

Mise en evidence du transfert de pesticides d'origine agricole dans l'atmosphère sur deux sites urbain et rural en région Ile de France.

EVIDENCE FOR THE ATMOSPHERIC TRANSFER OF AGRICULTURAL PESTICIDES ON TWO CITY AND RURAL SITES IN THE ILE-DE-FRANCE REGION.

Jean-Jacques AARON,^{a*} Pierre PERNOT,^{a**} Jean-Paul QUISEFIT^b,
Didier TESSIER et Johann PINART^c

^a Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris 7-Denis Diderot, associé au CNRS, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 Paris.

^b LISA, UMR CNRS 7583, Université Paris 7 et Paris 12, Faculté des Sciences, 61, avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cédex.

^c Equipe Plasma Chimie de l'Atmosphère, ITODYS, Université Paris 7, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 Paris .

* Auteur pour la correspondance

** Adresse actuelle : Lig'Air, 135 Faubourg Bannier 45000 Orléans

Résumé : Du fait des techniques d'épandage utilisées, l'emploi des pesticides dans l'agriculture peut entraîner le transfert de produits phytosanitaires dans l'atmosphère et leur diffusion en zone urbaine exempte d'activité agricole. Or, différentes études toxicologiques ont montré les effets néfastes de ces produits sur la santé humaine. Il s'avère donc important d'évaluer précisément l'impact géographique de cette pollution. Dans ce travail, nous avons établi des procédures analytiques permettant de prélever, caractériser et quantifier les pesticides d'origine agricole dans l'atmosphère et nous les avons appliquées dans la région Ile-de-France. Les prélèvements ont été effectués sur des sites urbain (Paris) et rural (Aube) à l'aide de pompes à fort débit ($15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) sur des filtres en quartz et des mousses de polyuréthane. Après extraction des échantillons et concentration des solutions récupérées, les analyses ont été réalisées par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) avec détection UV. La présence de traces d'atrazine, d'acide chlorophénoxyalcanoïques (mécoprop, MCPA, 2,4-D, MCPB) et de linuron a pu être mise en évidence dans les échantillons atmosphériques étudiés. Des niveaux de pesticides compris entre 0,5 et 43 ng/m^3 d'air ont été quantifiés sur le site urbain, selon la nature du composé et les conditions météorologiques, indiquant des phénomènes notables de transport de ces produits phytosanitaires dans l'atmosphère.

Abstract : *Because of the spreading techniques which are being utilized in agriculture, the use of pesticides in the fields can provoke the transfer of these compounds in the atmosphere and their diffusion in urban areas not concerned by agricultural activity. A number of toxicological studies have shown the harmful effects of pesticides on human health. Therefore, it is important from the environmental standpoint to precisely evaluate the*

geographic impact of this type of pollution. The aim of this work was to establish the analytical methods needed for the sampling, characterization and determination of agricultural pesticides in the atmosphere, and to apply these methods in the Ile-de-France region. The samplings were carried out on city (Paris) and rural (Aube district) sites using high volume pumps (15 m³/h) on quartz filters and polyurethane foams (PUF). After extracting the samples and concentrating the recovered solutions, high performance liquid chromatography (HPLC) analyses with UV detection were performed. The presence of atrazine, chlorophenoxy acids (mecoprop, MCPA, 2,4-D, MCPB) and linuron residues was found in the atmospheric samples under study. Pesticide levels ranging from 0.5 to 43 ng/m³ of air according to the compound and weather conditions, were determined on the urban site, suggesting the occurrence of atmospheric transfer processes for these pesticides.

Mots-clés : pollution atmosphérique ; pesticides ; atrazine ; acides chlorophenoxyalcanoïques ; linuron ; CLHP.

Keywords : air pollution ; pesticides ; atrazine ; chlorophenoxy acids ; linuron ; HPLC.

Introduction

L'usage intensif de pesticides, comme les insecticides, herbicides, fongicides, a permis d'améliorer de manière notable les rendements agricoles et de diversifier les cultures, ce qui a conduit à satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population mondiale. Cependant, cette utilisation a aussi provoqué des effets indirects et néfastes sur l'environnement, résultant de la présence de résidus de pesticides dans les aliments [1] et dans les eaux souterraines et superficielles [2].

Par contre, on ne s'est intéressé que très récemment à la présence de pesticides dans l'atmosphère. En effet, les pesticides employés en milieu agricole à proximité des zones urbaines peuvent constituer un risque important de pollution atmosphérique, notamment en raison de la volatilité et de la semi-volatilité de ces composés. Suite aux opérations d'épandage et de pulvérisation en milieu rural, ainsi qu'à divers phénomènes naturels, comme l'érosion, les vents, les précipitations, il a été montré qu'une partie importante des produits phytosanitaires n'atteignait pas les aires traitées et se dispersait dans l'atmosphère [3]. Suivant les conditions météorologiques et les modes d'application, de 25 % à 75 % des produits phytosanitaires ne se déposent pas sur les cultures, ce taux pouvant même atteindre 90 % sur des sols humides [4]. Les pesticides peuvent donc s'introduire dans l'atmosphère directement lors de leur application mais aussi après leur dépôt en se volatilisant ou encore en y diffusant par des phénomènes d'érosion [5]. De plus, cette forme de pollution n'est pas localisée aux régions agricoles, car les conditions atmosphériques (vents, différences de température et de pression) peuvent entraîner sa diffusion, notamment en milieu urbain [6]. Les concentrations trouvées dans l'atmosphère sont de l'ordre de 0,1 à 10 ng/m³ d'air par pesticide [7]. Compte tenu du grand nombre de pesticides employés, on peut évaluer leur concentration totale à environ 70 ng/m³, ce qui correspond à une quantité de 1,7 µg inhalée par jour chez un adulte [8]. A titre de comparaison, on admet en général qu'un individu absorbe quotidiennement environ 0,75 µg de

pesticide en consommant 1,5 L d'eau potable. Ces concentrations sont donc relativement faibles, mais, étant donné la persistance dans l'environnement et le caractère toxique et/ou cancérigène de la plupart de ces produits [4, 9], il importe d'évaluer leurs conséquences sur la santé humaine.

Dans ces conditions, il s'avère essentiel de prendre en considération les questions suivantes : la présence des pesticides dans l'atmosphère se limite-t-elle aux zones agricoles, ou peut-elle s'étendre à l'atmosphère urbaine et périurbaine ? Si la réponse à cette dernière question est positive, il s'agira de déterminer les concentrations atmosphériques des différents pesticides d'origine agricole en milieu urbain et périurbain, en vue de mieux cerner le niveau de cette pollution atmosphérique. Plusieurs méthodes analytiques, essentiellement chromatographiques, ont été proposées récemment pour tenter d'identifier et de déterminer quantitativement la contamination de l'atmosphère ou des précipitations par des traces de pesticides [5-8, 10-12].

Les objectifs de cette étude sont donc, tout d'abord, de mettre au point les protocoles d'échantillonnage, d'extraction et d'analyse des pesticides dans l'atmosphère, puis, dans une seconde étape, de caractériser et quantifier des pesticides sélectionnés, sur des échantillons atmosphériques prélevés en sites urbain et rural, en région Ile-de-France. Aux fins d'analyse, nous avons retenu la méthode de chromatographie liquide à haute performance (CLHP) avec détection UV.

1. Choix et présentation des pesticides

Dans ce travail préliminaire, nous avons sélectionné un nombre limité de pesticides typiques de ceux contenus dans les préparations commerciales et généralement employés en milieu agricole. Il s'agit de neuf composés appartenant à quatre familles chimiques : les triazines (atrazine), les acides phénoxyalcanoïques (2,4-D, MCPA, MCPB, MCPP), les dipyridiles (diquat, paraquat) et les dérivés de l'urée (isoproturon, linuron).

2. Méthodologies

2.1 Prélèvements

Pour les prélèvements, nous avons employé un échantillonneur grand volume TE-PUF (Compagnie Tisch Environmental) avec un débit d'air réglé à $15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (Fig. 1). Les supports permettant de recueillir les polluants sous forme particulaire étaient des filtres en quartz (traités préalablement à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5h) ; pour fixer les polluants sous forme gazeuse, nous avons employé des mousses en polyuréthane (PUF) traités préalablement au Soxhlet pendant 24h avec l'acétone. Nous avons étalonné l'échantillonneur avant les campagnes de prélèvement. Les prélèvements ont été effectués à Paris (pendant des périodes de 24h) et à

Viapres-le-Petit (milieu rural, 150 km de Paris au nord de Troyes) pour des périodes de 36 h.

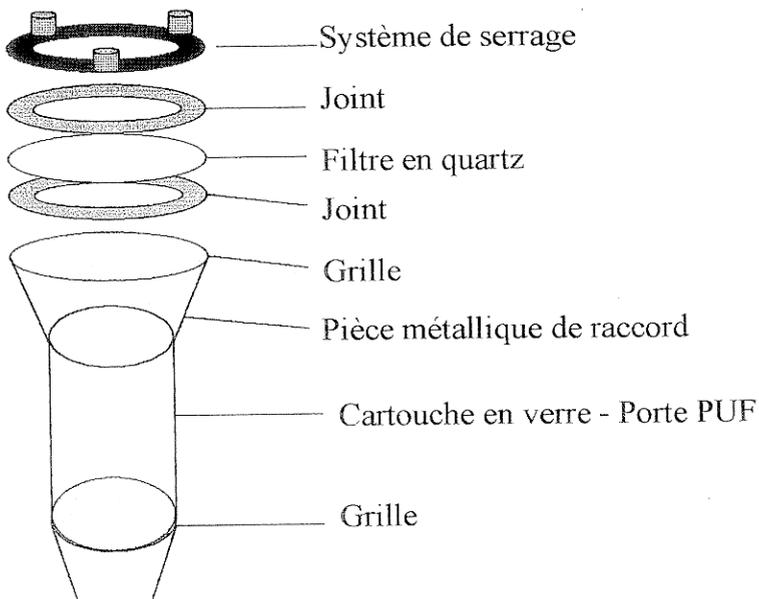


Fig. n° 1 : Schéma du module échantillonneur.

2.2 Extractions

Les extractions de prélèvements ont été effectuées à l'aide d'un Soxhlet : le solvant d'extraction (mélange n-hexane/oxyde de diéthyléther 90/10 v:v) est distillé, condensé et forcé à passer continuellement à travers les échantillons (filtres de quartz et mousse PUF) placés ensemble dans le Soxhlet. Cette opération dure 24 h.

2.3 Analyse CLHP

Les échantillons sont tout d'abord concentrés par évaporation à sec, après l'extraction, car l'hexane ne doit pas être injecté dans la colonne de CLHP. On réalise ensuite une reprise du produit d'évaporation avec 2 mL d'éluant (39% acétonitrile + 59% eau + 2% acide acétique).

L'appareillage CLHP employé est schématisé dans la Figure 2. Les conditions d'analyse CLHP (avec détection UV) ont été préalablement optimisées afin que le

temps d'analyse reste raisonnable (40 min) et que les pesticides sélectionnés soient séparés de manière satisfaisante et correctement détectés :

- composition de l'éluant : 39% acétonitrile + 59% eau + 2% acide acétique (élution isocratique)
- volume d'injection : 50 μL
- longueur d'onde d'absorption : $\lambda_A = 227 \text{ nm}$.

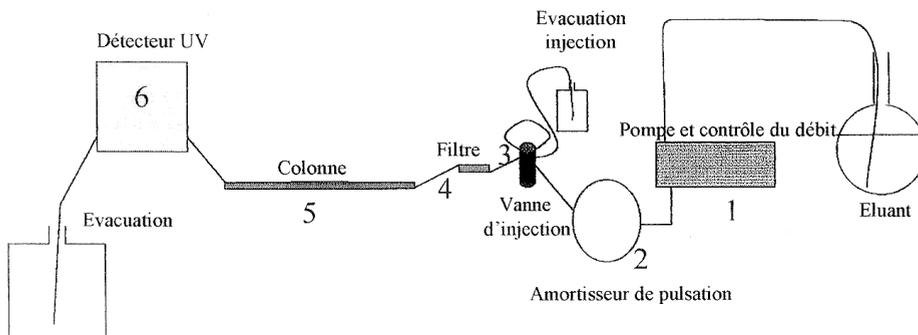


Fig. n° 2 : Caractéristiques de l'appareil de CLHP utilisé.

- 1 : Pompe chromatem 380, Touzart & Matignon ;
- 2 : Amortisseur 2113, Touzart & Matignon ;
- 3 : Vanne d'injection 7725 Rhéodyne et boucle d'injection 50 μL ;
- 4 : Filtre A316 Upchurch Scientific ;
- 5 : Colonne Stability RP Pesticides 5 $\mu\text{-}250 \times 3 \text{ mm CIL Cluzeau}$;
- 6 : Absorbance Detector AD 20 Dionex (pilote par un logiciel Dionex).

3. Résultats

3.1 Etude des solutions standard de pesticides

Nous avons présenté dans la Figure 3 le chromatogramme d'un mélange standard de pesticides. On constate que tous les pesticides sont bien séparés en moins de 35 min, à l'exception du MCPA et du 2,4-D, qui ne donnent qu'un seul pic au même temps de rétention. Les composés ont été identifiés en comparant les temps de rétention obtenus dans les mélanges (ou dans les prélèvements) avec ceux des solutions standard préparées pour chaque pesticide. Nous avons trouvé que les limites de quantification des pesticides dans l'air (évaluées par CLHP) s'échelonnaient entre 0,6 et 2,5 ng/m^3 , selon le composé.

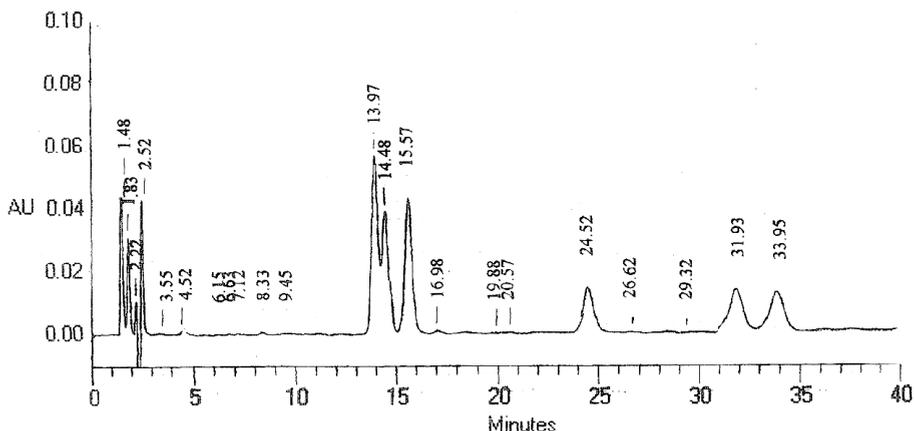


Fig. n° 3 : Chromatogramme (CLHP) d'un mélange standard de pesticides.
 Temps de rétention (min) : 1,82 et 1,52 : éluant ; 1,48 : diquat ; 13,97 : atrazine ;
 14,48 : isoproturon ; 15,57 : MCPA et 2,4-D ; 24,52 : MCPP ; 31,93 : linuron ;
 33,95 : MCPB.

3.2 Rendements d'extraction

Pour obtenir une séparation optimale et une identification précise des aires des pics CLHP, nous avons distingué 2 groupes de pesticides, le 1^{er} groupe comprenant l'isoproturon, le MCPA, le MCPP et le MCPB et le 2^{ème} groupe incluant le diquat, l'atrazine, le 2,4-D et le linuron. L'efficacité réelle de l'extraction varie entre 50 et 90% selon les pesticides, sauf pour le diquat qui donne un rendement d'extraction nul. La faiblesse relative des rendements d'extraction obtenus peut être attribuée à la procédure d'évaporation à sec. Il s'avère donc possible de détecter la présence de 7 pesticides dans les prélèvements, après extraction. Il est évidemment nécessaire de prendre en compte les valeurs des rendements d'extraction à des fins de quantification des pesticides.

3.3 Analyse des prélèvements en milieu urbain (Paris)

Nous avons réalisé des prélèvements en atmosphère urbaine pendant l'été 2000 (juillet-août), au cours de différents épisodes climatiques (nuageux, ensoleillé et forts orages). Nous avons ensuite extrait et préparé les échantillons selon le protocole décrit précédemment. Les chromatogrammes des prélèvements ont été comparés à ceux de solutions standard de pesticides et de "blancs" (Fig. 4). Ils font apparaître la présence certaine d'atrazine (0,5 à 1,3 ng/m³ d'air) et de MCPP (14 à 62 ng/m³ d'air) dans le site urbain, les concentrations variant avec la période de prélèvement.

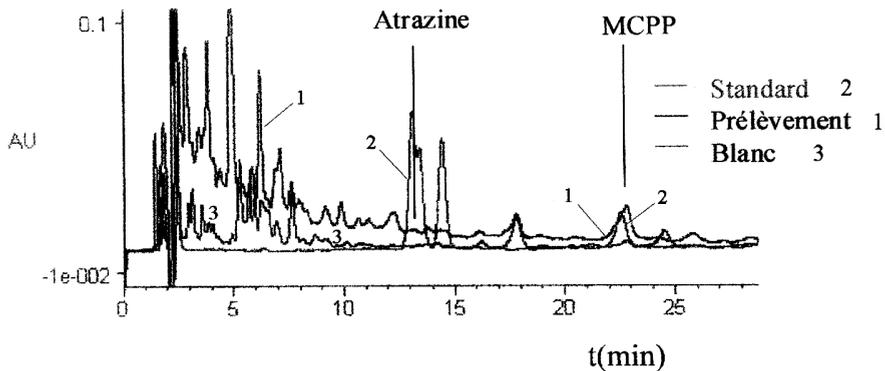


Fig. n° 4 : Exemple de chromatogramme d'un prélèvement atmosphérique en milieu urbain (Paris). Courbe 1 : prélèvement ; courbe 2 : mélange standard ; Courbe 3 : blanc.

3.4 Analyse des prélèvements en milieu rural

Nous présentons dans la Figure 5 le chromatogramme d'un prélèvement effectué en milieu rural en septembre 2000 (temps pluvieux). Après traitement de l'échantillon selon le même protocole et comparaison avec des solutions standard de pesticides, nous avons mis en évidence la présence de MCPP (14 ng/m³ d'air) et de 2,4-D + MCPA (36 ng/m³ d'air, pour les deux pesticides au total) sur le site rural (Fig. 5).

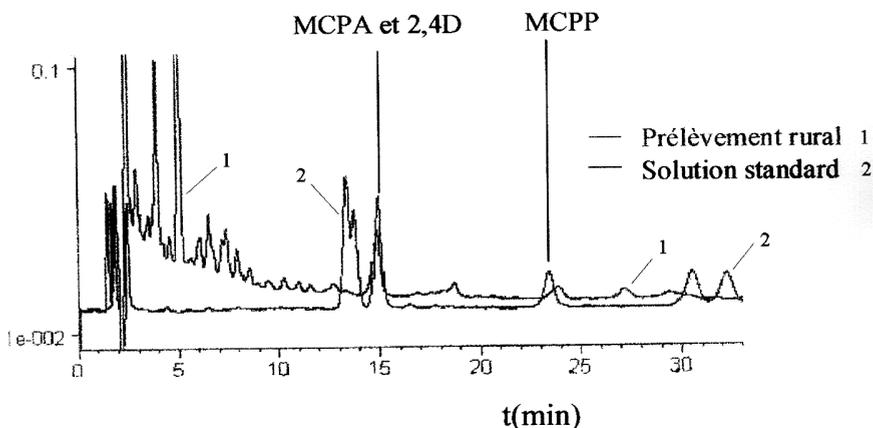


Fig. n° 5 : Chromatogramme d'un prélèvement atmosphérique en milieu rural (Viapres-le- Petit, Aube). Courbe 1 : prélèvement ; courbe 2 : mélange standard.

3.5 Interprétation

Nos résultats préliminaires et ceux obtenus dans d'autres études menées en milieu urbain en Alsace (Strasbourg) [7] et au Japon [5] apparaissent tout à fait cohérents. La présence de traces d'atrazine et de MCPP a pu être quantifiée en atmosphère urbaine. Les concentrations de MCPP en zone rurale et en milieu urbain s'avèrent proches. Dans les conditions climatiques de notre étude et avec une activité agricole réduite, il ne semble pas y avoir de différence significative de concentration de pesticides entre les zones urbaine et rurale. Enfin, ce travail exploratoire paraît établir une corrélation entre les conditions météorologiques et les teneurs atmosphériques en pesticides mesurées.

Conclusions et perspectives

Dans ce travail, nous avons pu optimiser de manière assez satisfaisante les procédures de prélèvement, d'extraction et d'analyse par CLHP des pesticides étudiés. Nous avons également mis en évidence et quantifié plusieurs pesticides au niveau des ng/m^3 dans l'atmosphère, en milieu urbain et rural. Nos résultats préliminaires sont encourageants et nous pouvons suggérer plusieurs améliorations importantes.

Ainsi, il nous paraît essentiel d'augmenter le nombre de pesticides susceptibles d'être détectés par notre approche analytique, compte tenu de la grande variété des produits phytosanitaires employés en milieu rural dans les régions Ile-de-France et Champagne. Il serait également possible d'améliorer les limites de détection et de quantification de ces pesticides à l'aide de méthodes spectrofluorimétriques. Nous nous proposons aussi de confirmer l'identité des pesticides quantifiés en employant la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) ainsi que la CLHP avec détecteur UV à barrettes de diodes. En outre, nous envisageons de mettre en place une étude plus détaillée des produits phytosanitaires dans l'atmosphère en prenant en compte les conditions météorologiques, ainsi que le déroulement et la nature des activités agricoles. Pour cela, il sera nécessaire de réaliser des campagnes de prélèvements étalées dans le temps sur une période minimum de deux années.

Remerciements

Nous remercions vivement l'ADEME et le Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire pour le soutien financier de ce travail (Etude ADEME n° 99-75063).

Références

- [1] P. CUNNIF, Official Methods of Analysis of AOAC International, 16th Ed., Editeur : Alington, VA : *JAOAC International*, 1995.
- [2] A. DI CORCIA, M. MARCHETTI, *Environm. Sci. Technol.*, 26 (1992), 1319.
- [3] D.E. GLOTFELTY, M.J. MAJEWSKI, J.N. SEIBER, *Environm. Sci. Technol.*, 24 (1990), 353.
- [4] I. NADEAU, *Environm. Magaz.*, n° 1587 (2000), 14.
- [5] K. HARAGUCHI ; E. KITAMURA, T. YAMASHITA, A. KIDO, *Atmos. Environm.*, 28 (1994), 1319.
- [6] M. CHEUVREUIL, M. GARMOUMA, M.J. TEIL, A. CHESTERIKOFF, *The Science of the Total Environment.*, 182 (1994) 25-37.
- [7] A. SANUSI, M. MILLET, H. WORTHAM, P. MIRABEL, *Analysis*, 26 (1997) 302.
- [8] M. MILLET, H. WORTHAM, A. SANUSI, P. MIRABEL, *Environm. Sci. Pollut. Res.*, 4 (1997) 172.
- [9] B.N. AMES, *J. AOAC International*, 75 (1992), 1.
- [10] J. SCHARF, R. WIESIOLLEK, K. BACKMAN, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342 (1992), 813.
- [11] T. BIDLEMAN, M.D. WALLA, R. ROURA, E. CARR, S. SCHMIDT, *Marine Pollut. Bull.*, 26 (1993), 258.
- [12] Z. POLKOWSKA, A. KOT, M. WIERGOWSKI, L. WOLSKA, J. NOMIESNSK, *Atmos. Environm.*, 34 (2000) 1233.