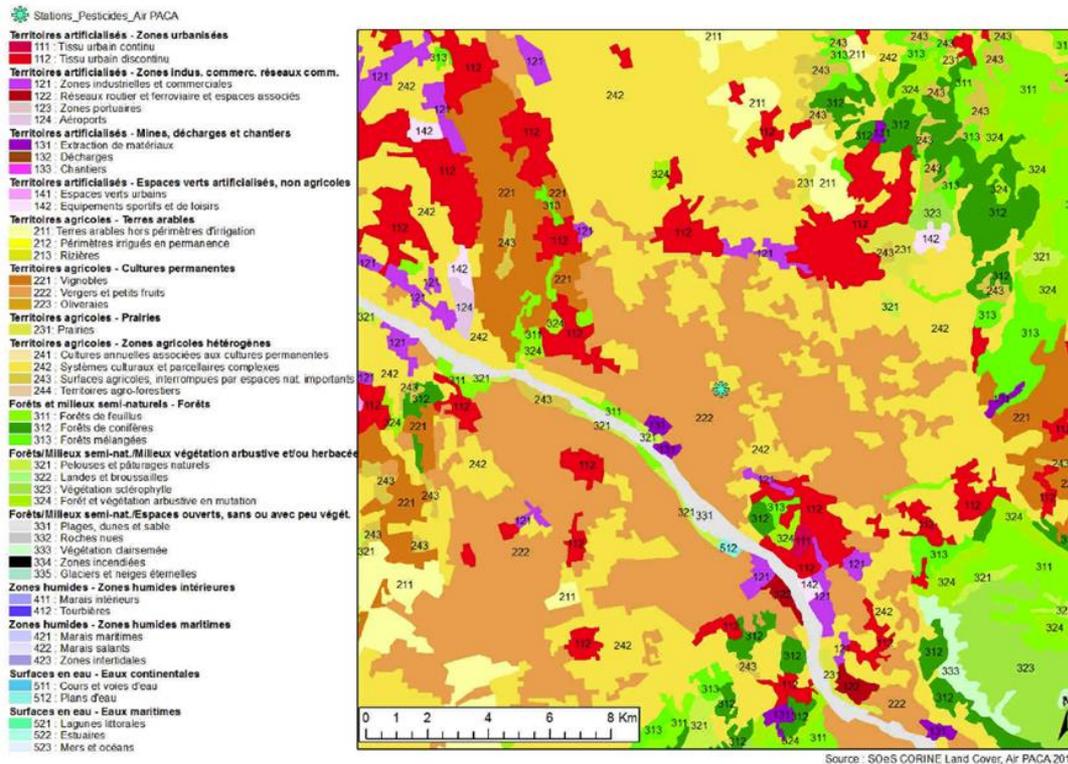


≠ typologies (urbaine/rurale)

≠ contexte de sources (agricole/non-agricole, zéro pesticide...)

Occupation des sols par les différentes cultures

→ Corine Land Cover, Recensement Général Agricole, Ilots PAC ou Registre Parcellaire Graphique



Cavillon

Données météo

→ Vitesse et direction du vent, précipitations, température...

726 échantillons prélevés et analysés

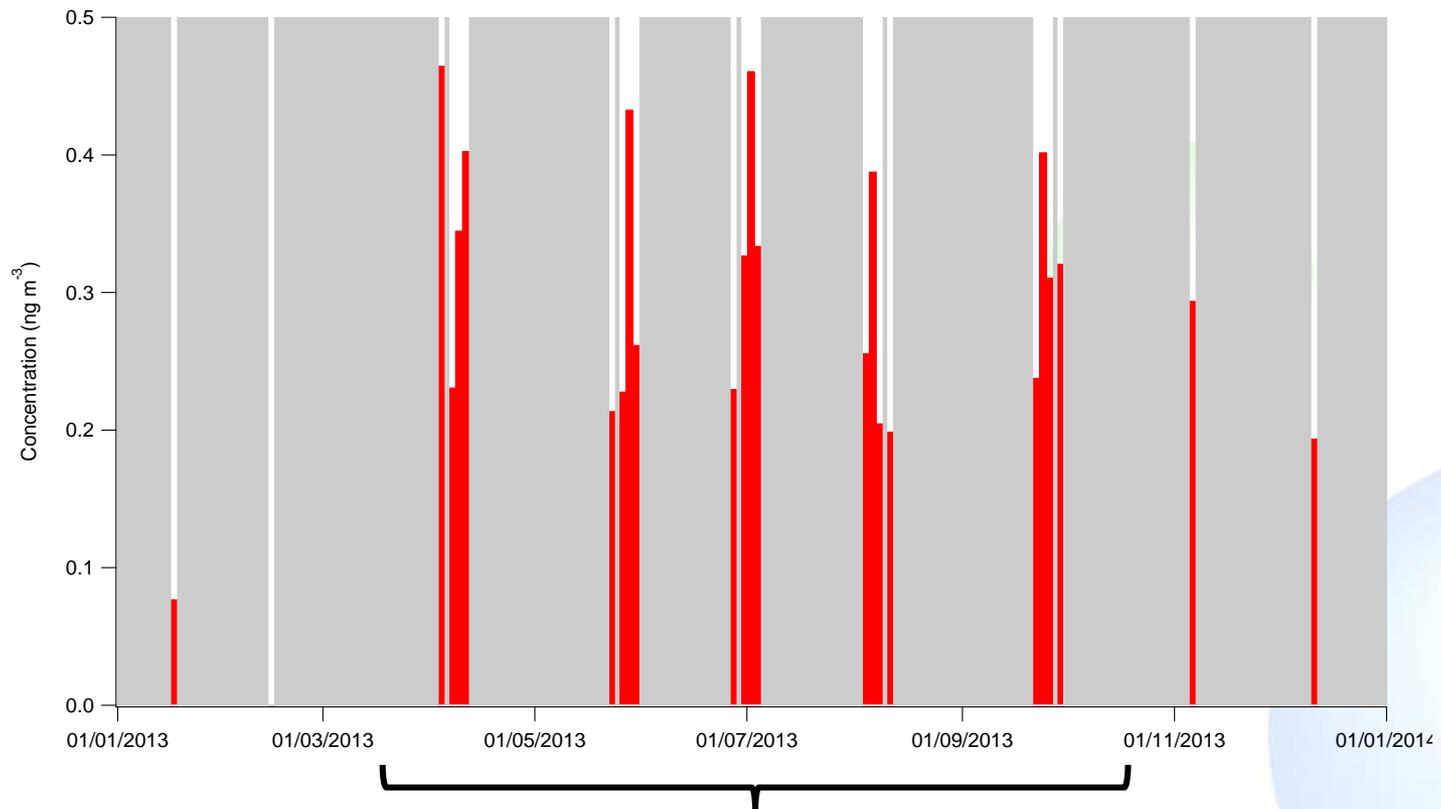
Site	Altitude	Typologie	Description ^a	Période	Nombre total d'échantillons
Aléria (Haute-Corse)	29 m	Rurale	Milieus à végétation arbustive et/ou herbacée (67%), Systèmes cultureux complexes (11%), Vignobles (8%)	11 Avr. 2016 04 Oct. 2017	36
Arles (Bouches-du-Rhône)	15 m	Urbaine	Rizières (45%), Systèmes cultureux complexes (16%), Terres arables hors périmètres d'irrigation (14%), Prairies et autres surfaces toujours en herbe à usage agricole (10%)	13 Fév. 2012 12 Déc. 2013	46
Avignon (Vaucluse)	21 m	Urbaine	Systèmes cultureux complexes (33%), Vignobles (30%), Vergers et petits fruits (14%) Zones urbanisées (10%)	13 Fév. 2012 15 Déc. 2017	152
Cannes (Alpes-Maritimes)	79 m	Urbaine	Zones urbanisées (46%), Forêts (34%), Milieux à végétation arbustive et/ou herbacée (10%)	18 Fév. 2012 12 Déc. 2013	35
Cavaillon (Vaucluse)	60 m	Rurale	Systèmes cultureux complexes (52%), Vergers et petits fruits (18%), Zones urbanisées (11%)	13 Fév. 2012 15 Déc. 2017	142
Nice (Alpes-Maritimes)	0 m	Urbaine	Zones urbanisées (47%), Forêts (24%), Milieux à végétation arbustive et/ou herbacée (16%)	02 Avr. 2014 15 Déc. 2017	100
Port-de-Bouc (Bouches-du-Rhône)	1 m	Urbaine	Milieus à végétation arbustive et/ou herbacée (51%), Zones urbanisées (27%), Forêts (11%)	15 Jan. 2014 15 Déc. 2017	101
Toulon (Var)	7 m	Urbaine	Forêts (41%), Zones urbanisées (25%), Milieux à végétation arbustive et/ou herbacée (14%), Vignobles (8%), Systèmes cultureux complexes (8%)	13 Fév. 2012 16 Déc. 2016	114

≠ typologies (urbaine/rurale) ^a (Corine Land Cover, 10 km de rayon)

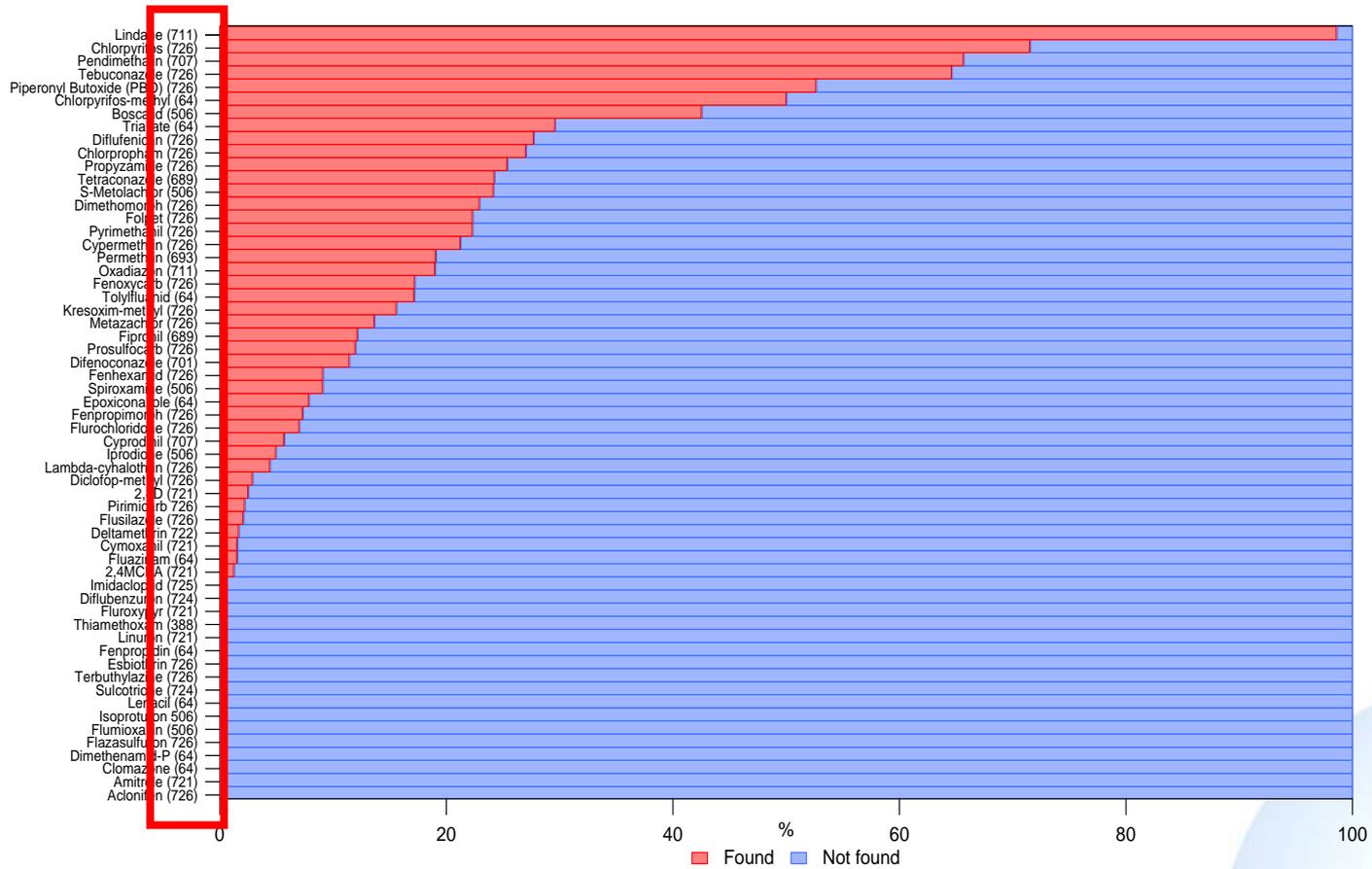
≠ contexte de sources (agricole/non-agricole, zéro pesticide...)

Lindane – Avignon – année 2013

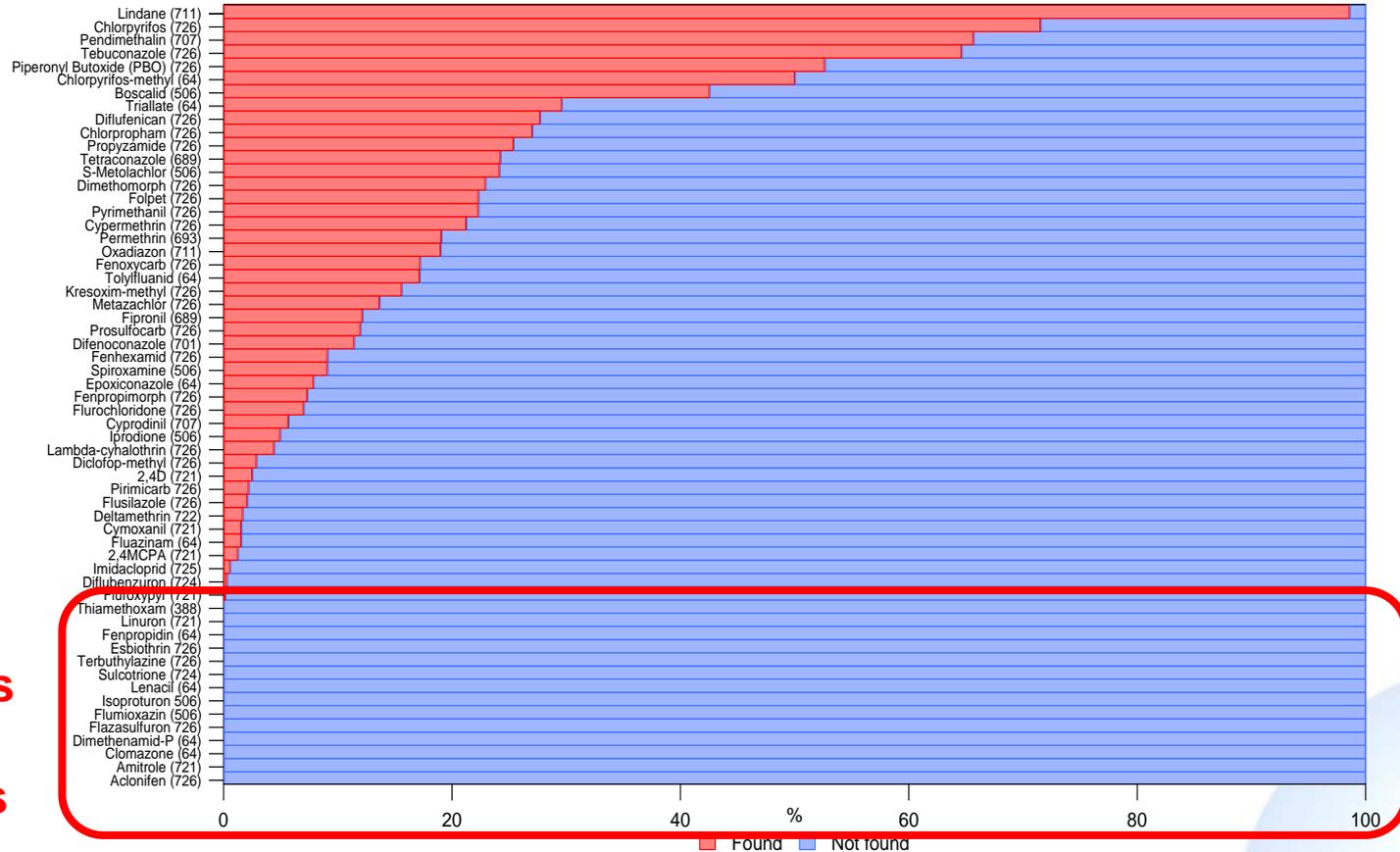
~24 échantillons / an / site (+ blancs de site)



Fréquence de prélèvement plus intense entre avril et septembre



**Nombre
d'échantillons
analysés**

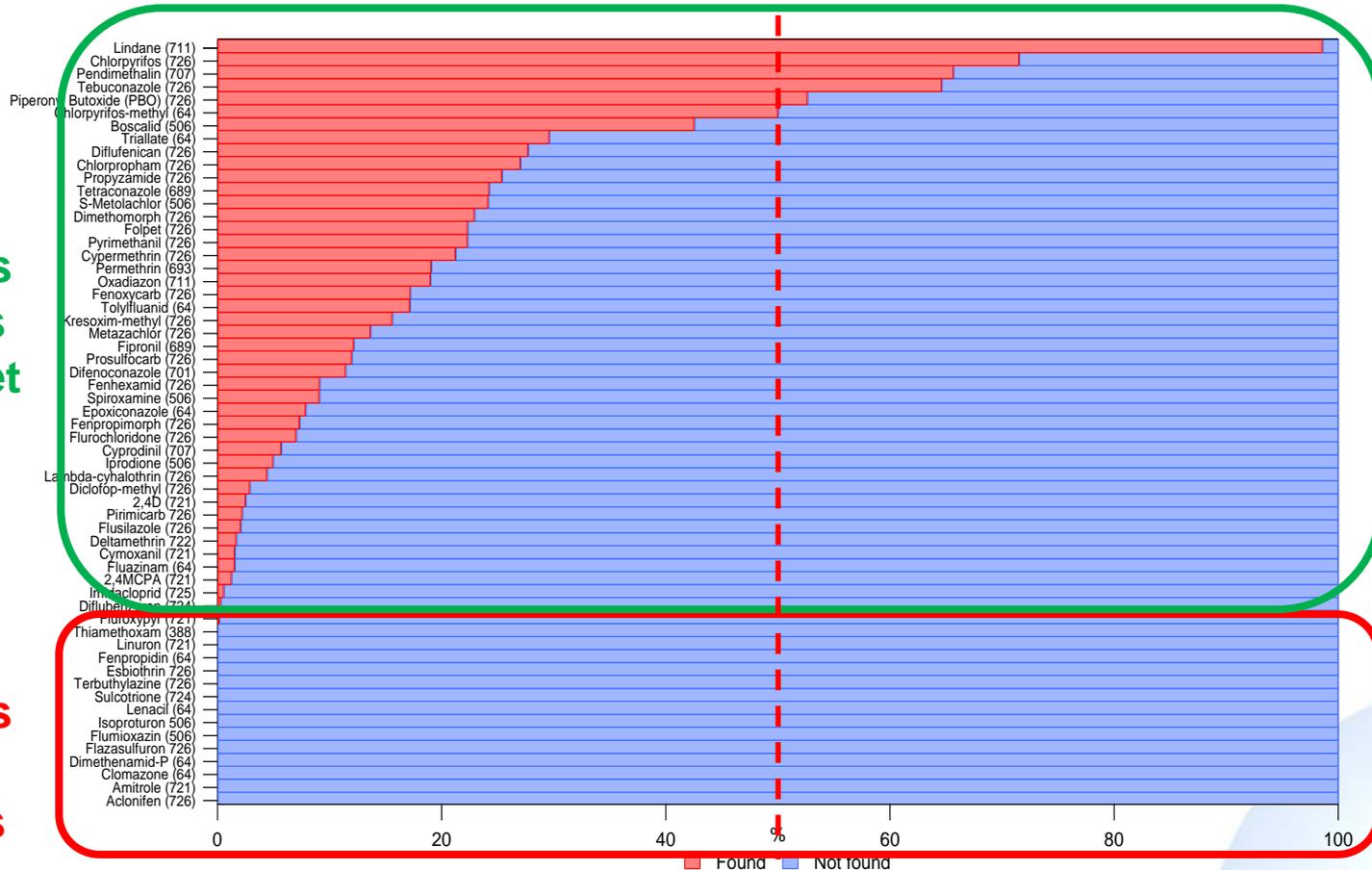


14
molécules
jamais
détectées

- 1 fongicide (Fenpropidin)
- 2 insecticides (Esbiothrin, Thiamethoxam)
- 11 herbicides (Aclonifen, Amitrole, Clomazone, Dimethenamid-P, Flazasulfuron, Flumioxazin, Isoproturon, Lenacil, Linuron, Sulcotrione, Terbutylazine)

45
molécules
détectées
entre 0,1 et
98,6%

14
molécules
jamais
détectées

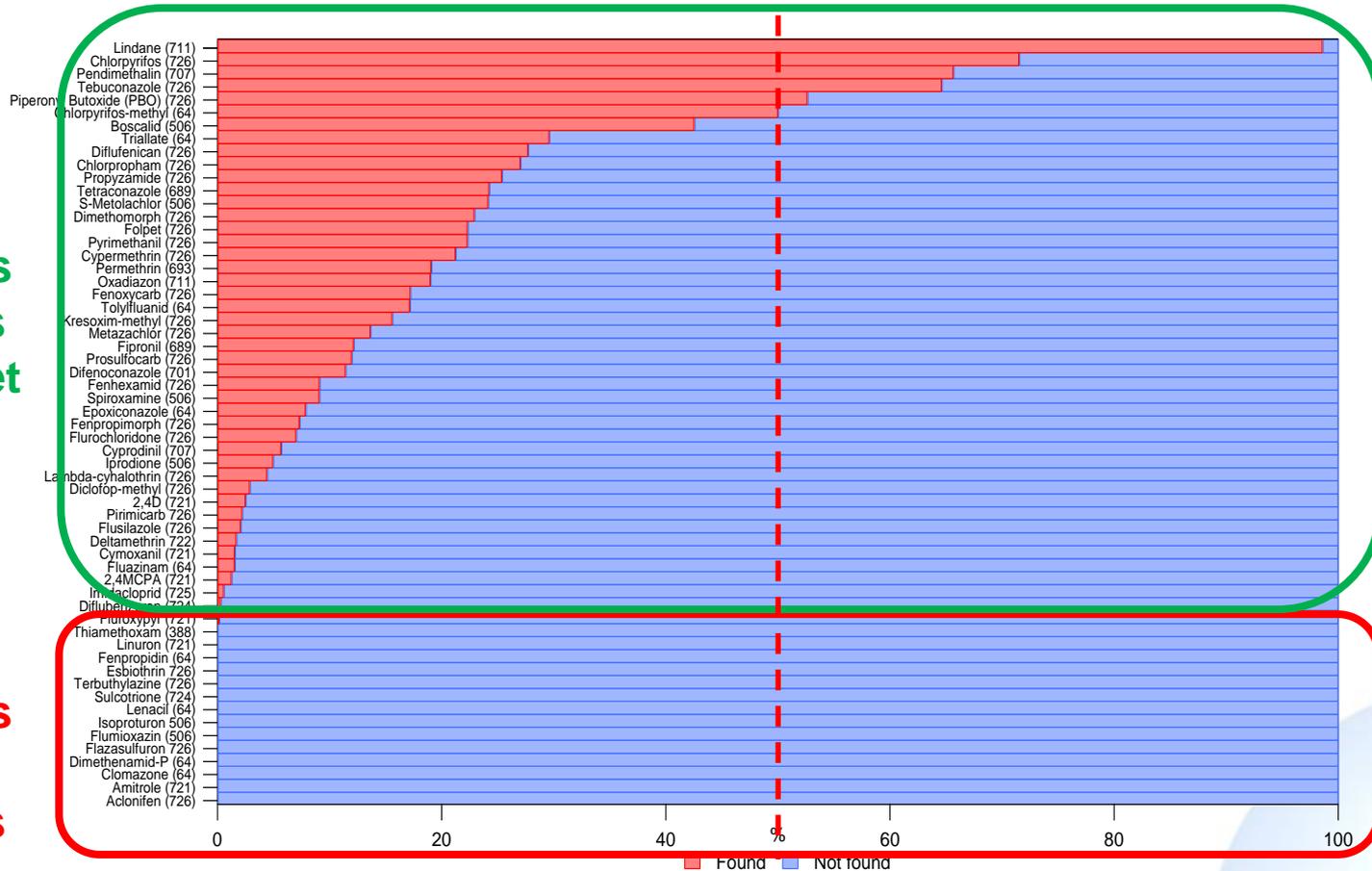


Fréquence de détection $\geq 50\%$ pour 6 molécules

3 insecticides (Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos, Lindane) + **1 synergisant** (PBO)
+ **1 fongicide** (Tebuconazole) + **1 herbicide** (Pendimethalin).

45
molécules
détectées
entre 0,1 et
98,6%

14
molécules
jamais
détectées



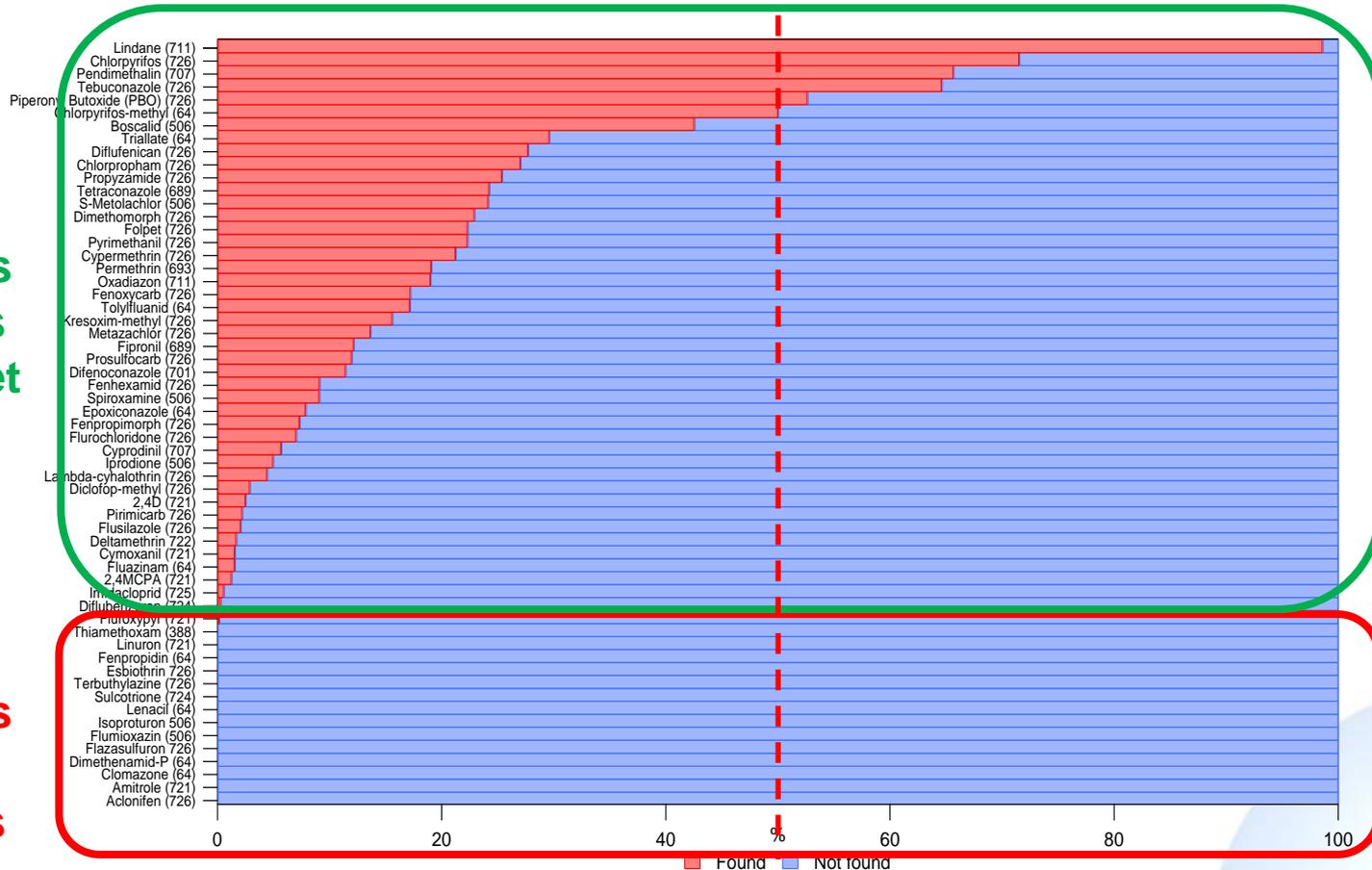
Lindane (98,6%) : interdit pour les traitements agricoles (1998) et biocides (2007)

Chlorpyrifos-methyl (50%) + Chlorpyrifos (71,5%) : viticulture + arboriculture

PBO (52,6%) : synergisant pyréthriinoïdes et carbamates

45
molécules
détectées
entre 0,1 et
98,6%

14
molécules
jamais
détectées

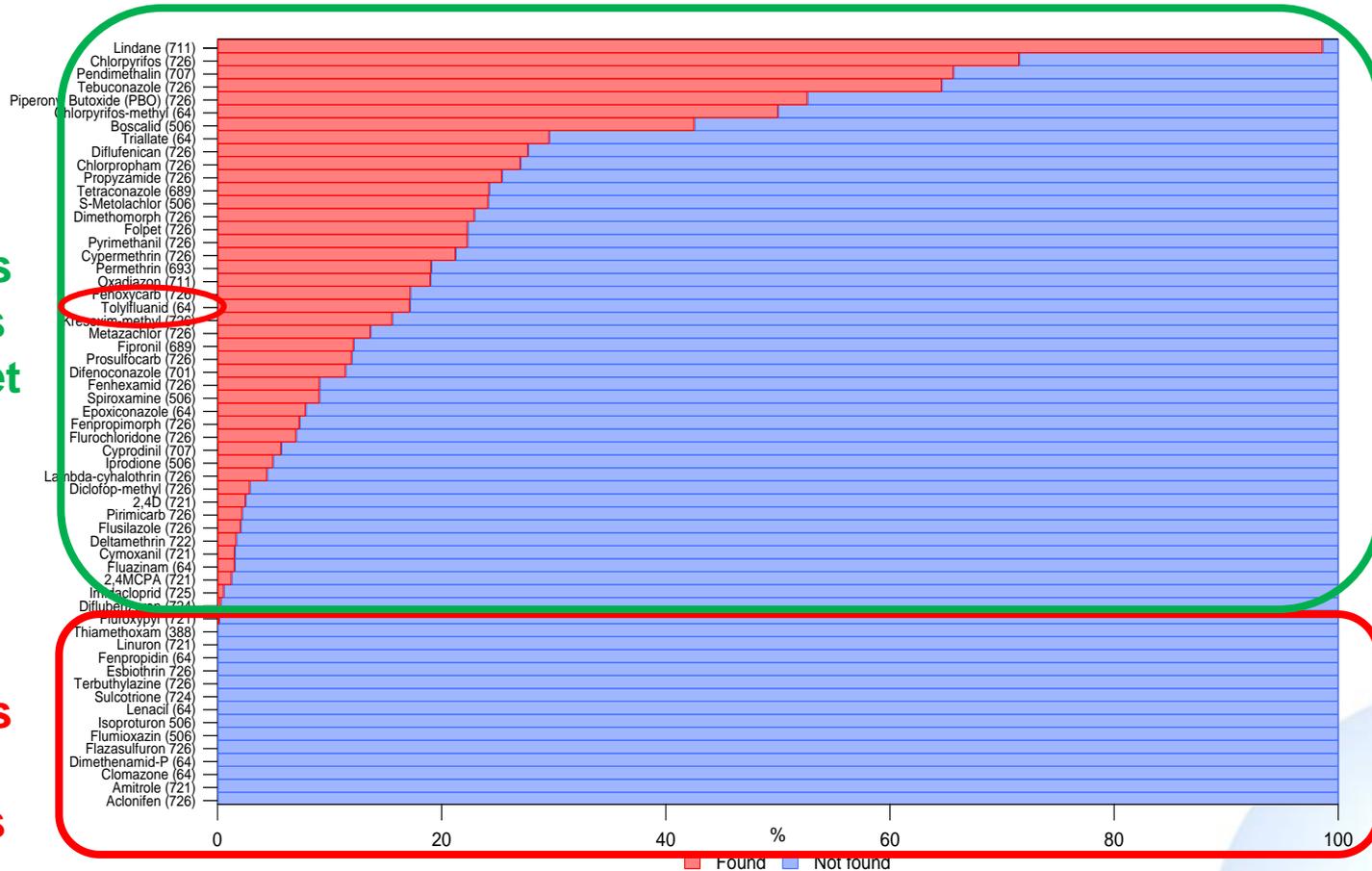


Tebuconazole (64,6%) : botrytis, fusariose...

Pendimethalin (65,7%) : contrôle en pré- et post-émergence des mauvaises herbes

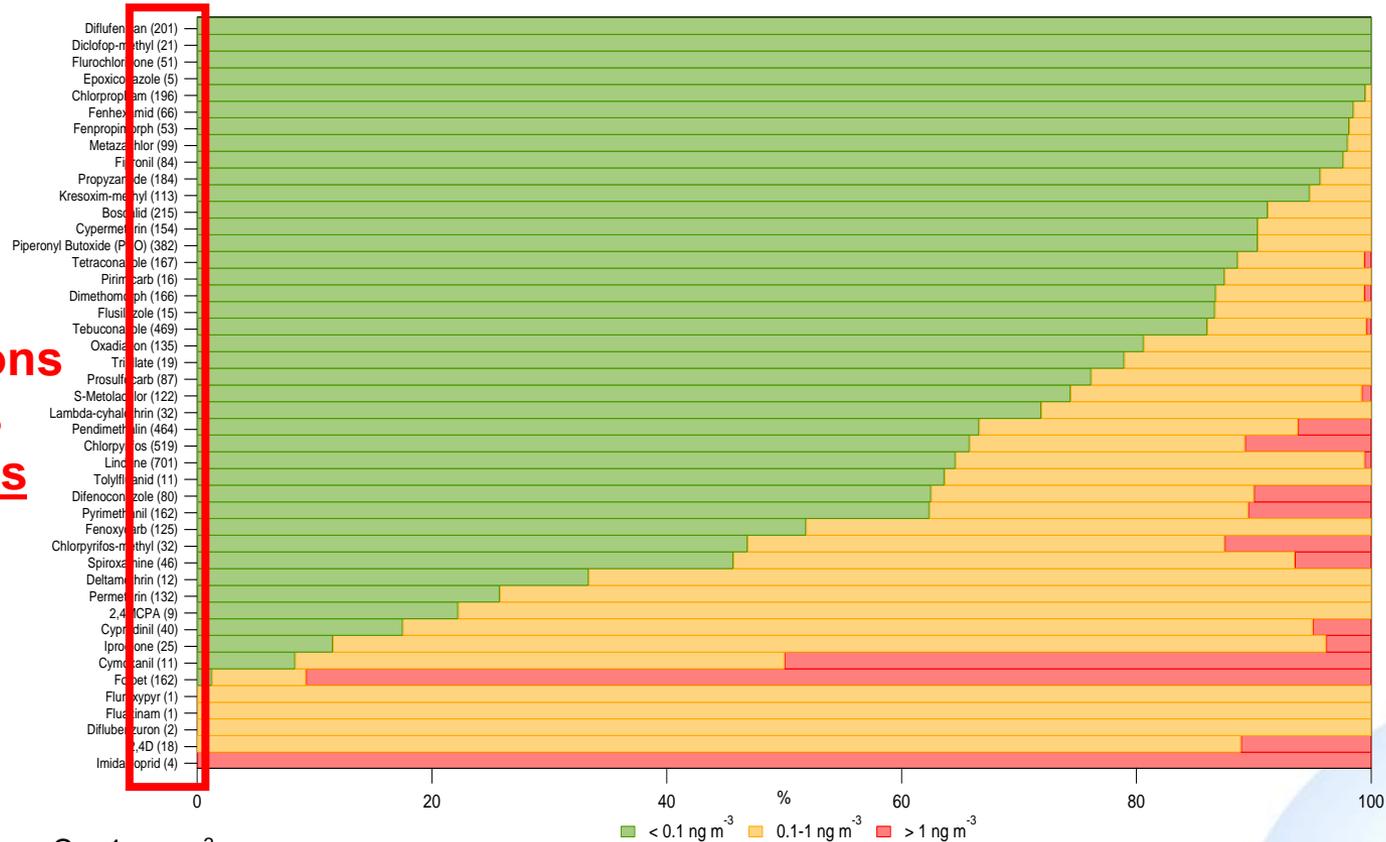
45
molécules
détectées
entre 0,1 et
98,6%

14
molécules
jamais
détectées



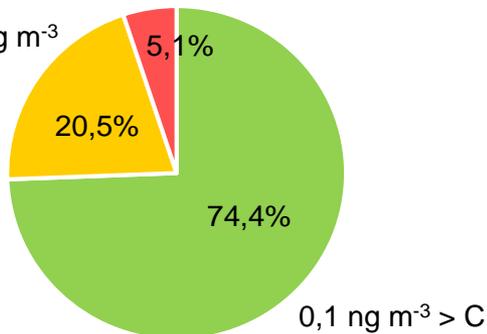
Tolyfluanid (17,2%) : interdit pour les traitements agricoles
mais autorisé comme biocide (antifouling)
→ détecté essentiellement à Nice

**Nombre
d'échantillons
analysés
et détectés**



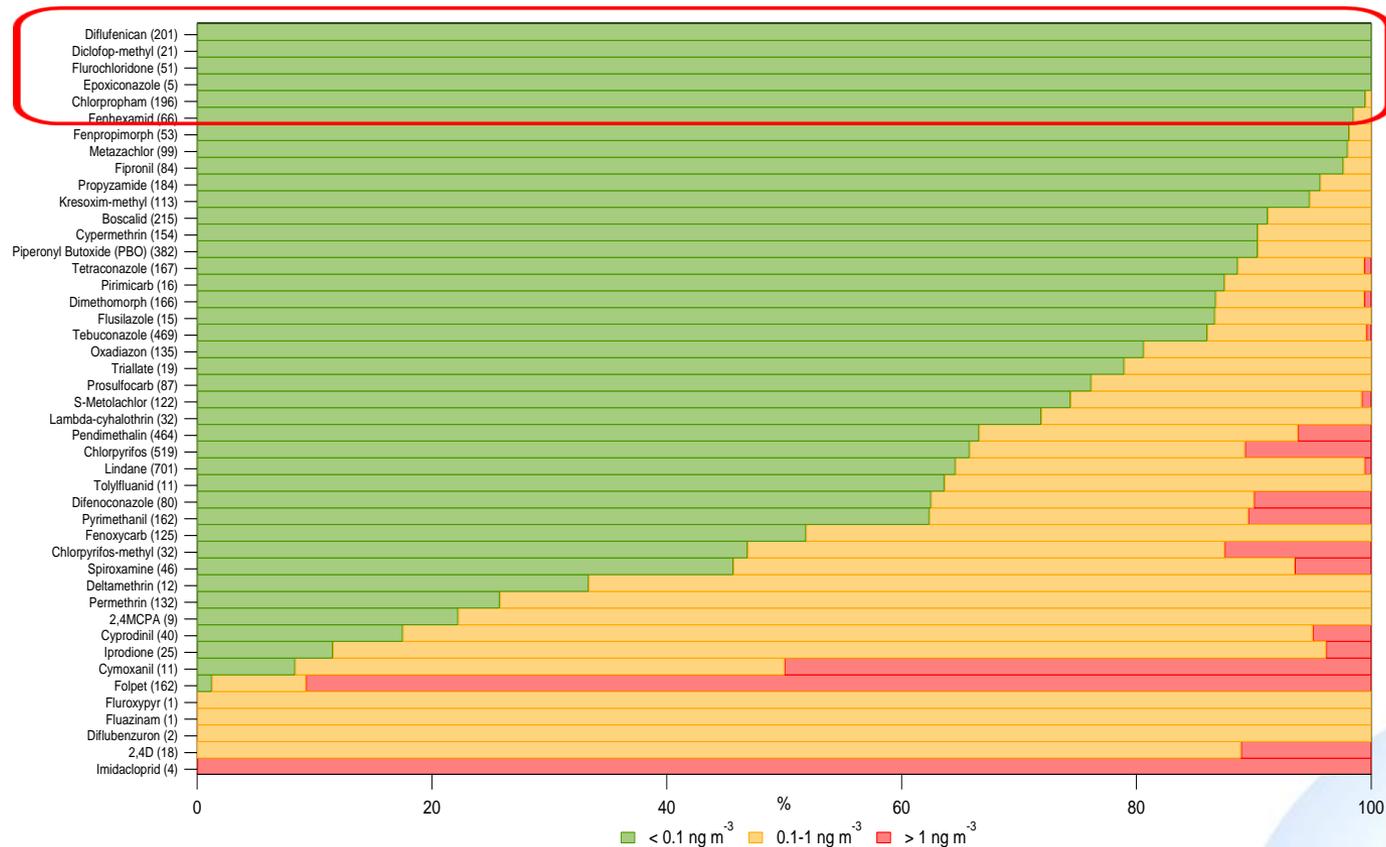
$C < 1 \text{ ng m}^{-3}$

$0,1 \text{ ng m}^{-3} \leq C \leq 1 \text{ ng m}^{-3}$



Réglementation (limite de qualité)

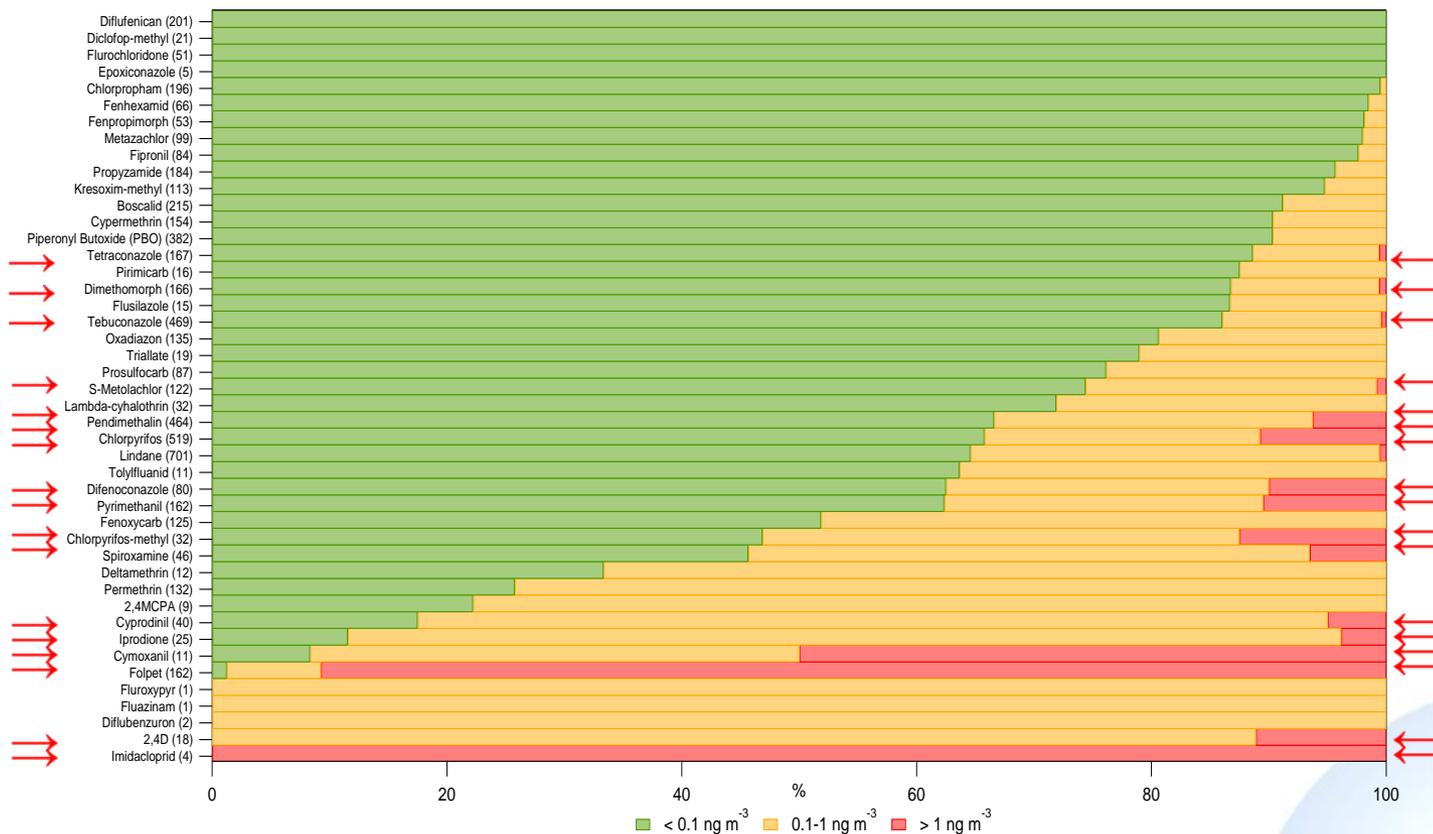
- Limites pour les eaux et les denrées alimentaires
- Aucune réglementation dans les sols et dans l'air



Concentration atmosphérique toujours < 0,1 ng m⁻³ pour 4 molécules

4 herbicides (Diclofop-methyl, Diflufenican, Flurochloridone)

+ 1 fongicide (Epoxiconazole)

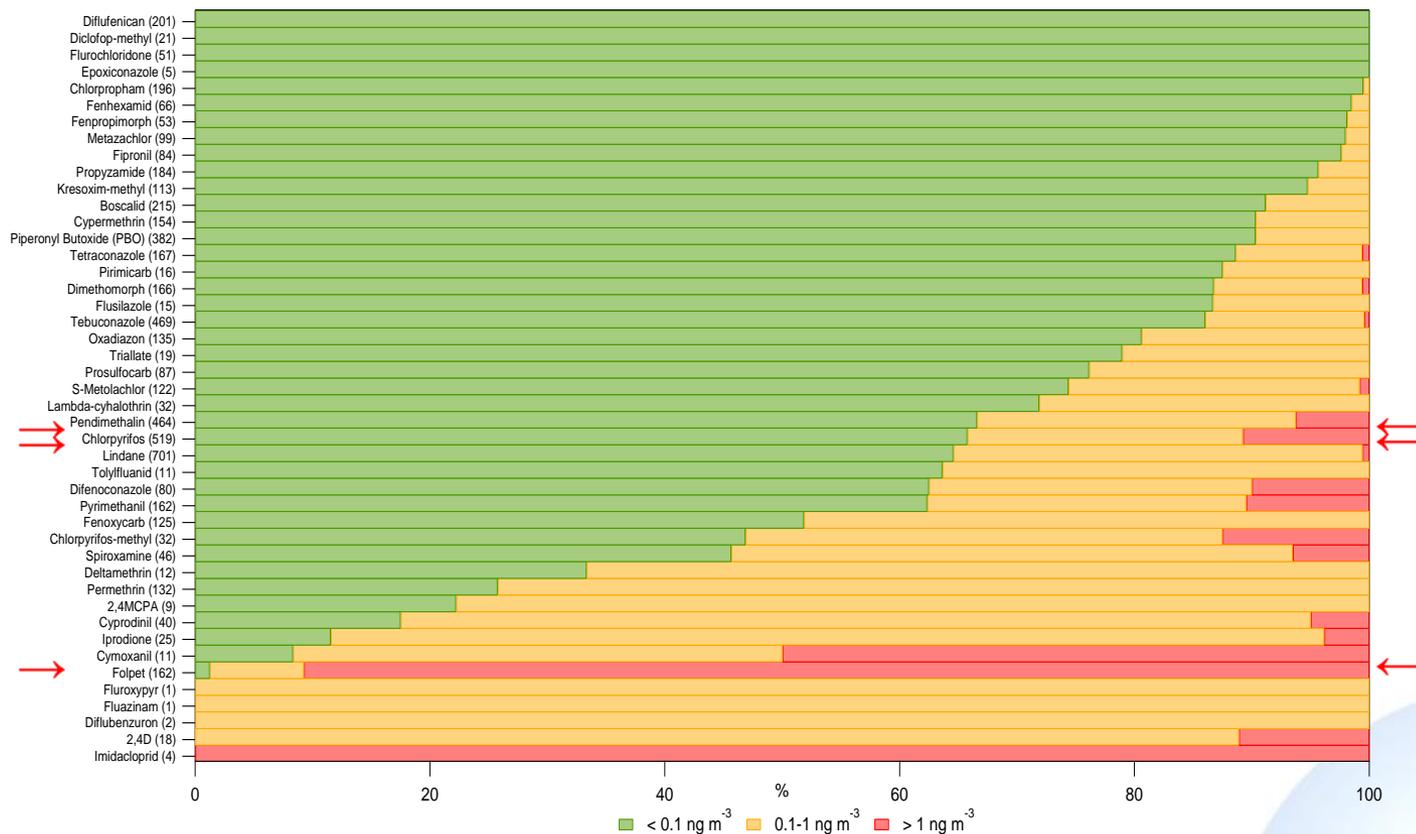


Concentration atmosphérique > 1 ng m⁻³ pour 17 molécules

Les + détectés : Folpet (147/162), Chlorpyrifos (56/520), Pendimethalin (29/464)

Le + fréquent : Imidacloprid (4/4)

Concentration atmosphérique > 1 ng m⁻³



Folpet (max 31,4 ng m⁻³) : jusqu'à 3,95 µg m⁻³ (région Grand Est, 2005)

Chlorpyrifos (max 407,8 ng m⁻³) : jusqu'à 956,3 ng m⁻³ (avant 2009)

Pendimethalin (max 13,4 ng m⁻³) : jusqu'à 117,3 ng m⁻³ (région Centre, 2006)

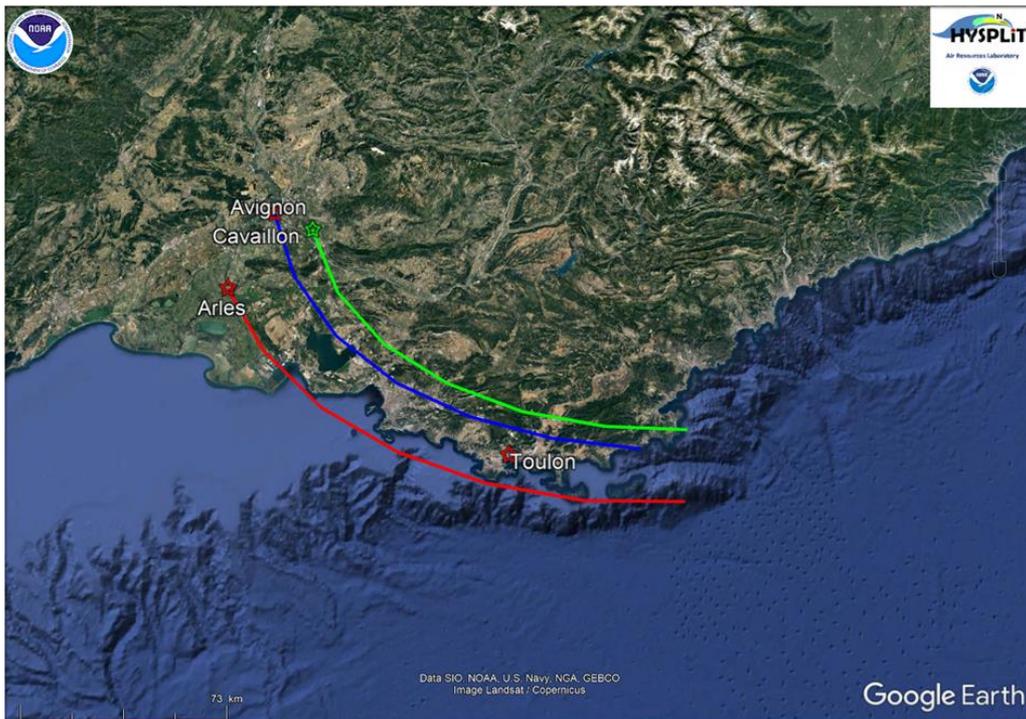
Concentration atmosphérique > 1 ng m⁻³

Le + fréquent : Imidacloprid (4/4) → néonicotinoïdes

(Zhu et al., 2017)



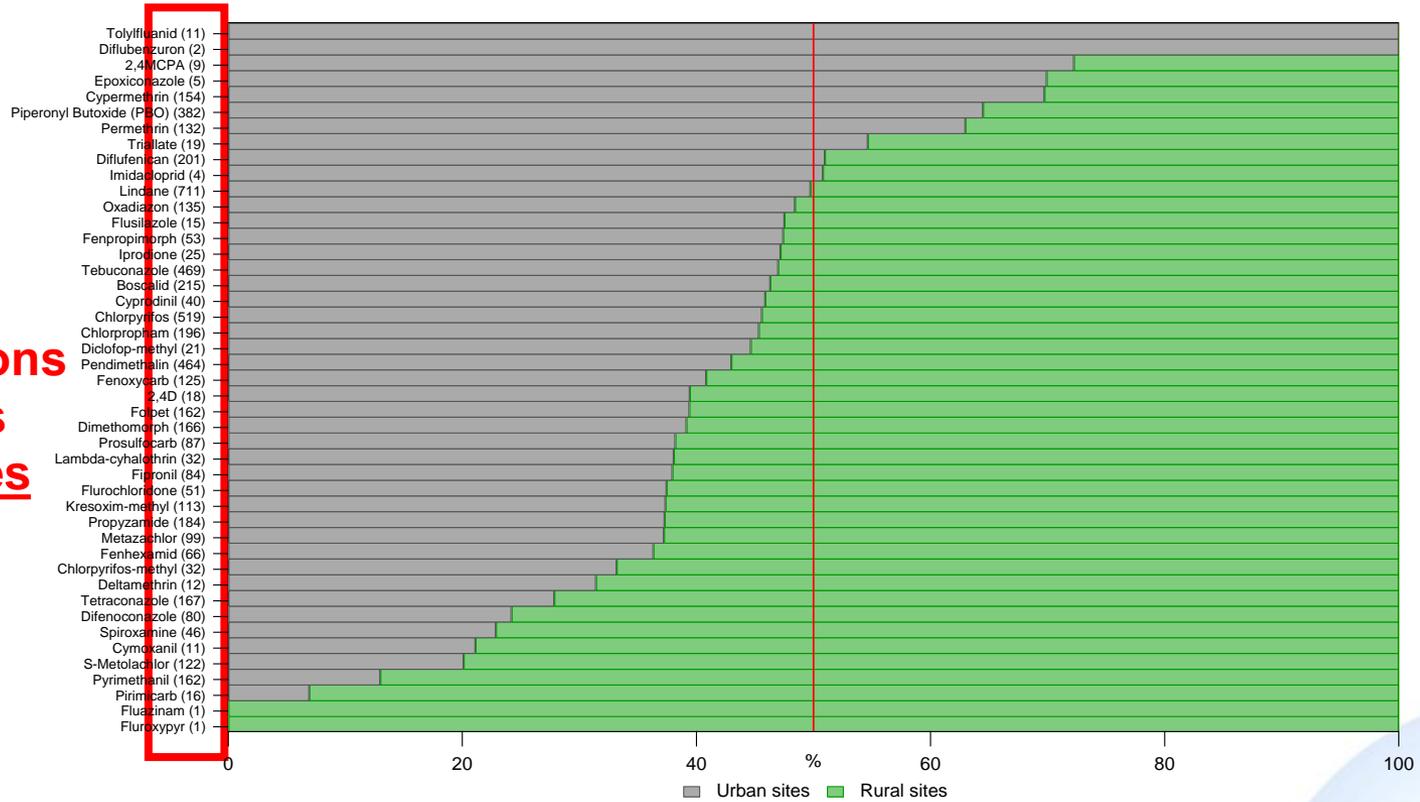
- Détecté le 2 juillet 2012 sur 4 sites simultanément
- Concentrations allant de 3,3 à 7,3 ng m⁻³

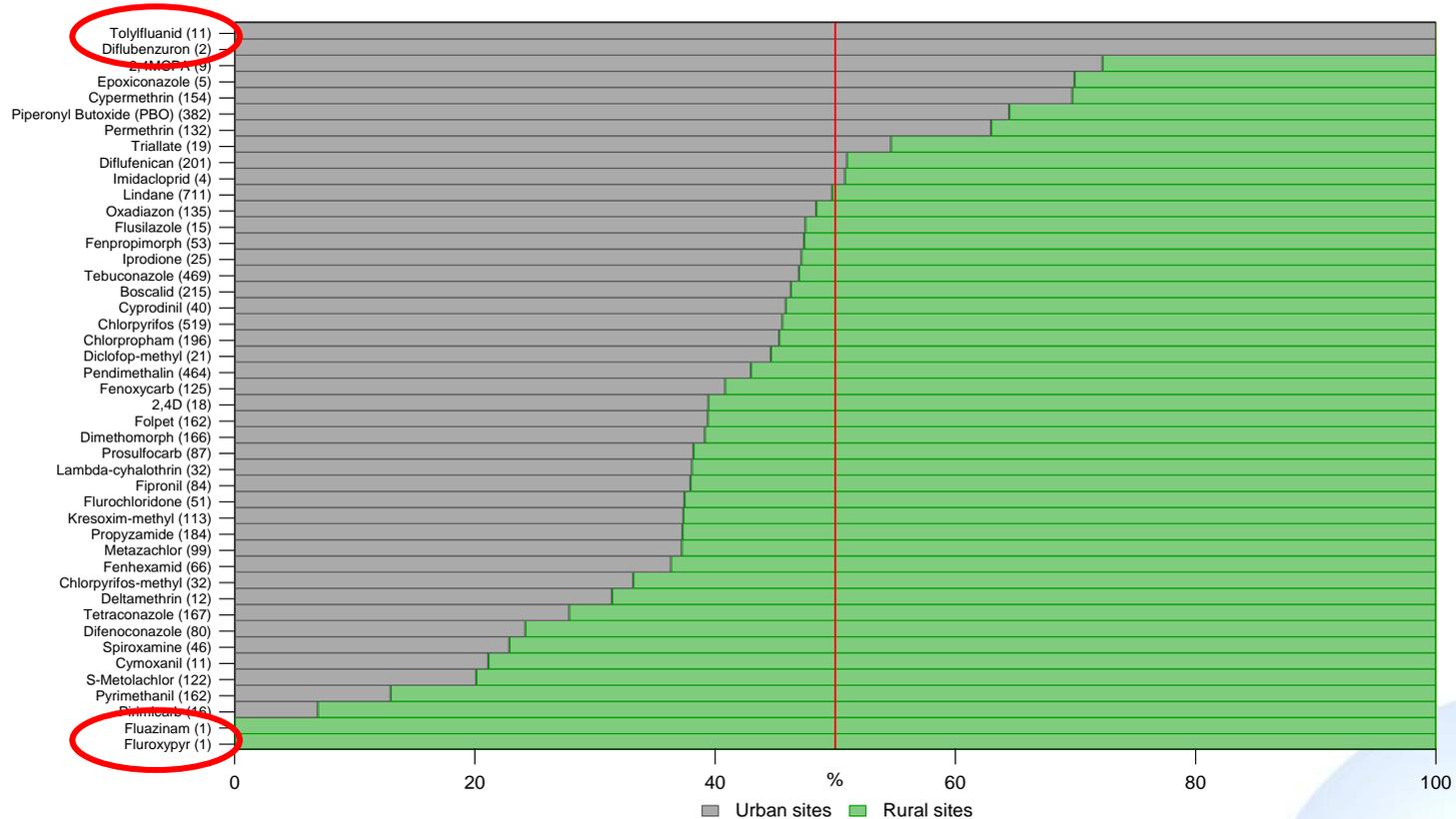


- Eté 2012 : dérogation de traitement pour les traitements préventifs des palmiers sur l'agglomération Toulon Provence Méditerranée
- Hypothèse de transport à l'échelle régionale

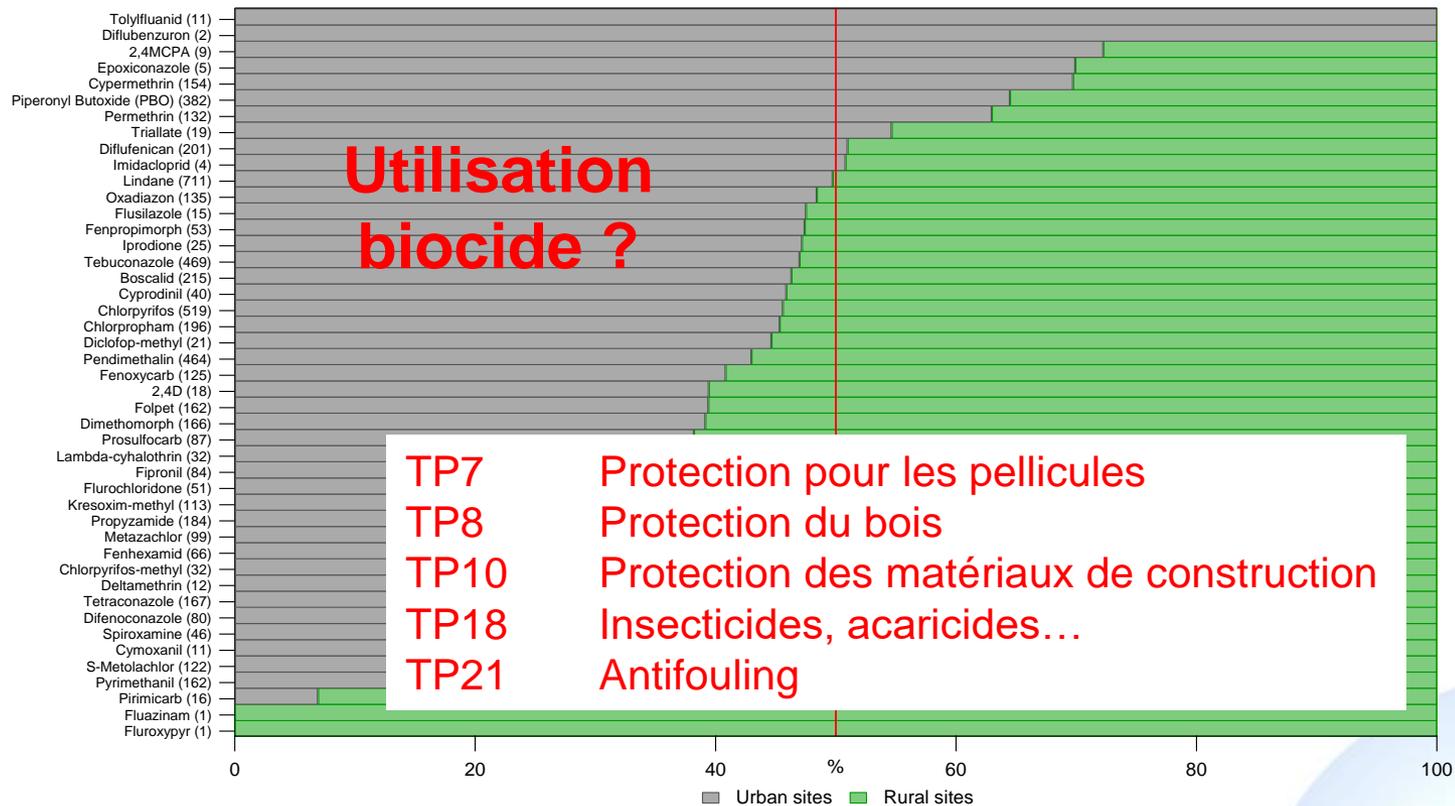
(JORF, 2012; NOAA HYSPLYT model)

**Nombre
d'échantillons
analysés
et détectés**





- **Tolyfluanid (F) + Diflubenzuron (I)** → uniquement sites urbains
- **Fluazinam (F, 07/2017) + Fluroxypyr (H, 05/2012)** → uniquement site rural (Cavaillon)



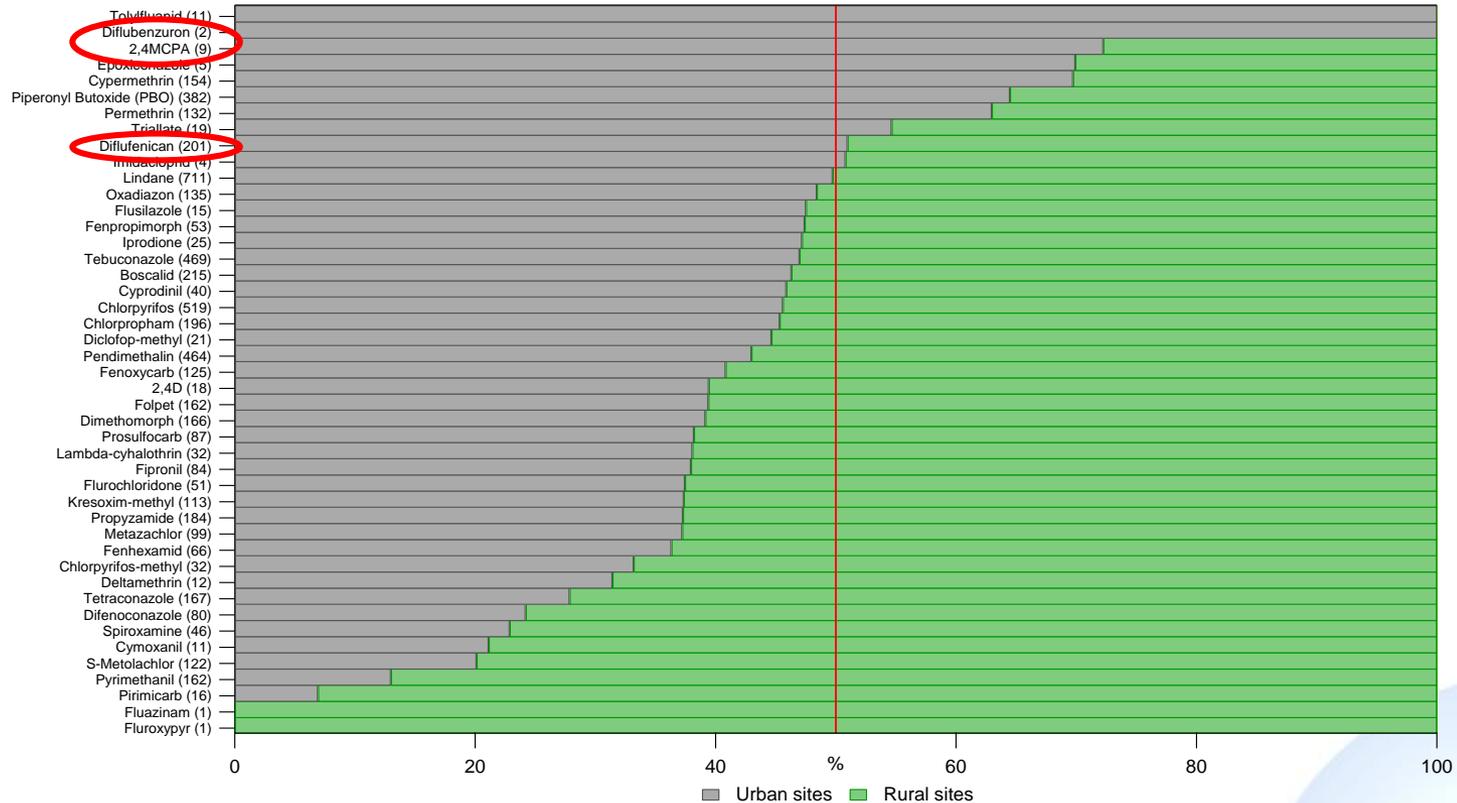
TP7 : Tolyfluanid, Tebuconazole

TP8 : Tolyfluanid, Cyperméthrin, Permethrin, Fenpropimorph, Tebuconazole

TP10 : Tebuconazole

TP18 : Diflubenzuron, Cyperméthrin, PBO, Permethrin, Imidacloprid

TP21 : Tolyfluanid




 Banque Nationale des ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés

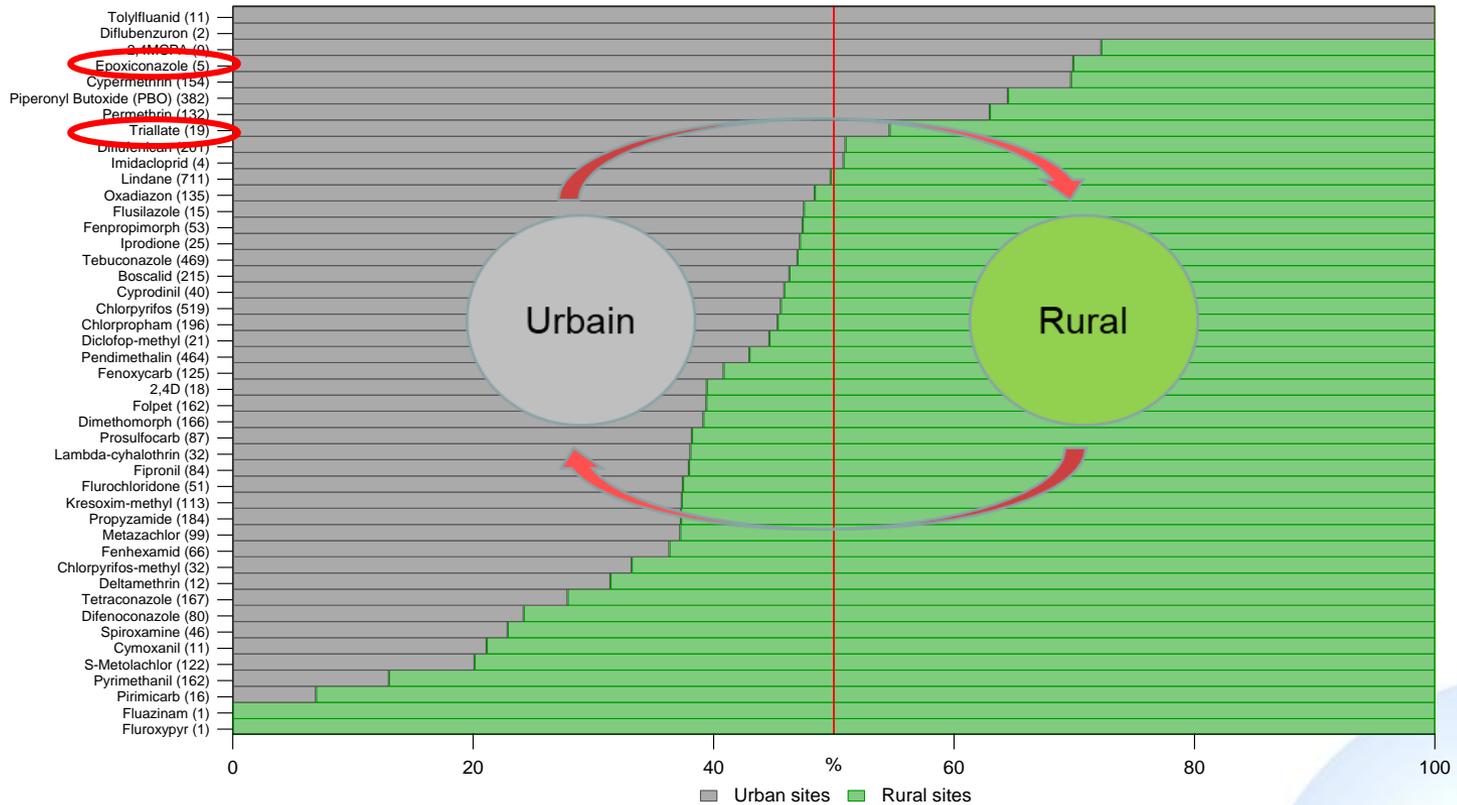

 INERIS


 ONEMA

→ Ventes au département disponible

Diflubenzuron (fleurs, plantes vertes)
2,4MCPA (désherbant)
Diflufenican (désherbant urbain)

utilisations urbaines



MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE L'ÉNERGIE

Banque Nationale des ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés

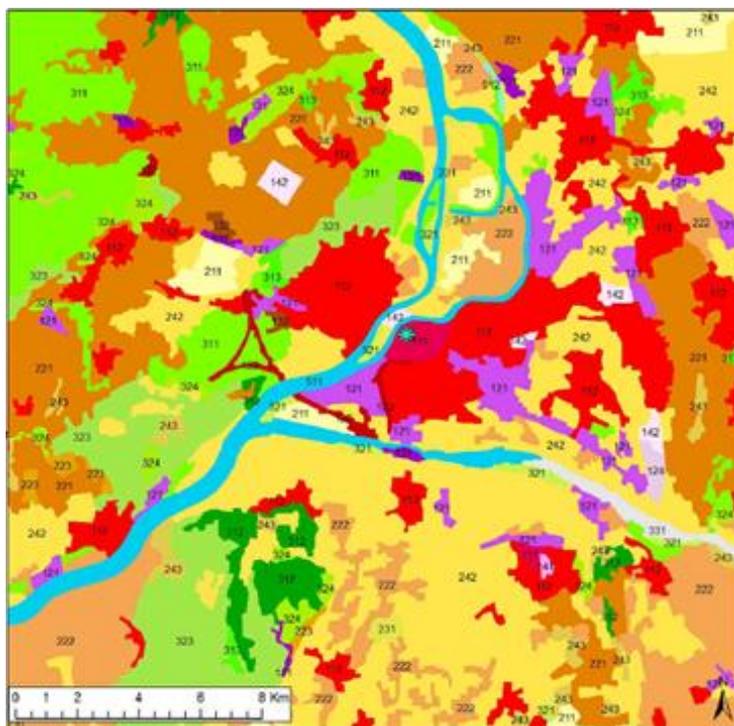
→ Vente au département disponible

Epoxiconazole (céréales, bettraves)

Triallate (oléagineux, bettraves)

utilisations rurales

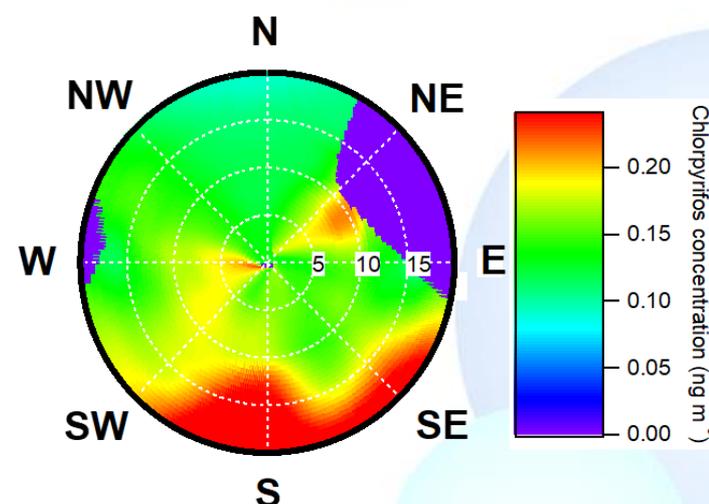
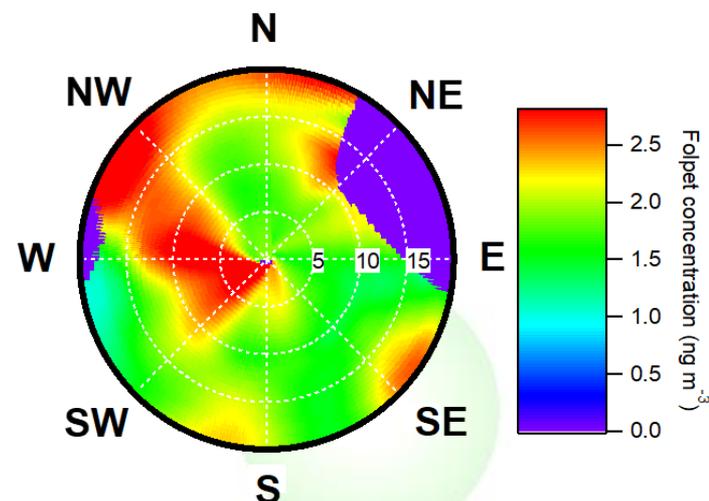
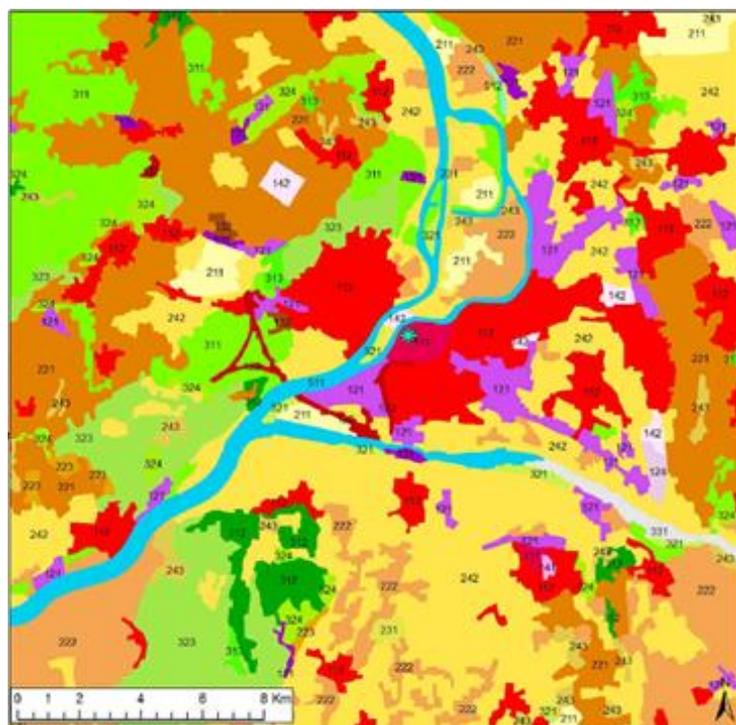
Avignon – années 2012 à 2017



111		Tissu urbain
112		
121		
122		
142		
211		Terres arables hors périmètres d'irrigation
221		Vignobles
222		Vergers et petits fruits
223		Oliveraies
242		Zones agricoles hétérogènes
243		
311		Forêts
312		
313		
321		Milieux à végétation arbustive et/ou herbacée
323		
324		
511		Cours et voies d'eau

Avignon – années 2012 à 2017

221		Vignobles
222		Vergers et petits fruits

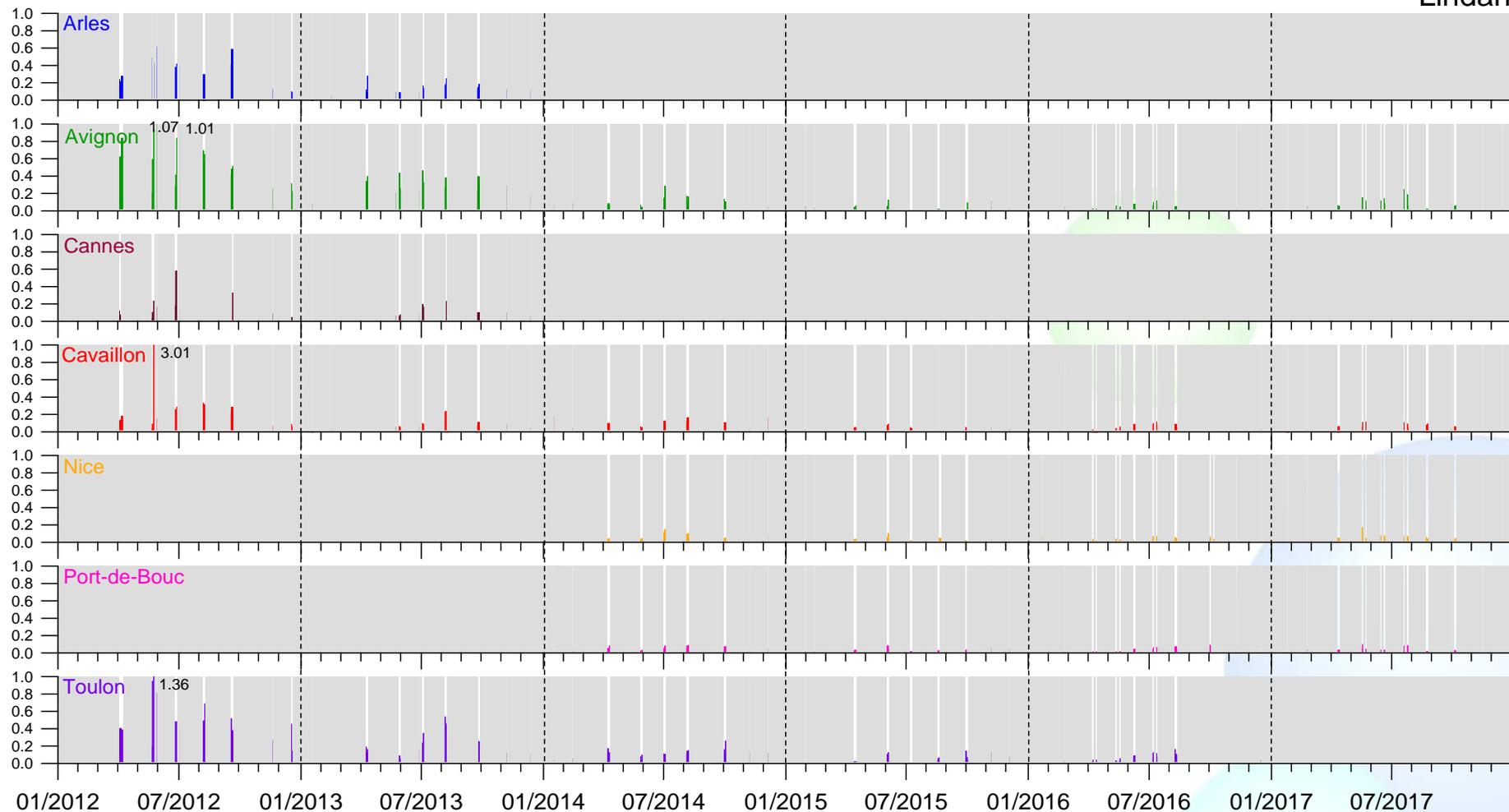


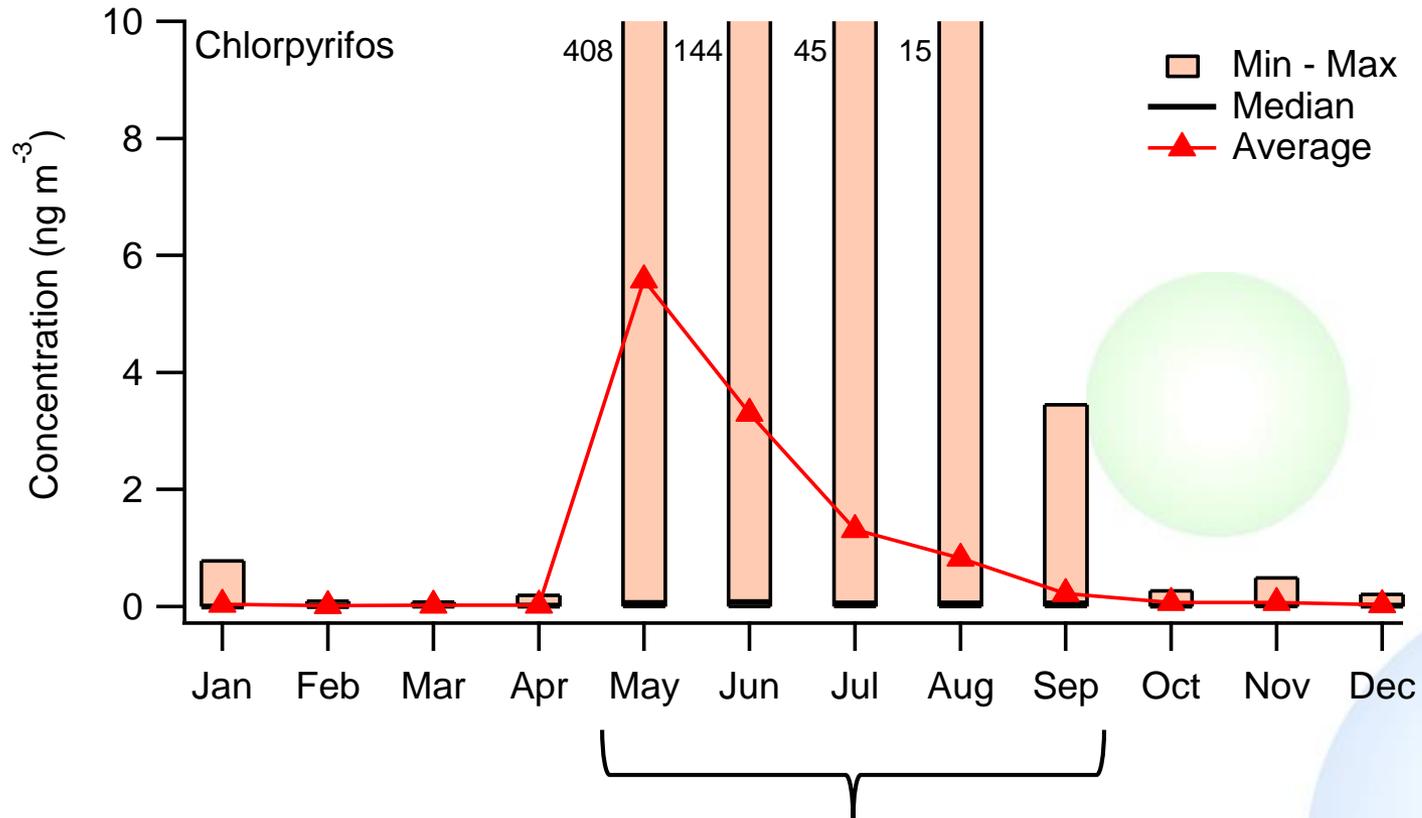
→ Transport local vers le site urbain

Distribution temporelle

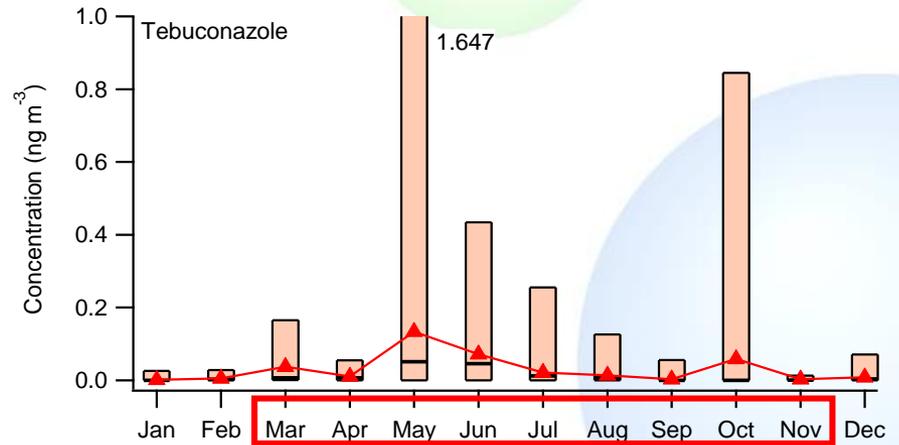
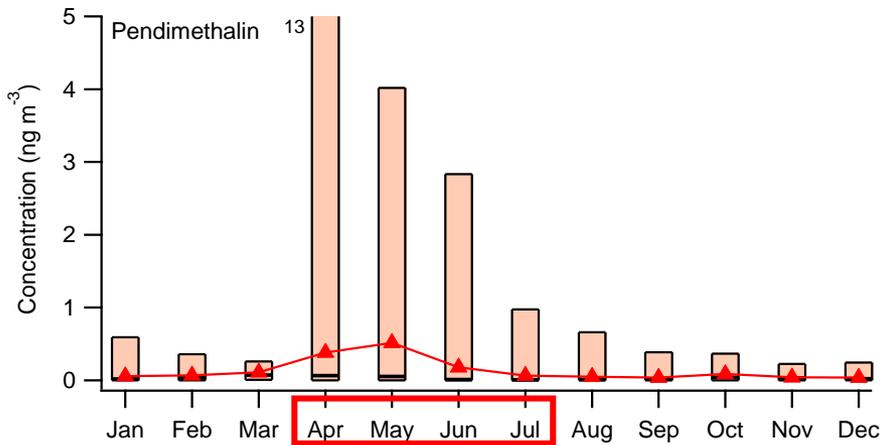
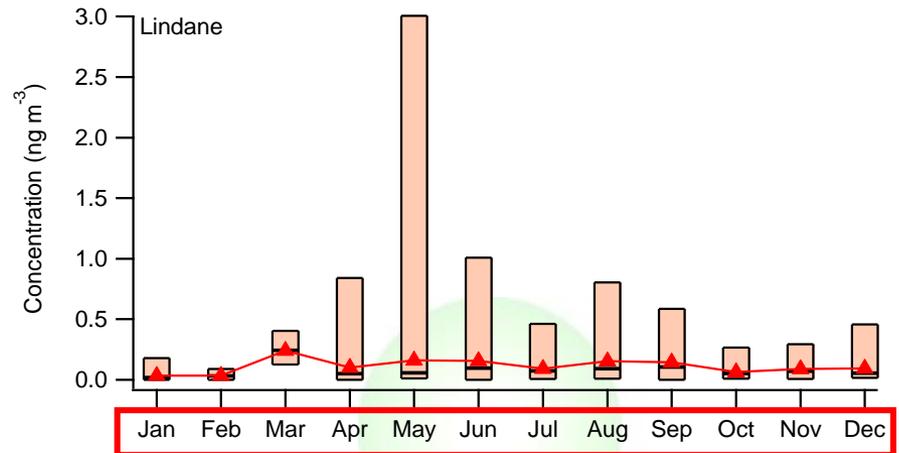
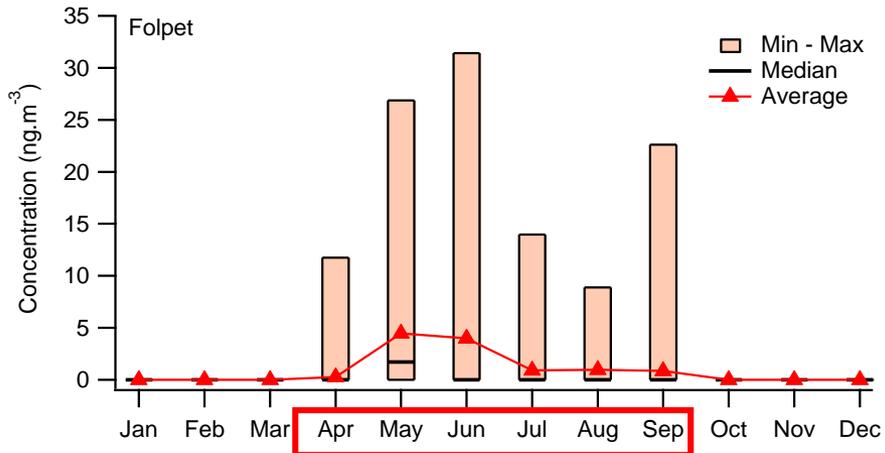
Concentration (ng.m⁻³)

Lindane

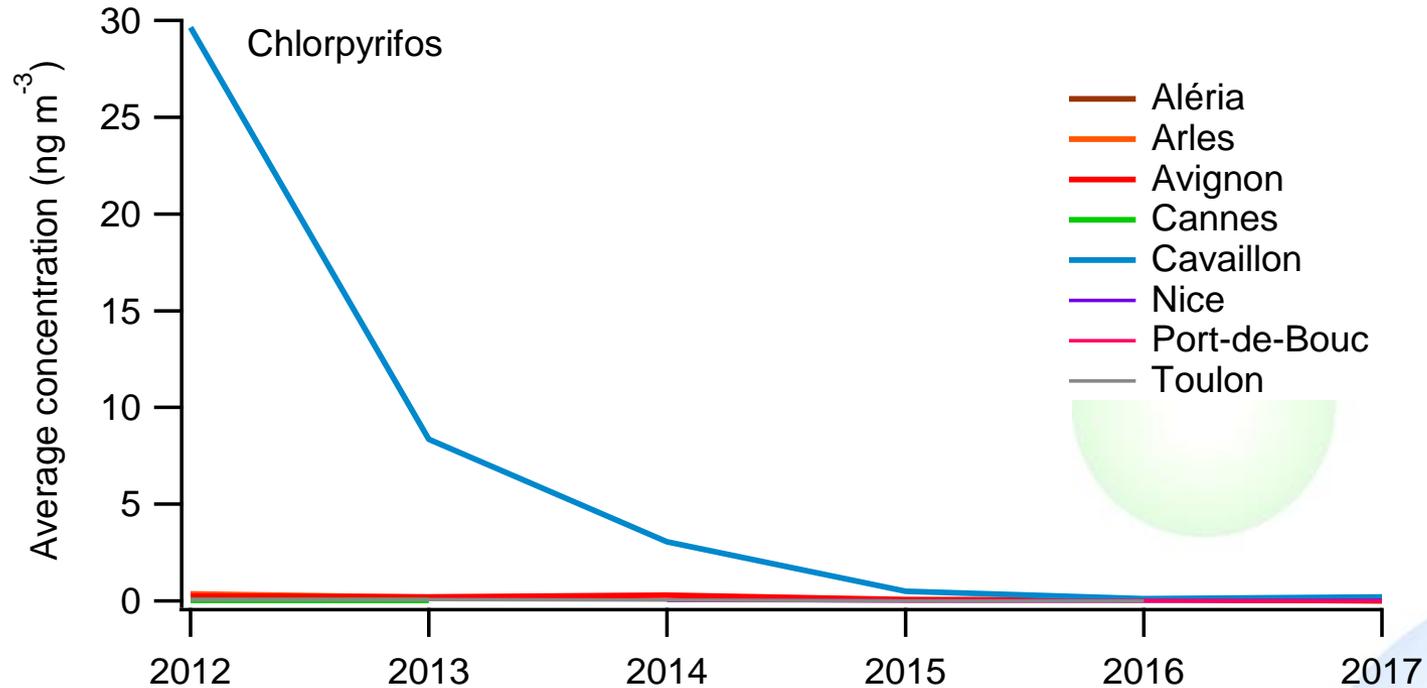




- Période de traitement
- Période d'exposition
- Meilleure période de mesure ?

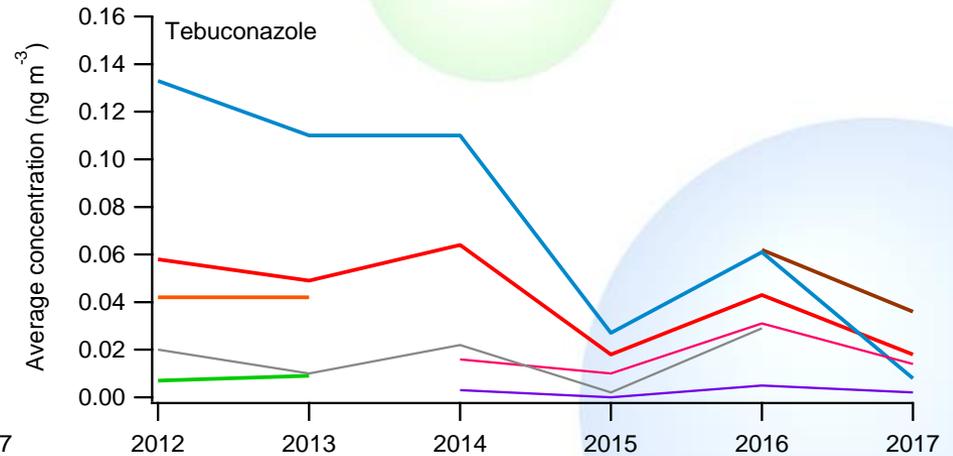
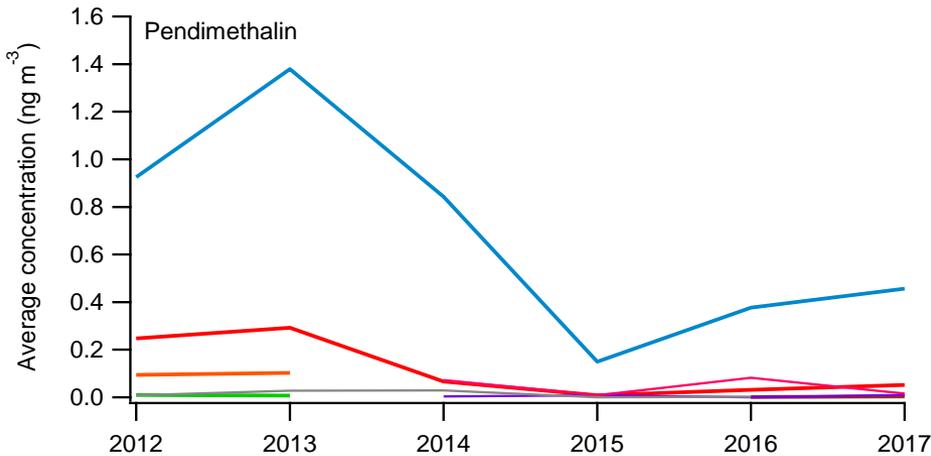
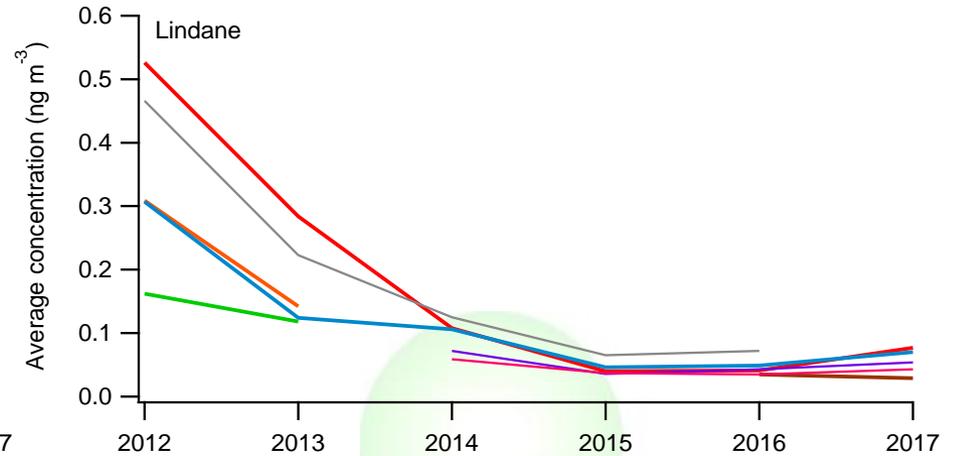
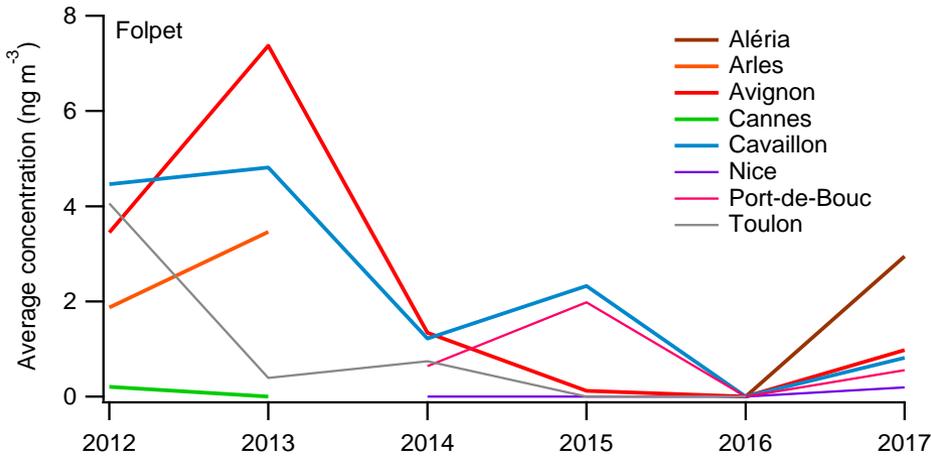


→ Traitements saisonniers : influence pédo-climatique (sol, T, RH...)



→ Interdiction en 02/2018

→ Prévention auprès des utilisateurs de Cavaillon :
changement de comportement ?
remplacement par une autre substance active ?



→ Tendence à une diminution globale dans l'air

→ Augmentation des concentrations en 2017 pour certains PPP

Aucune détection

Glufosinate d'ammonium AMPA



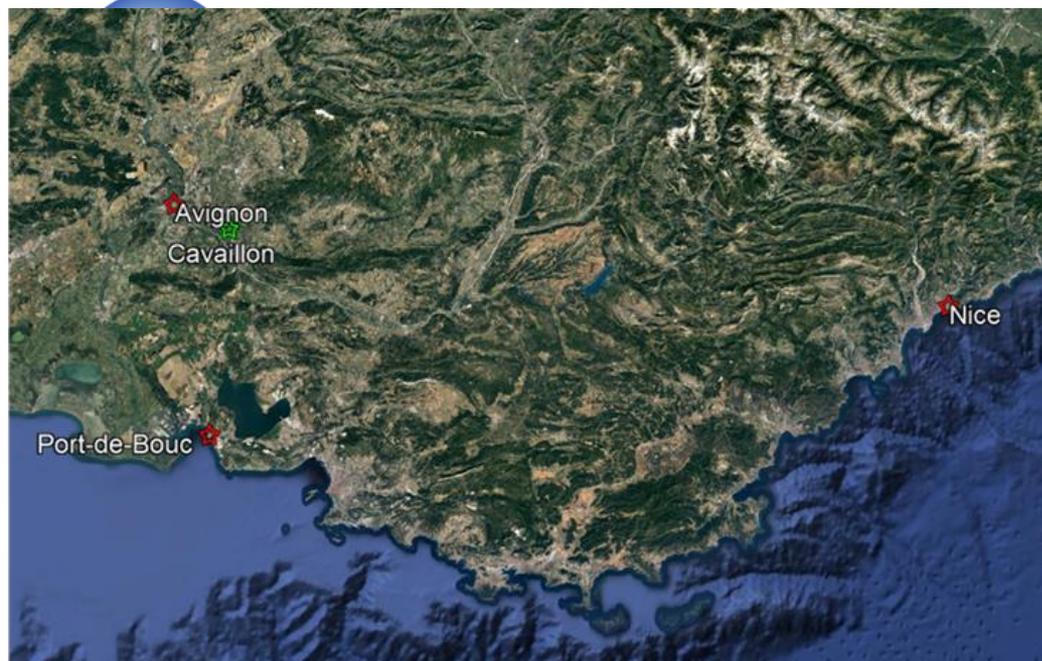
J'ai demandé au gouvernement de prendre les dispositions nécessaires pour que l'utilisation du glyphosate soit interdite en France dès que des alternatives auront été trouvées, et au plus tard dans 3 ans. #MakeOurPlanetGreatAgain
18:10 - 27 nov. 2017

Glyphosate

- 1 détection (0,298 ng m⁻³)
- 3 détections (de 0,178 à 1,043 ng m⁻³)
- 0 détection
- 1 détection (0,381 ng m⁻³)
- 0 détection



Fréquence de détection : 6,8%



Site	Typologie	Période	Nombre total d'échantillons
Avignon (Vaucluse)	Urbaine	10 Mars 2015 22 Déc. 2016	14
Cavaillon (Vaucluse)	Rurale	10 Mars 2015 22 Déc. 2016	13
Nice (Alpes-Maritimes)	Urbaine	18 Jan. 2014 22 Déc. 2016	22
Port-de-Bouc (Bouches-du-Rhône)	Urbaine	18 Jan. 2014 22 Déc. 2016	22
Toulon (Var)	Urbaine	20 Avril 2015 13 Juin 2015	3

ORP PACA-Corse

Mesure



→ Inventaire des usages et des pratiques agricoles

→ Emissions vers l'atmosphère

→ Transformations chimiques

Modèle

COPP'R

COPP'R - modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytosanitaires à l'échelle Régionale



Contamination de l'air par les produits phytopharmaceutiques avérée
→ ORP PACA - Corse

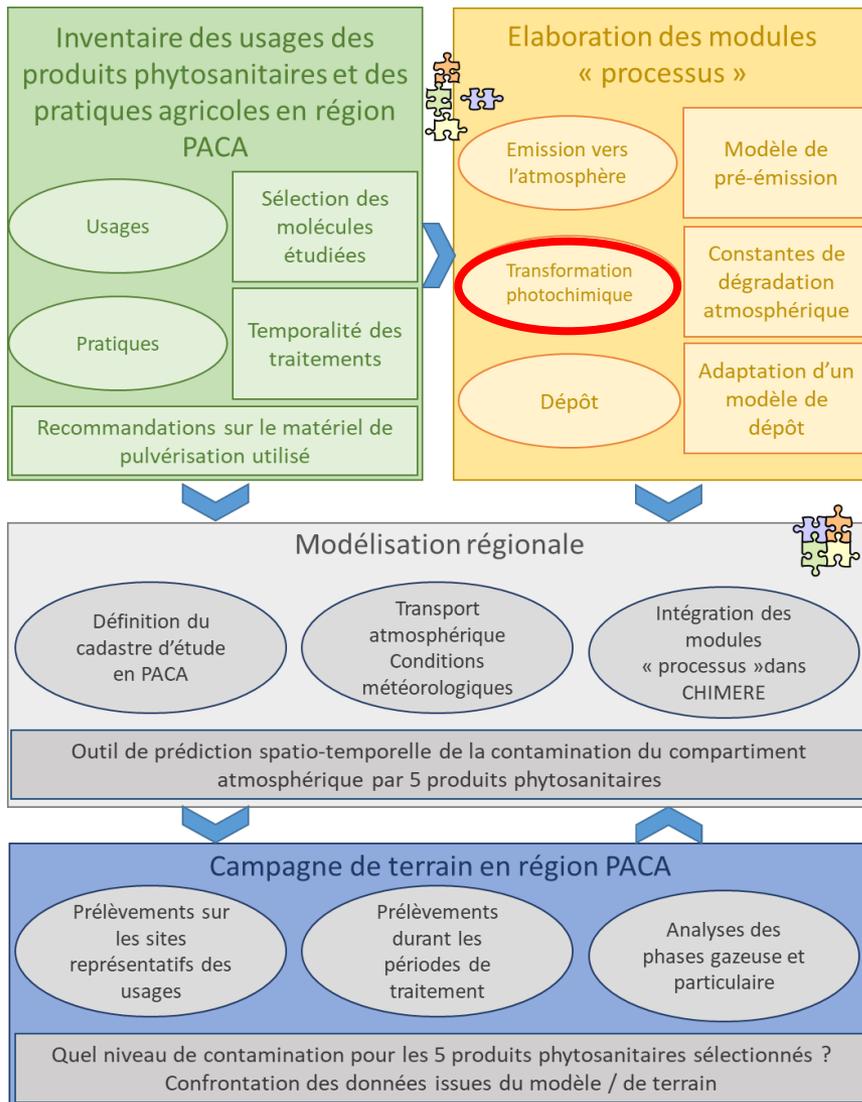
Niveau de contamination dépend d'un ensemble de processus : émissions (pendant le traitement et en post application), puits (dégradation chimique, dépôts), transport.

Absence d'outil de modélisation intégrant ces processus à des échelles spatio-temporelles adéquates

COPP'R - modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytosanitaires à l'échelle Régionale



- **Prédire** la contamination de l'atmosphère par les PPP en lien avec pratiques agricoles, à une échelle régionale, et déterminer les conséquences en termes d'exposition des populations,
- **Interpréter** les données ponctuelles des AASQA,
- **Aider** à optimiser le protocole d'échantillonnage des AASQA.



Associer les compétences scientifiques et techniques de 7 partenaires, notamment autour d'axe :

- en **agro-équipements** pour les matériels utilisés et les pratiques d'utilisation (Irstea, CRA),
- **agronomique** en ce qui concerne les pratiques de protection des cultures (Irstea, CRA, INRA),
- **chimique** pour le devenir atmosphérique des composés (LCE),
- **biophysique** en ce qui concerne les échanges sol/végétation/atmosphère (INRA)
- de **modélisation** (INERIS),
- de **météorologie** (Air PACA, LCE).

Inventaires des usages de PPP et des pratiques agricoles en région PACA

Objectif : définir les principales SA qui risquent d'être émises dans l'air en PACA

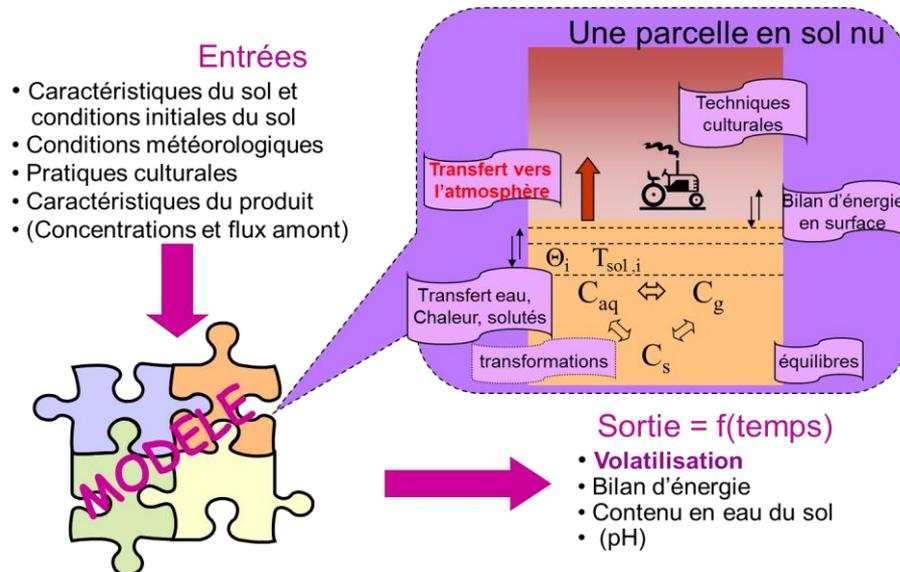
1. **Occupation des sols** par les différentes cultures de la région PACA
→ Corine Land Cover, Recensement Général Agricole, Ilots PAC ou Registre Parcellaire Graphique
2. Connaissance des **usages** et de leur **spatialisation**
→ BNV-d, système spatialisé de la BNV-d
3. Connaissance des **calendriers de traitement** des principales cultures et des **matériels de pulvérisation** utilisés pour ces traitements
→ BNV-d, interviews d'experts de la région PACA, travaux antérieurs Irstea, CRA

Elaboration des modules « processus »

Objectif : fournir au modèle de chimie-transport CHIMERE les briques élémentaires décrivant chacun des processus spécifiques aux PPP

1. Emissions vers l'atmosphère (dérive aérienne + volatilisation de post application)

→ données expérimentales acquises antérieurement et en cours d'exploitation ; modèle Volt'Air



Elaboration des modules « processus »

Objectif : fournir au modèle de chimie-transport CHIMERE les briques élémentaires décrivant chacun des processus spécifiques aux PPP

1. **Emissions** vers l'atmosphère (dérive aérienne + volatilisation de post application)

→ données expérimentales acquises antérieurement et en cours d'exploitation ; modèle Volt'Air

2. **Transformations chimiques** (partition gaz/particule, constantes de dégradation)

→ modèles d'adsorption (Junge-Pankow, Mackay) ou de thermodynamique (Secondary Organic Aerosol Processor) ; modèle (AOPWIN) + données expérimentales

Modélisation régionale

Objectif : modifier le modèle de chimie-transport CHIMERE afin de prendre en compte le transport, le dépôt et la réactivité des 2 à 3 molécules.

CHIMERE :

- modèle méso-échelle càd simulant la troposphère (de la surface à 20hPa, 10 km d'altitude) pour une résolution horizontale de 1 à 100 km et sur des domaines d'étude allant de la ville au continent
- ne comporte aucun module spécifique aux PPP.

1. Tests préalables de la chaîne de modélisation (pré-processing, ...)

→ modification du code CHIMERE pour intégrer les nouvelles molécules, prise en compte de la réactivité, modification du pré-processeur d'émissions...

2. Simulations de conditions réelles (en adéquation avec la campagne de terrain)

→ simulation sur la région PACA (ou en partie à 3-4 km de résolution) sur la période couvrant la campagne de mesures

Campagne de terrain

Objectif : 1^{ère} évaluation du modèle par comparaison avec une campagne de mesures sur la région PACA

Site de prélèvements → Cavaillon

Temporalité des prélèvements → 2 mois consécutifs (en lien avec les calendriers de traitement)

Prélèvements → méthodologie Air PACA / LCE

Développer un outil prédictif de la contamination spatio-temporelle de l'air par les PPP

→ Apporter une information complémentaire à la mise en place du réseau de surveillance à l'échelle nationale préconisée par le plan Ecophyto et l'Anses

Perspectives après le projet

- couvrir l'ensemble du territoire sur toute la gamme temporelle nécessaire
- aider à mieux définir la stratégie d'échantillonnage à mettre en place
- interpréter les observations de terrain des diverses AASQA
- prédire la contamination atmosphérique par les PPP
- déduire l'exposition des populations par la voie atmosphérique
- évaluer la pertinence des mesures de réduction des utilisations des PPP avant leur mise en œuvre
- optimiser l'échantillonnage pour la surveillance de l'exposition des populations

ORP PACA-Corse

Mesure



Modèle

COPP'R

→ Inventaire des usages et des pratiques agricoles

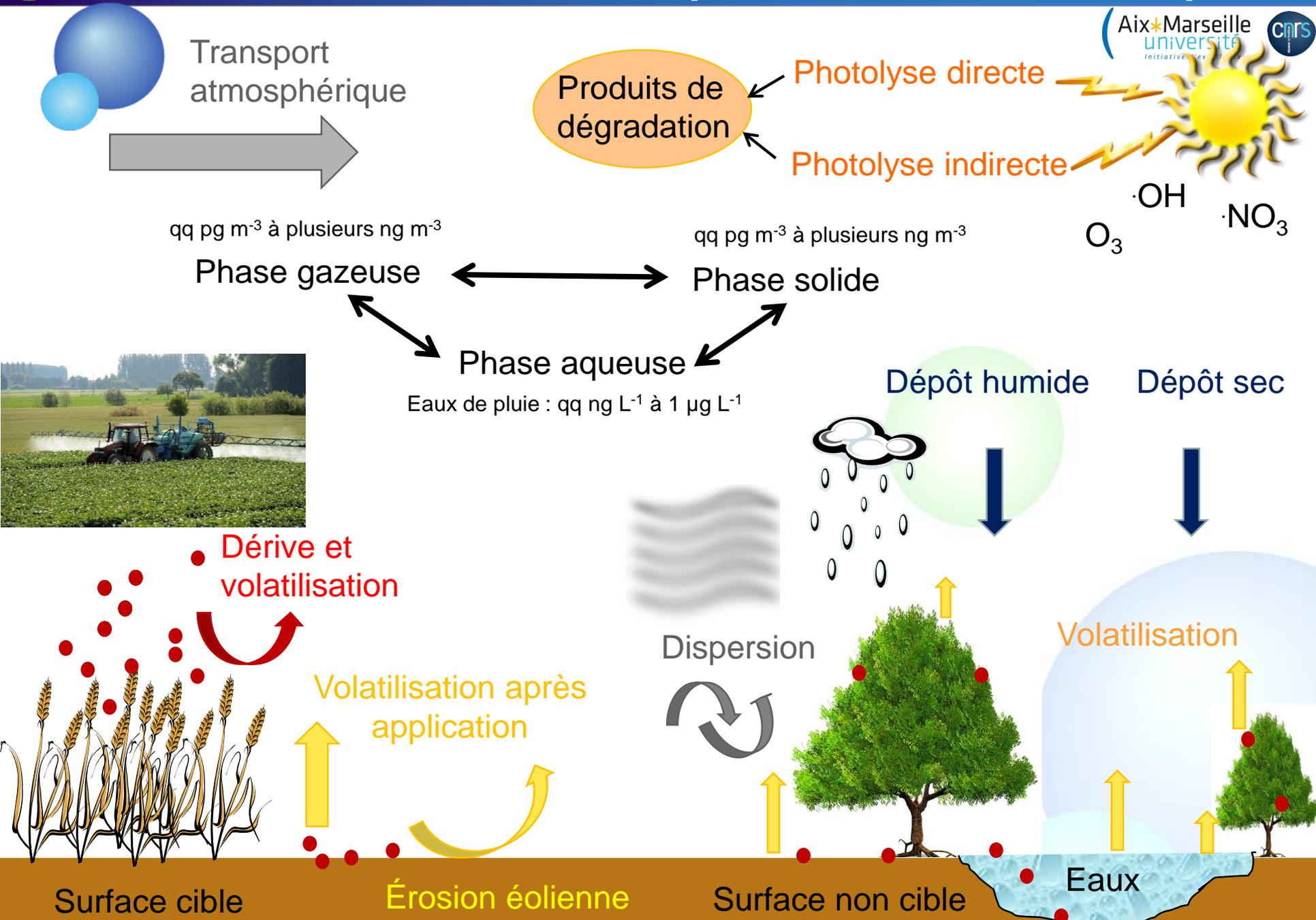
→ Emissions vers l'atmosphère

→ **Transformations chimiques**

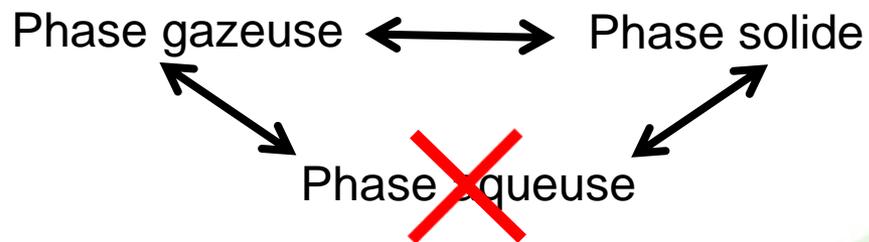
- Cinétiques
- Produits de transformation

PESTOX
MITODIAPM

Réactivité des pesticides dans l'atmosphère



Quel est le temps de séjour pour les pesticides dans l'atmosphère ?

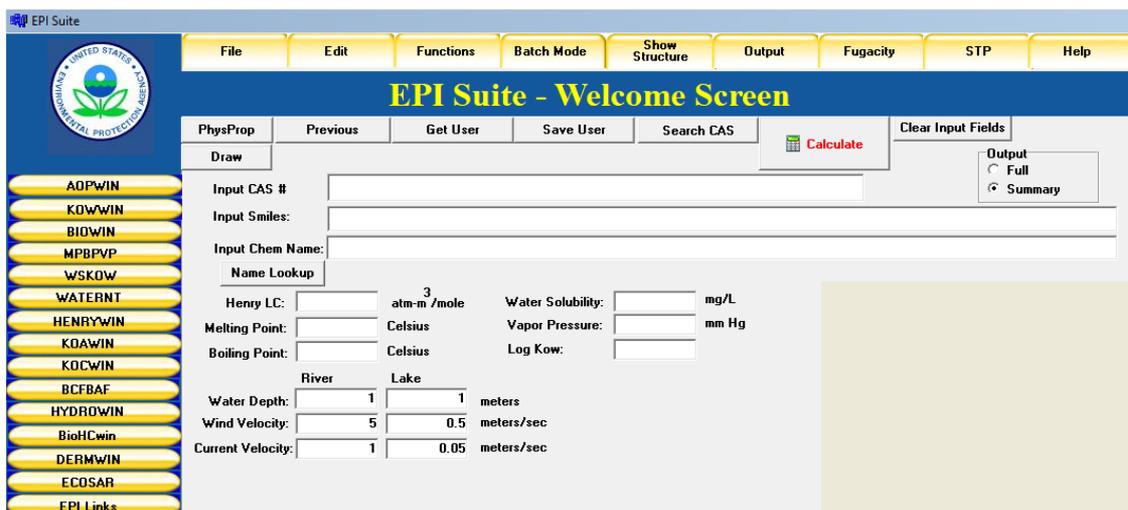


Quel est le temps de séjour pour les pesticides dans l'atmosphère ?

Phase gazeuse :

- Seule prise en compte dans la réglementation
- Très nombreuses études
- Modèle disponible sur la réactivité vs. radicaux $\cdot\text{OH}$ (et vs. O_3 dans quelques cas)

AOPWIN, US EPA (Atmospheric Oxidation Program for Microsoft Windows)



EPI Suite - Welcome Screen

File Edit Functions Batch Mode Show Structure Output Fugacity STP Help

PhysProp Previous Get User Save User Search CAS Calculate Clear Input Fields

Draw

Input CAS #

Input Smiles:

Input Chem Name:

Name Lookup

Henry LC: atm-m³/mole

Melting Point: Celsius

Boiling Point: Celsius

Water Solubility: mg/L

Vapor Pressure: mm Hg

Log Kow:

River Lake

Water Depth: 1 1 meters

Wind Velocity: 5 0.5 meters/sec

Current Velocity: 1 0.05 meters/sec

Output
 Full
 Summary

AOPWIN
KOWWIN
BOWWIN
MPBPVP
WSKOW
WATERNT
HENRYWIN
KOWWIN
KOCWIN
BCFBAF
HYDROWIN
BioHCwin
DERMWIN
ECOSAR
EPI Links

Dernière étude (Munoz et al., 2018)

Prosulfocarb vs. radicaux $\cdot\text{OH}$

$$k_{\text{théorique}} / k_{\text{expérimental}} = 1,1$$

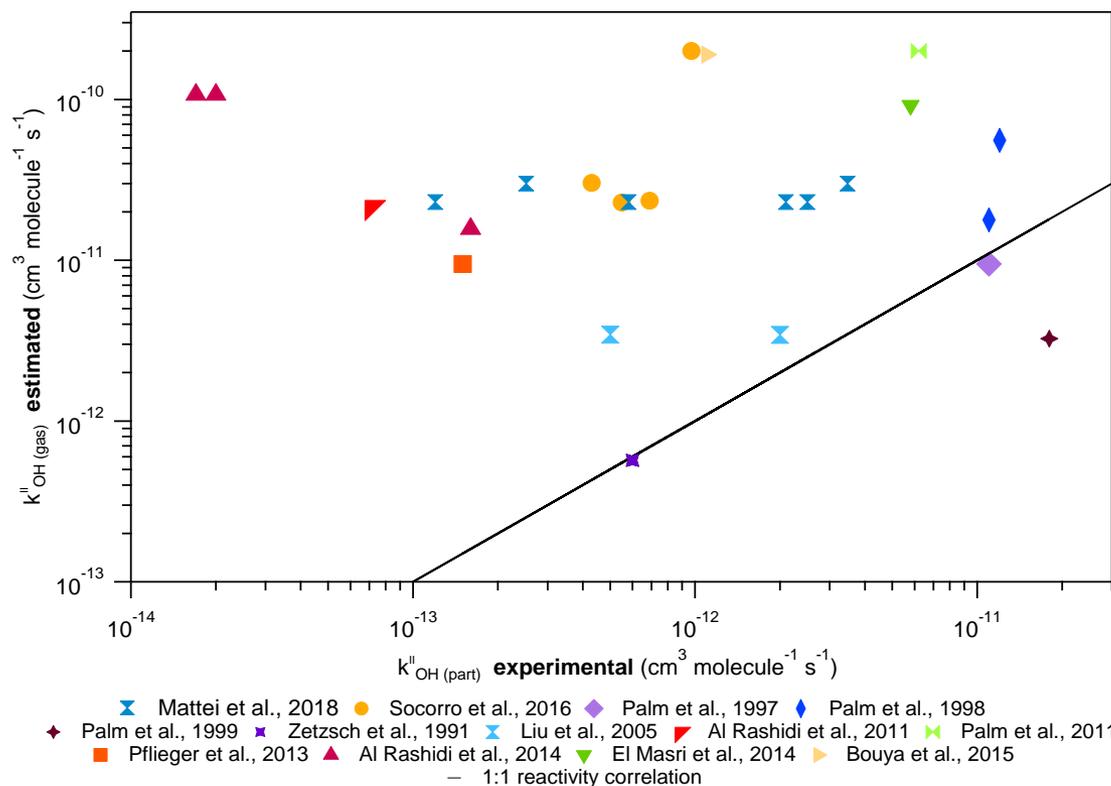
Quel est le temps de séjour pour les pesticides dans l'atmosphère ?

Phase particulaire :

- Pesticides semi-volatils → adsorption à la surface de particules
- Quelques études
- Pas de modèle opérationnel disponible

Quel est le temps de séjour pour les pesticides dans l'atmosphère ?

Exemples de données expérimentales (thèses J. Socorro et C. Mattei)



→ Réactivité + rapide en phase gazeuse qu'en phase particulaire

Quel est le temps de séjour pour les pesticides dans l'atmosphère ?

Phase particulaire :

- Pesticides semi-volatils → adsorption à la surface de particules
- Quelques études
- Pas de modèle opérationnel disponible

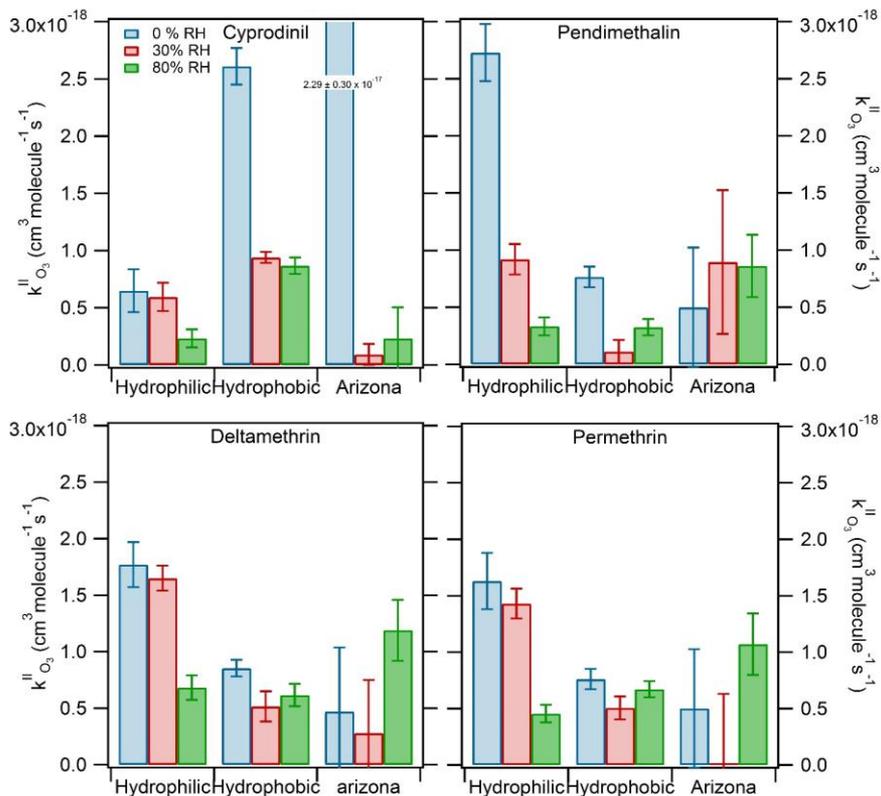
Données de littérature

→ données expérimentales inégales

→ nécessité d'étudier l'influence des paramètres environnementaux
(nature de la particule, humidité, concentration d'oxydant...)

Quel est le temps de séjour pour les pesticides dans l'atmosphère ?

Données expérimentales (thèse C. Mattei)



- Influence de la nature du pesticide
- Influence de la nature du support
- Influence de l'humidité relative

Exemple

Pendimethalin vs. radicaux $\cdot\text{OH}$

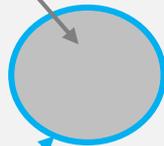
$$t_{1/2(\text{gaz})} = 0,4 \text{ jour}$$

$t_{1/2(\text{part.})}$ jusqu'à 54 jours

→ Prise en compte des conditions environnementales

Quels sont les produits de dégradation formés ?

Particule
atmosphérique



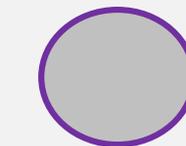
Pesticide

Transformations photo-chimiques

Photolyse directe



Photolyse indirecte



Phase
particulaire

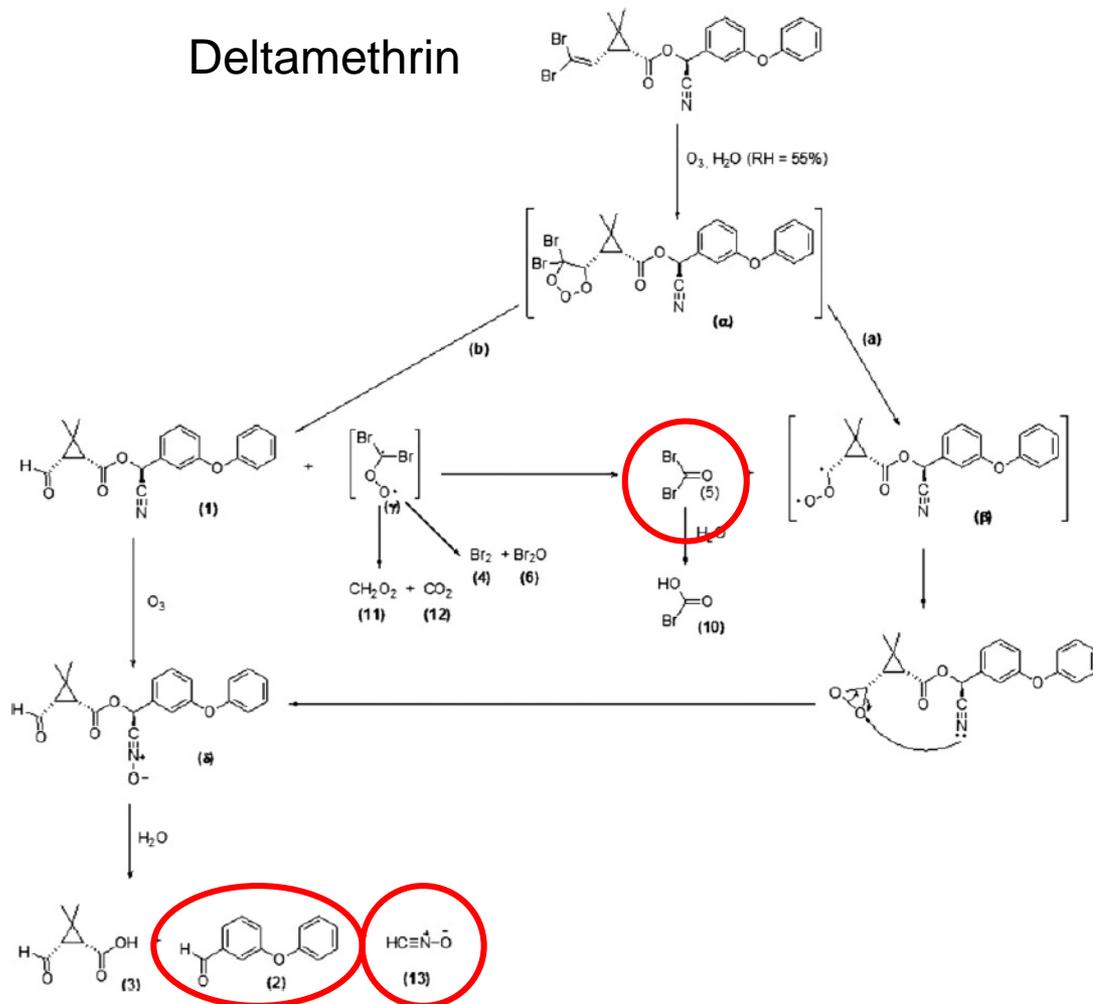
Phase
gazeuse



Produits de
dégradation
+ toxiques?

Quels sont les produits de dégradation formés ?

Deltaméthrin



→ Formation de produits aux impacts sanitaires établis :

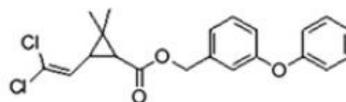
Bromophosgène
(Edwards and Maynard, 2007)

3-phenoxybenzaldehyde
(Mccarthy et al., 2006)

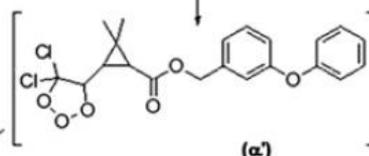
gaseous fulminic acid
(Matyáš and Pachman, 2013)

Quels sont les produits de dégradation formés ?

Permethrin

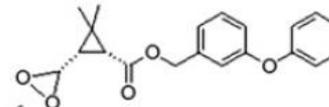
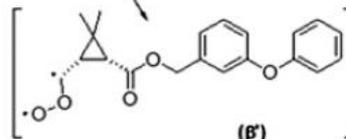
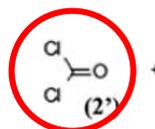
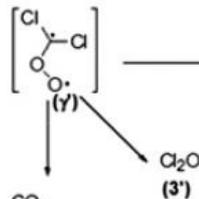
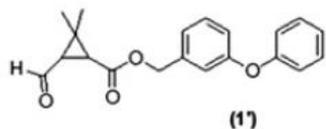


O_3, H_2O (RH = 55%)



(b')

(a')



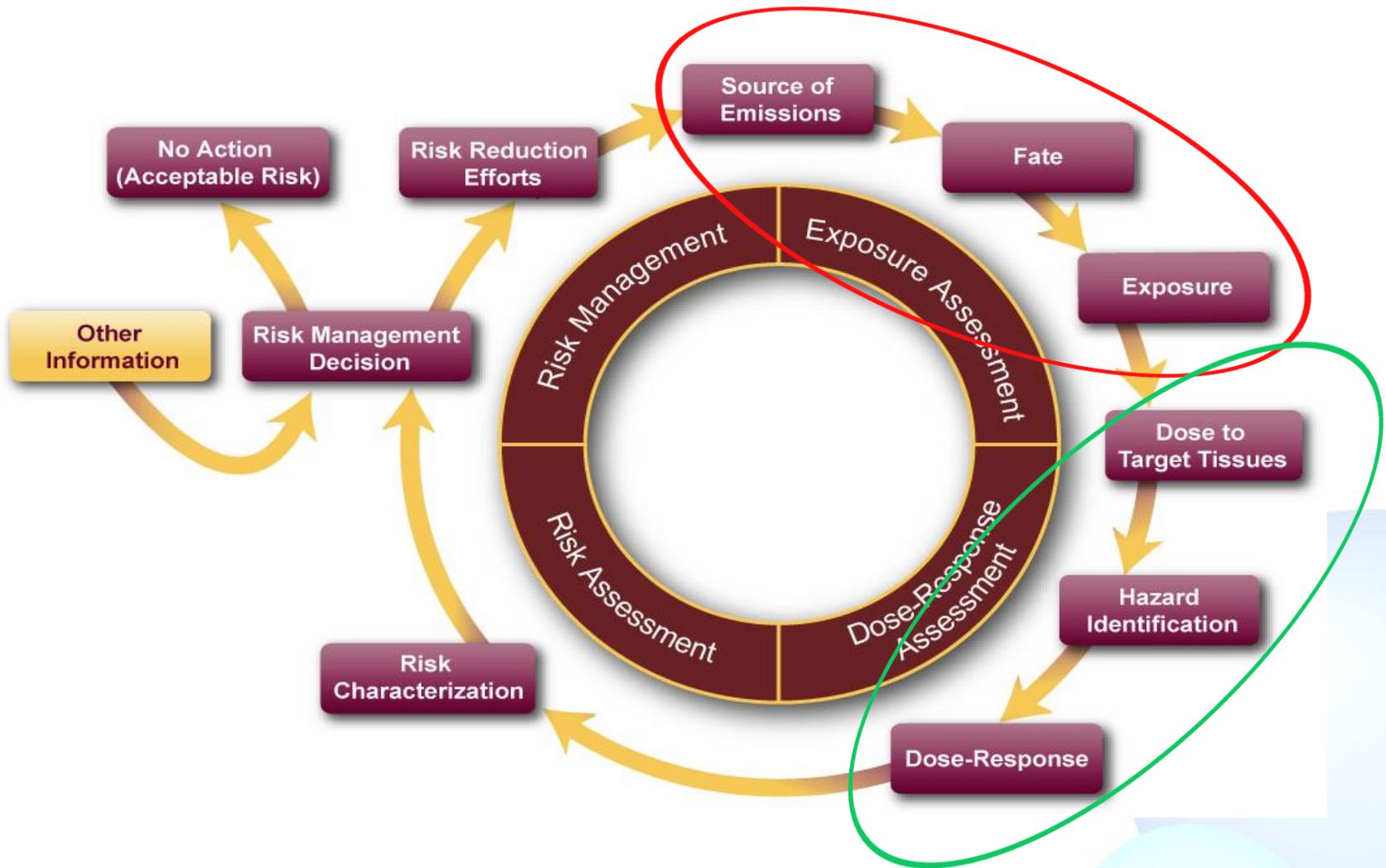
O_2 activated

→ Formation de produits
aux impacts sanitaires
établis :

Phosgène

(Li and Pauluhn, 2015)

Les projets dans le cycle environnement- santé



Remerciements : financeurs



Métérologie :



Région
PACA

AirPACA
QUALITÉ DE L'AIR



ars
Agence Régionale de Santé
Corse

ars
Agence Régionale de Santé
Provence-Alpes
Côte d'Azur



Direction régionale
de l'Environnement,
de l'Aménagement
et du Logement

PROVENCE
ALPES-CÔTE D'AZUR

Plan Régional
Santé
Environnement
Provence-Alpes-Côte d'Azur

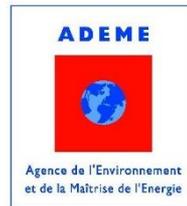


Trophée pour une
action probante
PRSE 2

Réactivité :



Région
PACA



ADEME

Agence de l'Environnement
et de la Maîtrise de l'Énergie

AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT

A*Midex
Initiative d'excellence Aix-Marseille

PRIMEQUAL
Programme de recherche interorganisme
pour une meilleure qualité de l'air

Santé :



Région
PACA



A*Midex
Initiative d'excellence Aix-Marseille

Remerciements : collaborateurs



G. Pochet
G. Grignion
J.L. Savelli



F. Maquaire
A. Dubois
C. Roubal
E. Podda



M. Andrieu-Semmel
J.L. Lassale

INERIS

F. Couvidat
A. Gouzy



G. Gille
A. Armengaud
S. Lapeyrie
L. Hego
J. Soubise
D. Lozano
X. Villetard
D. Robin



M. Hulin
C. Leroux
A.L. Scelo
A. Boivin
M. Merlo
Comité
d'expertise



B. Ruelle
M. Carra



T. Orsière
V. Tassistro



F. Marlière



M. Désert
A. Quinapallo
J. Socorro
C. Mattei
A. Durand
S. Ravier
H. Wortham



S. Vannier
L. Alletto



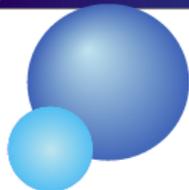
C. Bedos



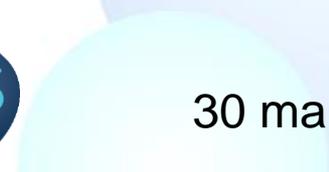
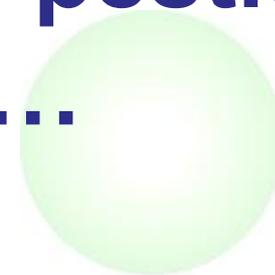
C. Retore
H. Champion



M. Cassien
S. Thétiot-Laurent
S. Pietri



Parce qu'il y a aussi des pesticides en air intérieur...



Etienne Quivet
etienne.quivet@univ-amu.fr
04.13.55.10.54



Laboratoire Chimie
Environnement

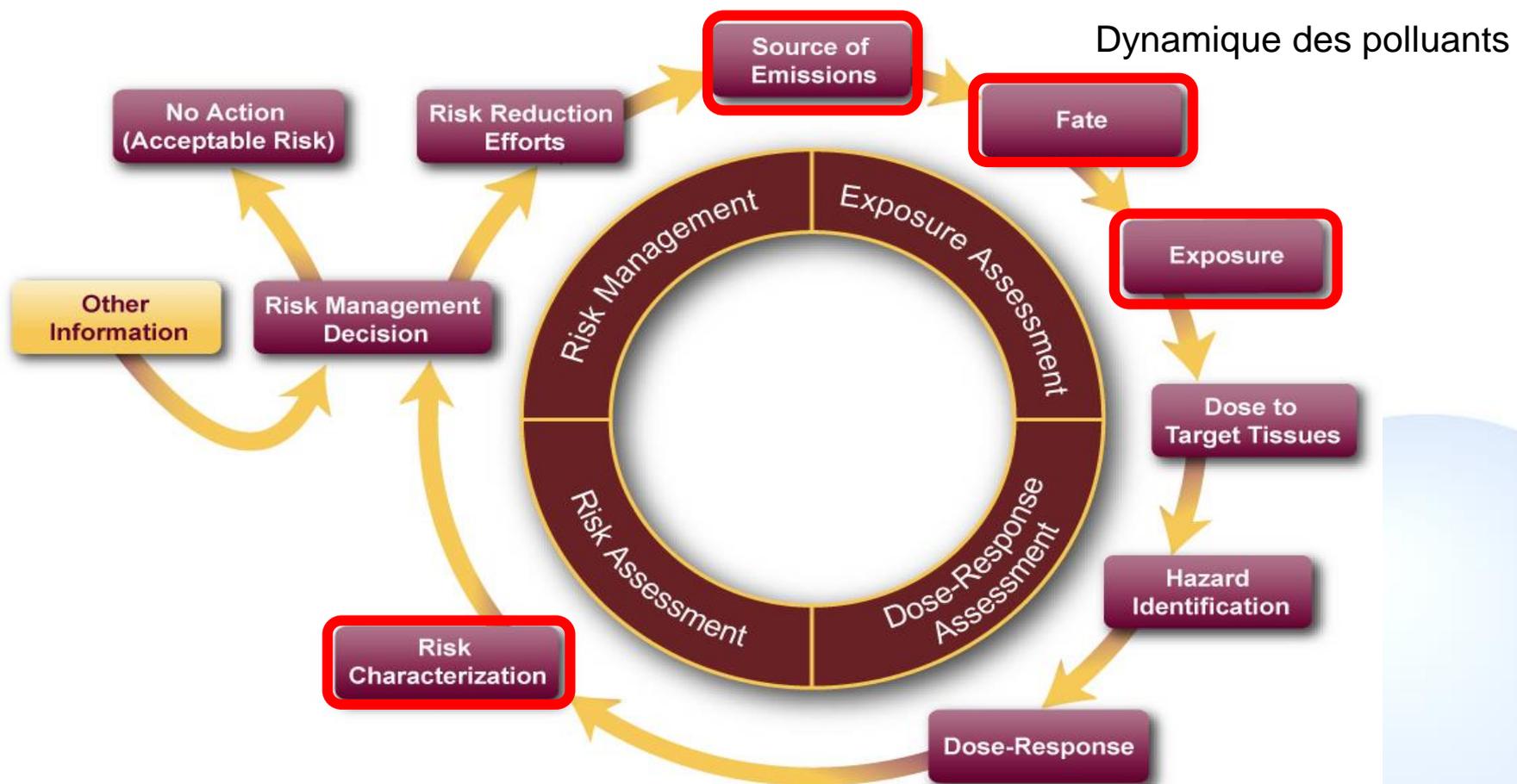


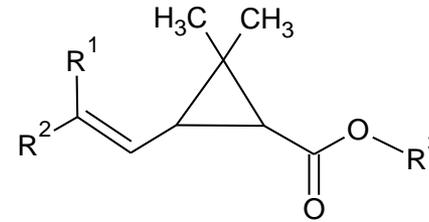
30 mai 2018

- Qualité de l'air intérieur
 - 80-90 % du temps passé dans des environnements clos / semi-clos
 - Importance qualitative et quantitative de la pollution
- Biocides
 - Impact sanitaire non négligeable
 - Concentrations plus élevées à l'intérieur qu'à l'extérieur
 - Multiplicité des voies d'exposition (COSV)
 - Inhalation, ingestion, voie cutanée

BIOCIDEXPO : Suivi temporel des niveaux de concentration en atmosphère intérieure lors de l'application d'insecticides ménagers

(thèse A. Vesin)





- Famille des pyréthriinoïdes
 - Dernière génération d'insecticides à usage domestique
 - Critères de sélection des substances actives :
 - prévalence dans les préparations commerciales
 - toxicité (DJA)
 - types de préparations commerciales
- Deux types de préparations commerciales :



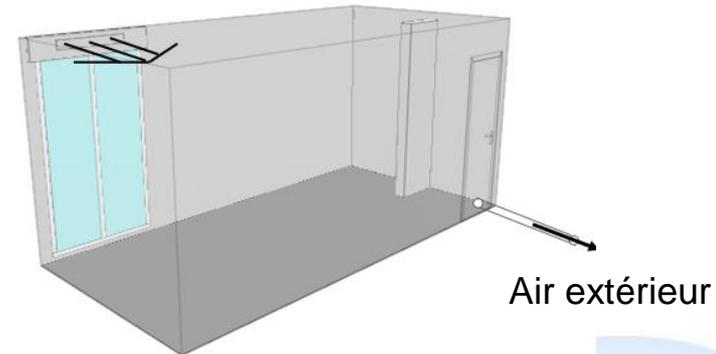
Maison MARIA

Centre Scientifique et Technique du Bâtiment

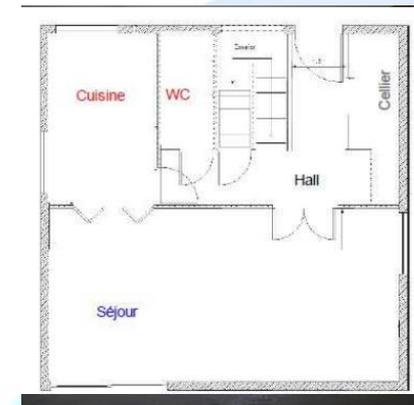
Chambre expérimentale

- 32,3 m³
- Température et humidité relative mesurées
- Renouvellement d'air contrôlé

Extraction mécanique et
mesure



1^{er} étage



RDC



Outils analytiques de mesure en ligne

Nombre de
mesures

Pyréthroïdes : COSV

Fréquence de
mesure

Phase gazeuse

Phase particulaire

HS-PTR-MS

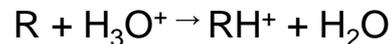
Proton Transfer Reaction
Mass Spectrometer



HR-ToF-AMS, SMPS

Aerosol Mass Spectrometer
Scanning Mobility Particle Sizer

Spectrométrie de masse à ionisation douce



Peu de fragmentation des molécules

Conçu pour mesurer des COV

Analyse des aérosols

Taille des particules

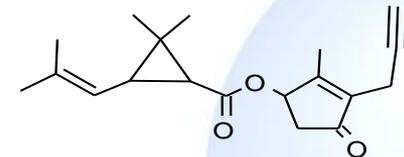
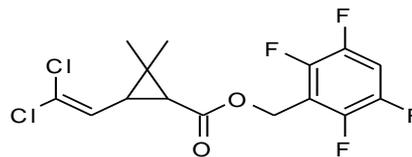
Caractérisation chimique de l'aérosol par
spectrométrie de masse

- Branchement pendant 8 h
- Suivi de la concentration pendant l'émission et l'élimination
 - Phase gazeuse : HS-PTR-MS
 - Particules en suspension : SMPS

- Deux types de formulations étudiées
 - Recharge solide
 - Recharge liquide



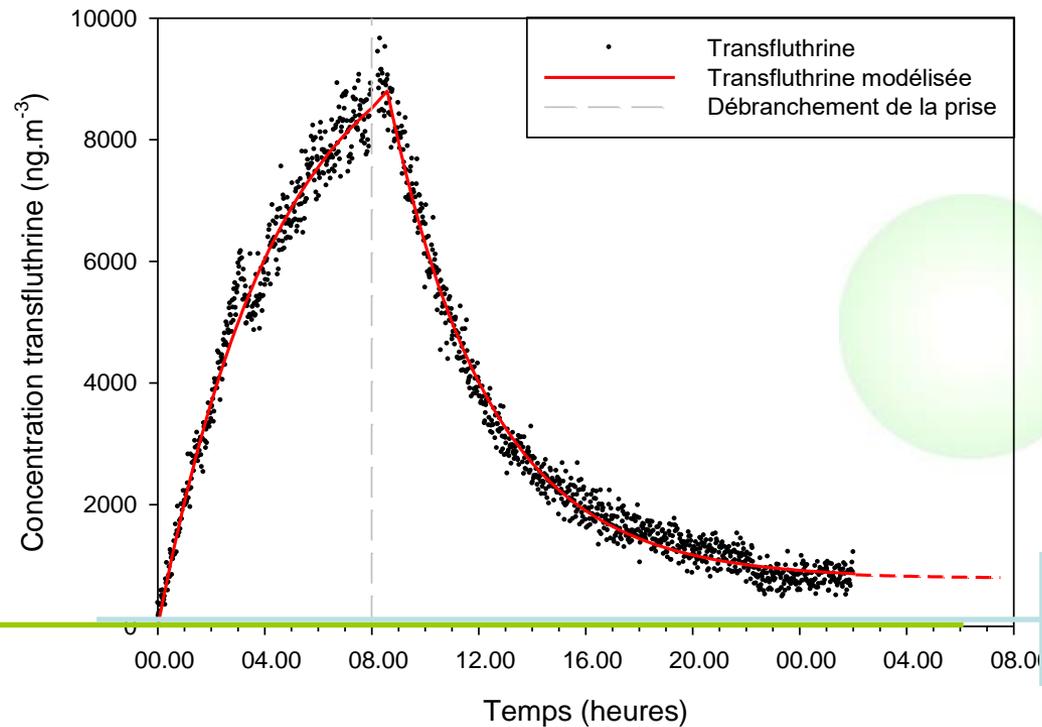
- Deux substances actives
 - Transfluthrine
 - Pralléthrine



- Différents renouvellements d'air
 - 0,14 h⁻¹
 - 0,35 h⁻¹

Diffuseur électrique : profil temporel de concentration

Recharge de transfluthrine solide – TRA = 0,14h⁻¹



X 1000

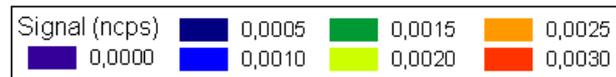
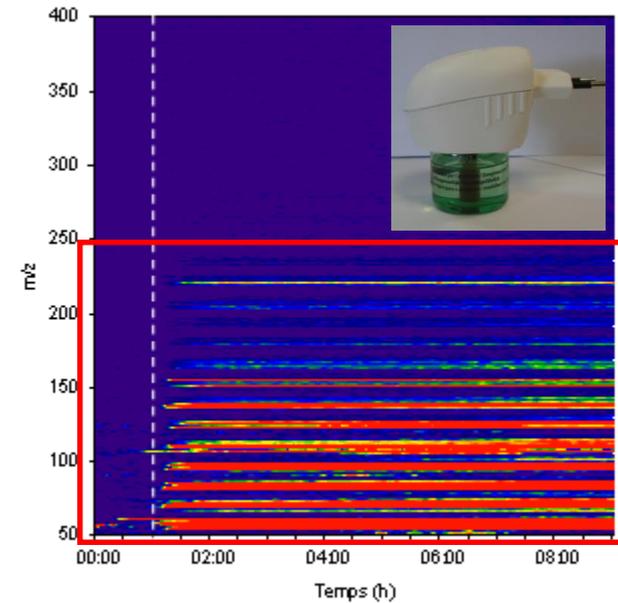
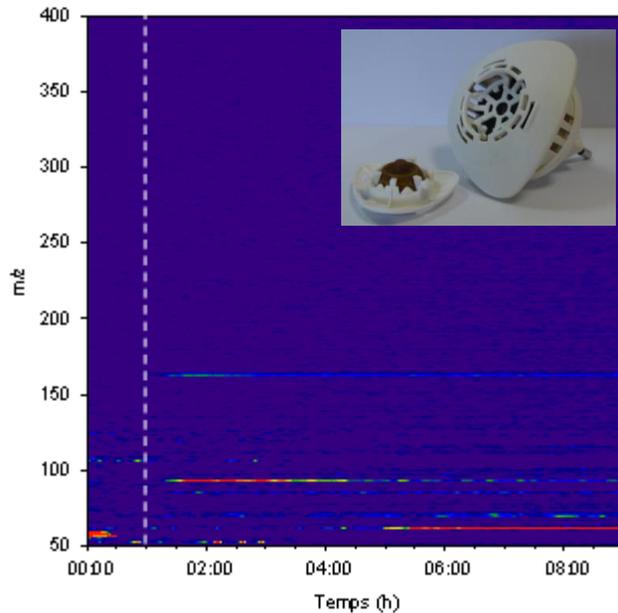
Air extérieur
0,001-10 ng.m⁻³

Air intérieur
1-10 ng.m⁻³

Phénomènes d'élimination

- **Renouvellement d'air**
 - Phénomène d'élimination visible sur les profils cinétiques de concentration
- ~~Réactivité~~
- ~~Nucléation~~
- **Phénomènes de sorption sur les surfaces de la pièce**
 - Observés par le calcul du bilan de masse

Comparaison des formulations liquides et solides



Contribution significative des additifs de formulation
pour les recharges liquides
Monoterpènes, alcanes / alcènes...

Toxicité ?

- Utilisation des données expérimentales pour évaluer les éventuels effets sur la santé
 - Durées et niveaux d'exposition potentiellement élevés
 - Multiplicité des voies d'exposition (COSV)
 - Inhalation, ingestion, voie cutanée
- Collaboration avec N. Bonvallot, P. Glorennec et B. Le Bot
 - Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé (LERES) - Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique (EHESP)

LERES
●●● ANALYSES - RECHERCHE



EHESP

• Inhalation

➤ Données expérimentales

- Taux de renouvellement d'air $0,14 \text{ h}^{-1}$
- Scénario le plus défavorable

➤ Scénarii aigus

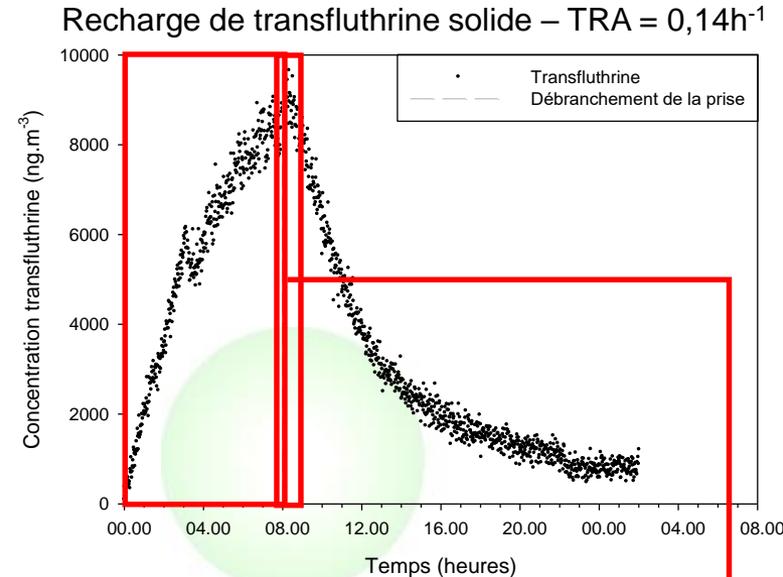
- 1 h
- 8 h.j^{-1} pendant 1 semaine

➤ Scénario subchronique

- 8 h.j^{-1} pendant 5 mois

➤ Calcul des marges d'exposition

- Si marge d'exposition < 100 : risque potentiel
- Si marge d'exposition > 100 : effets sur la santé peu probables



Données de littérature

NOAEL

Marge d'exposition =

Concentration inhalée

Marges d'exposition > 100 pour l'inhalation : Effets sur la santé peu probables

- Sprays aérosol

- Pulvérisation manuelle pendant 3 s
- Suivi HR-ToF-AMS et SMPS de la concentration en aérosols
- Suivi HS-PTR-MS de la concentration en phase gazeuse
- Renouvellement d'air maintenu à $0,5 \text{ h}^{-1}$
- 3 sprays commerciaux différents testés
 - Cyperméthrine (COBRA)
 - Mélange cyperméthrine / tétraméthrine (CASINO)
 - Mélange perméthrine / tétraméthrine / PBO (CAUSSADE)



- Suivi de la concentration en aérosol en fonction du temps

➤ Deux phases d'élimination

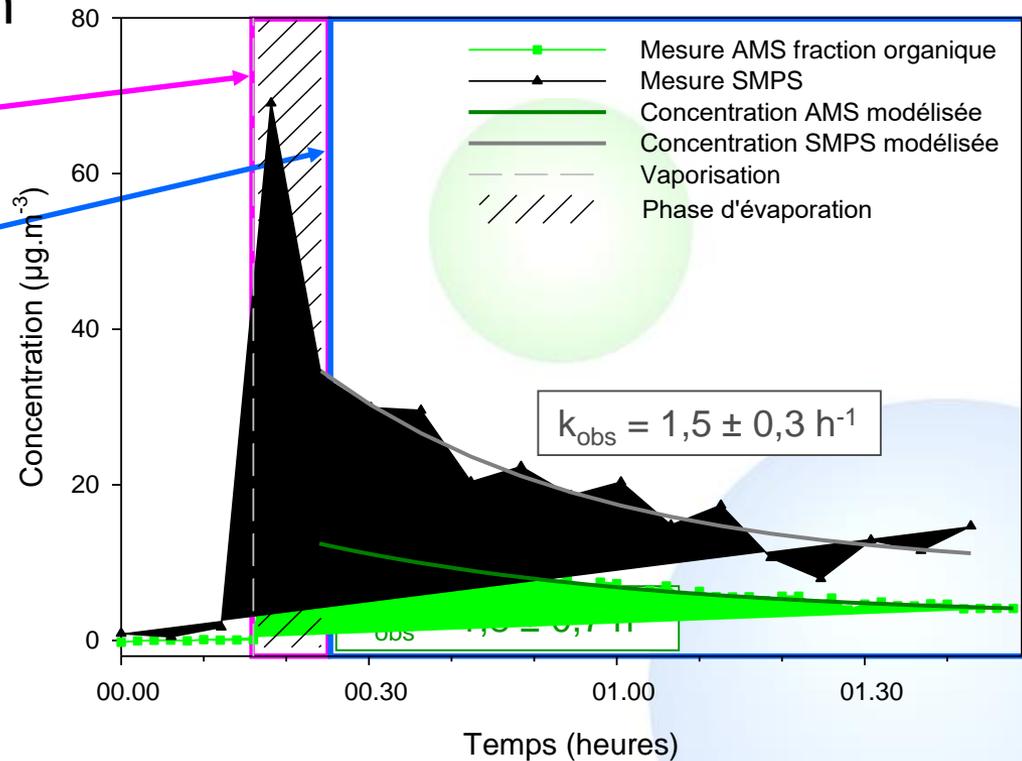
Phase d'évaporation
des gouttelettes

Phase d'élimination
des aérosols

$$C_a(t) = C_0 + C_{\max} \cdot e^{-k_{\text{obs}} \cdot t}$$

Quels phénomènes d'élimination ?

Casino – TRA = 0,5 h⁻¹



Pics de concentration mesurés

- Fraction organique 15 – 70 µg.m⁻³
- Pyréthriinoïdes 3,5 – 20 µg.m⁻³

Phénomènes d'élimination

- **Renouvellement d'air**

- Phénomène d'élimination visible sur les profils cinétiques de concentration

- **Evaporation**

- Evaporation des gouttelettes très importantes pendant les 1^{ères} minutes

- ~~Coagulation~~

- **Déposition**