

Etude de faisabilité de la mise en place d'une chaîne analytique des pesticides dans l'air ambiant avec le Laboratoire Départemental 31

Rapport d'étude 2022

ETU-2022-097- Edition Juillet 2022

www.atmo-occitanie.org

contact@atmo-occitanie.org

09 69 36 89 53 (Numéro CRISTAL – Appel non surtaxé)



SOMMAIRE

1. SYNTHÈSE	3
1.1. LES PRINCIPAUX ENSEIGNEMENTS DU SUIVI	3
1.2. INDICATEURS D'ÉVALUATION	4
2. CONTEXTE ET OBJECTIFS	5
2.1. LE CONTEXTE GLOBAL.....	5
2.2. LE CONTEXTE DE L'ÉTUDE.....	5
2.3. LES OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	6
2.3.1. Evaluation des capacités analytiques du laboratoire.....	6
2.3.2. Maintien et consolidation de l'historique de mesures.....	6
3. LE PLAN DE CAMPAGNE DE L'ÉTUDE	7
3.1. METHODOLOGIE DE CONDITIONNEMENT, DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE.....	7
3.1.1. Le conditionnement des échantillons	7
3.1.2. Le dispositif de prélèvement	8
3.1.3. La méthode d'analyse	9
3.2. CALENDRIER DES PRELEVEMENTS	10
3.3. LES SUBSTANCES ACTIVES ANALYSEES	11
4. ANALYSES STATISTIQUE DES RESULTATS	12
4.1. ANALYSE A PARTIR DES CONCENTRATIONS CUMULEES.....	12
4.1.1. Par grandes familles de substances actives	12
4.1.2. Par substance active recherchée	13
4.2. ANALYSE A PARTIR DU NOMBRE DE QUANTIFICATIONS ET DE DETECTIONS.....	15
4.2.1. Fréquence de quantification par substance.....	15
4.2.2. Paramètres analytiques par substance quantifiée	17
4.2.3. Fréquence de détection des substances recherchées	19
4.3. ANALYSE A PARTIR DES CONCENTRATIONS PAR ECHANTILLON	20
4.3.1. Par grande famille de molécules.....	20
4.3.2. Pour les principales substances actives mesurées.....	23
5. CONCLUSION	30
TABLE DES ANNEXES	31

1. SYNTHÈSE

1.1. Les principaux enseignements du suivi

Paramètres	Herbicide		Fongicide		Insecticide		Total	
	LD31	Prestataire historique	LD31	Prestataire historique	LD31	Prestataire historique	LD31	Prestataire historique
Nombre de molécules quantifiées	8	8	9	9	2	2	19	19
Concentration totale cumulée (ng/m³)	223,5	290,1	21,1	13,6	1,3	1,2	245,9	305,0
Molécule la plus quantifiée (fréquence %)	Pendiméthaline (LD 31 : 89% ; Prestataire : 91%)		Chlorothalonil (42%)	Folpel (26%)	Lindane (LD31 : 18% ; Prestataire actuel : 40%)		Pendiméthaline (LD 31 : 89% ; Prestataire actuel : 91%)	
Molécule avec le cumul maximal (ng/m³)	Prosulfocarbe (LD31 : 145,6 ; Prestataire historique : 183,1)		Chlorothalonil (9,9)	Folpel (10,5)	Lindane (LD 31 : 0,8 ; Prestataire historique : 1,0)		Prosulfocarbe (LD31 : 145,6 Prestataire actuel : 183,1)	
Molécules présentant des écarts significatifs entre les 2 chaînes analytiques	Pendiméthaline		Folpel, cymoxanil, chlorothalonil, spiroxamine		RAS		5 molécules	

1.2. Indicateurs d'évaluation

Indicateurs d'évaluation	Objectifs	Réalisation
Durée des campagnes (doublons) de mesures des pesticides	20 mois de mesures D'octobre 2019 à mai 2021	Date début prélèvement : 15/10/2019 Date fin prélèvement : 25/05/2021 Taux de fonctionnement du préleveur (au cours de la durée des prélèvements) : 100 %
Nombre de semaine d'évaluation des phytosanitaires	57 prélèvements hebdomadaires	57 semaines échantillonnées, soit 114 échantillons (avec le doublon de prélèvement) analysés (+ 2 blancs terrains), et 92 composés recherchés.
Comparaison des indicateurs de suivi environnementaux	Evaluer les écarts potentiels entre la chaîne analytique du LD31 et l'actuel prestataire d'Atmo Occitanie pour réaliser des analyses de pesticides dans l'air	5 molécules identifiées comme « à consolider » pour garantir la fiabilité des analyses. Sous-estimation globale de 30% des herbicides, visible sur les cumuls de concentration.
Perspectives	S'appuyer sur un laboratoire local pour la réalisation des prestations d'analyse des échantillons réalisés par Atmo Occitanie en air ambiant	En attente des résultats de la comparaison inter laboratoire organisée par le LCSQA, disponibles au 3 ^{ème} trimestre 2022 et du rapport technique du LD31, sur une évaluation détaillée des paramètres analytiques.

2. CONTEXTE ET OBJECTIFS

2.1. Le contexte global

L'évaluation des phytosanitaires dans l'air est une thématique en fort développement au sein d'Atmo Occitanie ces dernières années, faisant partie de son projet stratégique de surveillance de la qualité de l'air.

En 2018, une enquête¹ *baromètre de Santé-Environnement* menée par la CREAI-ORS Occitanie a mis en lumière leurs principales préoccupations environnementales. Ainsi, pour limiter les risques environnementaux sur la santé, la **lutte contre la pollution atmosphérique** est l'action la plus souvent citée par la population interrogée. Toujours selon ce baromètre, l'amélioration de la qualité de l'air passerait avant tout par le **contrôle des émissions de pesticides à proximité des habitations**.

Cependant, dans la littérature scientifique et les études environnementales en général, la contamination de l'air par les pesticides est une composante de la pollution atmosphérique qui demeure moins documentée que d'autres milieux (eaux, sols, alimentation). Pour preuve, **à ce jour, il n'existe aucune valeur réglementaire sur la contamination en pesticides dans les différents milieux aériens (air ambiant et air intérieur)**. Et pourtant, chaque année, et ce quelle que soit la typologie du site étudié (en zone rurale ou au cœur des villes) des molécules de pesticides sont détectées dans les prélèvements d'air réalisés par Atmo Occitanie, et par d'autres associations agréées du réseau national de surveillance de la qualité de l'air.

Depuis quelques années, Atmo Occitanie étudie la présence de pesticides dans l'air sur son territoire, en mobilisant le soutien financier de partenaires historiques comme La Région Occitanie, l'Agence Régionale de Santé, ou encore le Conseil Départemental de Haute-Garonne. Atmo Occitanie participe également aux campagnes nationales comme la CNEP (Campagne nationale Exploratoire des Pesticides) en 2019 pilotée par l'Anses ou encore Pesti'Riv (2021-2022) pilotée par Santé Publique France.

Divers environnements agricoles (viticulture, grandes cultures, arboriculture, fourrage et pâture) ont été étudiés dans la région, et **Atmo Occitanie souhaite consolider son socle de connaissances en ciblant des territoires sur lesquels les pratiques dominantes sont celles de la grande culture**, comme c'est le cas sur le bassin céréalier du Lauragais, dans le département de la Haute-Garonne.

2.2. Le contexte de l'étude

Autour de ce contexte général, Atmo Occitanie mène une réflexion pour optimiser le circuit de conditionnement et d'analyse de ces échantillons réalisés dans le cadre de la stratégie d'évaluation des pesticides dans l'air. La mise en place d'une chaîne d'analyse locale permettra à Atmo Occitanie d'optimiser la logistique de transport des échantillons auprès du laboratoire, de limiter les coûts associés et de renforcer les capacités locales à développer le suivi de nouveaux pesticides dans l'air ambiant.

Cette évaluation a bénéficié d'un soutien financier du Laboratoire départemental 31 pour la prise en charge des analyses des échantillons et pour l'acquisition du matériel de prélèvement des échantillons dans l'air ambiant (préleveur type Partisol) installé en doublon sur le site de mesures utilisé dans le cadre de la stratégie régionale.

¹ Cassadou S, Beaumont A. Perception, connaissances et comportements en Occitanie. Baromètre Santé & Environnement 2018. Toulouse : CREAI-ORS Occitanie, 2018, 60 p.

Le site de mesures retenu est un le site historique du Lauragais, dans un **environnement rural de grandes cultures céréalières**, à 35 km à l'Est de Toulouse, dans un lieu bien dégagé et ne se trouvant pas à proximité immédiate de parcelles agricoles (cf annexe 3).

Le nombre de prélèvement réalisé pour cette évaluation, chacun d'une durée de 7 jours continu, est de **57 séries hebdomadaires**, s'étalant sur une période de 20 mois de mesures, d'octobre 2019 à mai 2021.

Les échantillons prélevés en parallèle sur le site du Lauragais avec des conditions de prélèvement identiques (norme AFNOR X43-058), ont ainsi été analysés le laboratoire LD31 et mis en perspective des résultats des analyses réalisées par l'actuel laboratoire retenu pour l'analyse de l'ensemble des échantillons de la stratégie régionale d'évaluation des pesticides dans l'air. Ce laboratoire d'analyse est reconnu par le LCSQA pour sa compétence sur ce type de prestation.

La réalisation des analyses par les laboratoires a nécessité le respect des préconisations des normes NF X 43-058 et NF X 43-059. Les substances recherchées par le LD31 dans les échantillons sont au nombre de 92 molécules pour le LD31.

2.3. Les objectifs de l'étude

2.3.1. Evaluation des capacités analytiques du laboratoire

L'objectif principal de cette étude est **d'évaluer la faisabilité de la mise en place au niveau local d'une chaîne d'analyse des pesticides dans l'air ambiant en s'appuyant sur le laboratoire LD31**.

Les conclusions de cette étude de faisabilité seront complétées par les résultats (non disponibles au moment de la rédaction de ce rapport), **de la comparaison inter-laboratoires²** (CIL) organisée à l'échelle nationale par le LCSQA en 2021, à laquelle a participé le LD31 ainsi que l'actuel laboratoire prestataire d'Atmo Occitanie.

2.3.2. Maintien et consolidation de l'historique de mesures

L'évaluation de la présence de produits phytosanitaires dans le compartiment aérien dans le secteur du Lauragais (31) permet de **consolider l'historique de données sur ce territoire**, débuté en 2015, représentant ainsi le plus long suivi continu réalisé par Atmo Occitanie pour la surveillance des pesticides dans l'air ambiant. Les mesures seront **mises en perspective avec d'autres évaluations** menées sur des territoires de la région, permettant de situer les concentrations mesurées dans le Lauragais avec celles observées dans des environnements agricoles différents (arboricole et viticole).

² Une comparaison inter laboratoires est une opération technique qui consiste à déterminer la concentration d'un échantillon selon un mode opératoire spécifié. Cette comparaison implique plusieurs laboratoires. Elle est définie et mise en œuvre pour permettre aux laboratoires d'évaluer et de démontrer leurs performances dans des secteurs déterminés d'essais, d'étalonnages ou de mesurages. La participation à ces comparaisons permet de situer les performances de chaque laboratoire par rapport à celles de la profession traitant d'un type d'échantillon analogue. Enfin, une comparaison inter laboratoires permet d'estimer l'incertitude d'une méthode de mesure appliquée par les participants.

3. Le plan de campagne de l'étude

3.1. Méthodologie de conditionnement, de prélèvement et d'analyse

3.1.1. Le conditionnement des échantillons

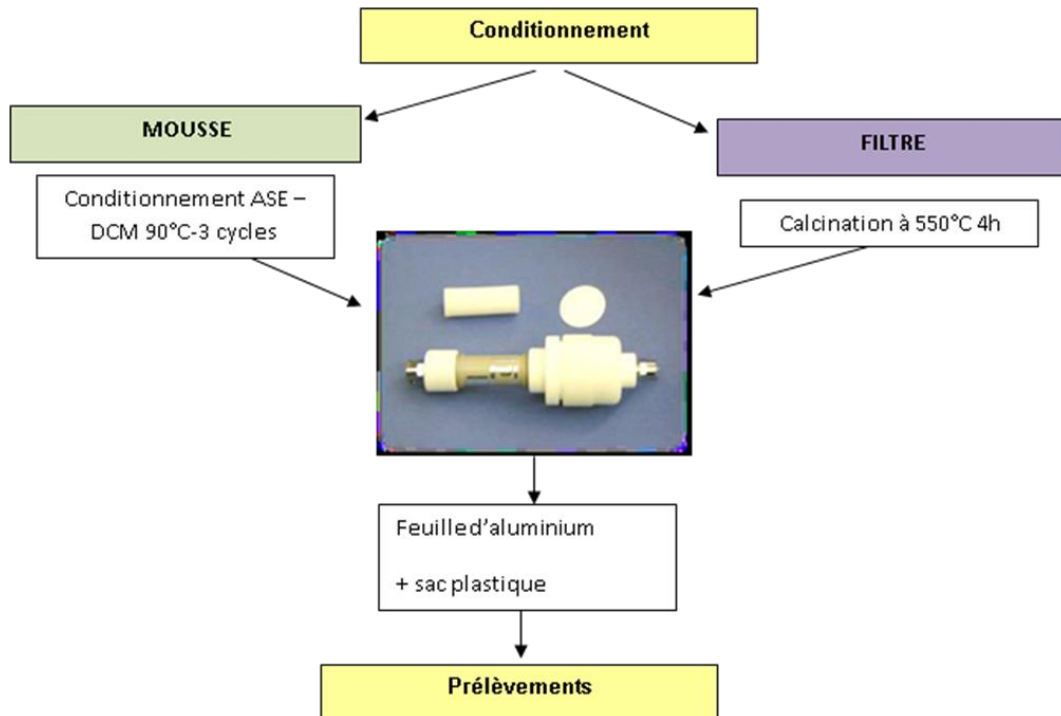


Schéma de la chaîne de préparation en amont du prélèvement

Les filtres quartz et les mousses PUF sont conditionnés selon la norme NF XP X 43059 puis disposés dans les cartouches Teflon par le laboratoire.

Le laboratoire procède à l'assemblage des éléments des dispositifs de piégeage afin qu'ils soient immédiatement fonctionnels à leur réception par Atmo Occitanie. Chaque support de prélèvement est emballé individuellement dans du papier aluminium puis dans un sachet plastique. Le laboratoire indique la date de péremption des supports de prélèvement au moment de l'envoi.

L'organisation et la responsabilité du transport des dispositifs de piégeage, du laboratoire vers Atmo Occitanie sont à la charge du laboratoire d'analyse.

Préalablement à l'envoi de ces dispositifs, la conformité des blancs de lot est communiquée et validée par le laboratoire avec les valeurs de blancs mesurées.

3.1.2. Le dispositif de prélèvement

Les prélèvements réalisés sur l'ensemble des sites de mesures, répondent à la méthode décrite par la **norme AFNOR XP X43-058**.

Sur la base de résultats de campagnes de tests métrologiques in situ, **le protocole de mesure est unifié au niveau national, validé conjointement par l'Anses et LCSQA**.³

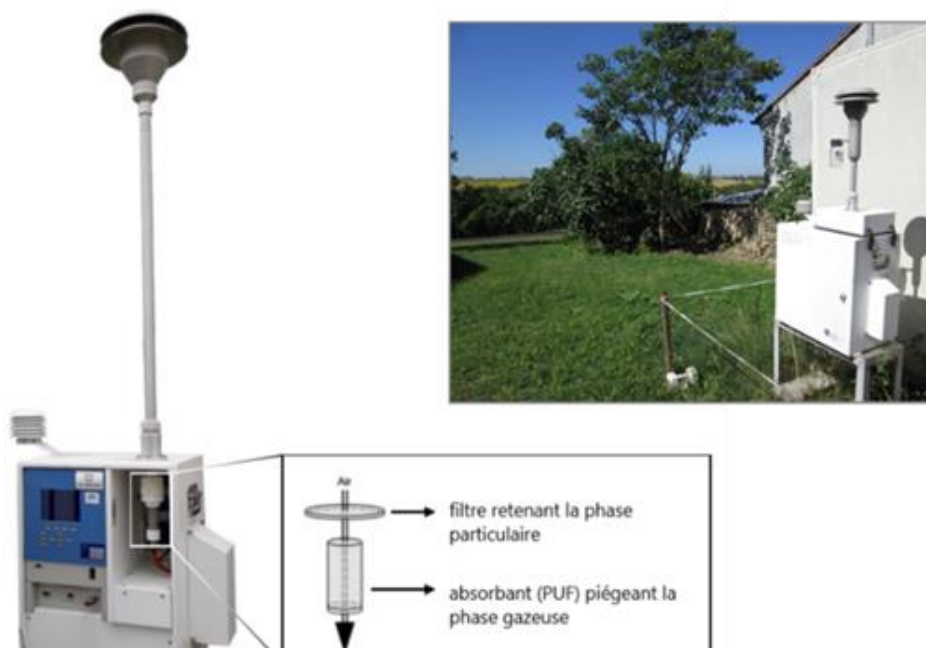


Schéma du préleveur Partisol et de la composition de la cartouche conditionnée (filtre et mousse)

D'un point de vue technique, une mesure de pesticides se décompose en plusieurs phases : le nettoyage préalable du matériel de prélèvements et du conditionnement des échantillons, la mise en marche du prélèvement, ainsi que le stockage et le transport des échantillons. Ces étapes, hormis le conditionnement effectué par le laboratoire d'analyse, sont réalisées par Atmo Occitanie.

Compte-tenu des objectifs affichés par cette étude, la surveillance des substances pesticides a été effectuée grâce à des prélèvements hebdomadaires (7 jours = 168 h) avec un préleveur bas volume (Partisol) dont le débit était de 1m³/h, avec une tête de prélèvement de coupure granulométrique 10 µm (PM₁₀), comme suggéré par le protocole national.

Le prélèvement bas débit (16,5 L/min) permet ainsi de s'approcher du débit ventilatoire de la respiration humaine au repos. Les prélèvements ont été réalisés à hauteur des voies respiratoires (1,5 m minimum). La quantité d'air ainsi prélevée peut être assimilée à l'exposition réelle d'un être humain. Le prélèvement en phase gazeuse s'effectue à l'aide d'une mousse polyuréthane PUF, tandis que le prélèvement particulaire (PM₁₀) s'effectue au travers d'un filtre quartz.

³ LCSQA : Laboratoire Central de Surveillance de la qualité de l'air

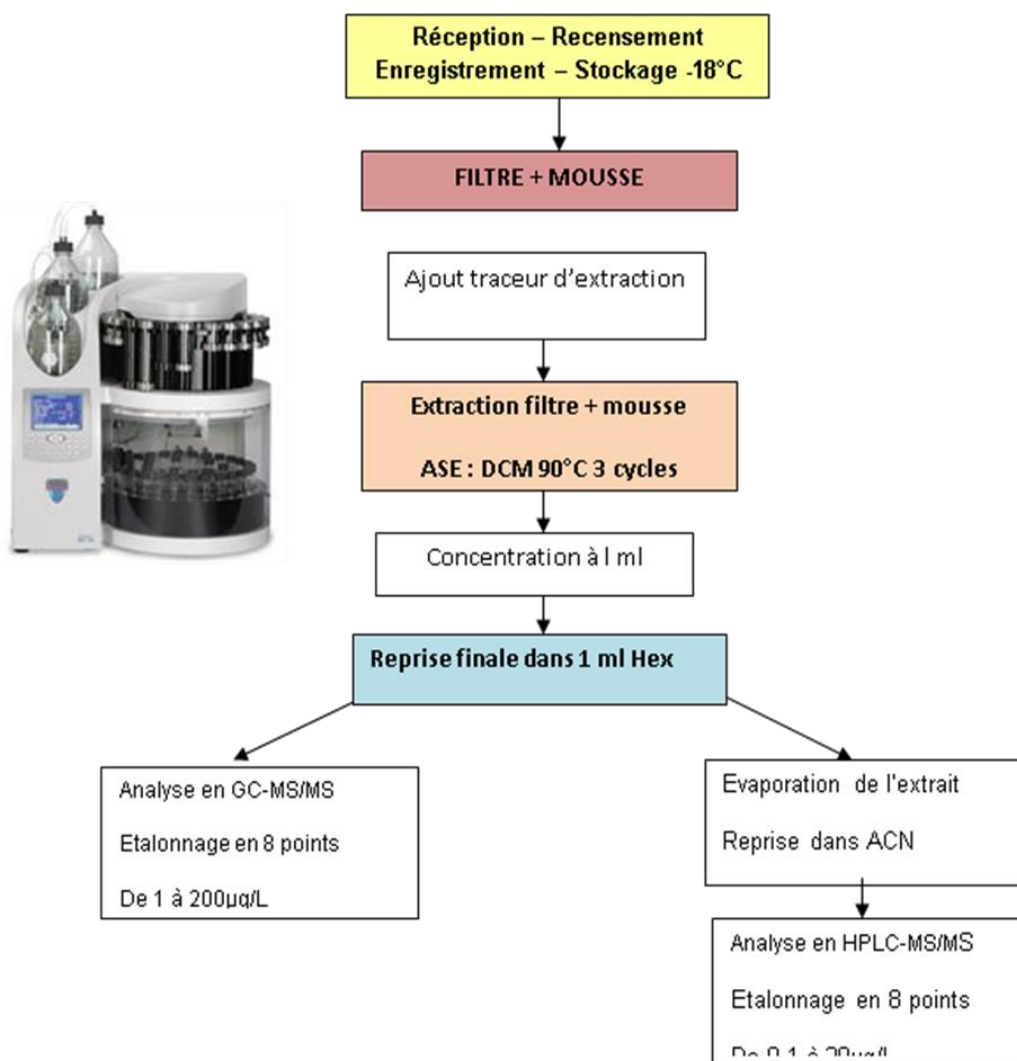
L'expédition des échantillons se fait sous 24h en colis réfrigéré maintenant une température $<5^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Pour respecter ces conditions, des blocs réfrigérants accompagnent les colis. L'organisation et la responsabilité du transport des échantillons, vers les laboratoires, sont de la responsabilités d'Atmo Occitanie.

Après chaque prélèvement, une validation technique est effectuée par Atmo Occitanie, elle est décrite en annexe 4.

3.1.3. La méthode d'analyse

Les échantillons sont conservés au laboratoire à une température de $-18^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Le délai entre la réception de l'échantillon au laboratoire et l'extraction ne doit, si possible, pas dépasser 15 jours. L'extraction des substances sur l'échantillon se fait selon la norme XP X 43-059, avec la méthode l'extraction accélérée par solvant (ASE), technique reconnue pour l'extraction des échantillons solides et semi-solides.

Les extraits doivent ensuite être conservés à $-18^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Le délai entre la date d'extraction et la date d'analyse ne doit, si possible, pas excéder 2 mois, selon le protocole national.



2 types d'analyse en chromatographie sont ensuite réalisées par le laboratoire, en fonction de la substance à quantifier, la Chromatographie en phase Gazeuse (GC) ou la Chromatographie en phase Liquide (LC). La GC s'applique aux molécules volatiles et la phase mobile est un gaz inerte (He, Hydrogène...), tandis que la LC s'applique aux molécules hydrosolubles à haut poids moléculaire et la phase mobile est un liquide.

La chromatographie est une technique séparative de substances chimiques. Le mélange composé de plusieurs espèces chimiques est introduit dans le système de chromatographie, puis est entraîné par une phase mobile dans une colonne contenant une phase solide dite phase stationnaire. En fonction de leur affinité physique et chimique avec cette phase stationnaire, les molécules se déplacent à une vitesse qui leur est propre et se séparent. Dans la plupart des cas, la chromatographie est couplée à un détecteur permettant d'identifier la substance détectée, dont les plus courants sont :

- Détecteur UV-Visible (HPLC-UV) : il mesure l'absorption de la lumière par le produit à la sortie de la colonne
- Détecteur Spectromètre de Masse (GC-MS ou LC-MS) : il identifie les molécules par leurs spectres de fragmentation

En retour des résultats du laboratoire à Atmo Occitanie au fil de l'eau, une validation environnementale des analyses est réalisée (cf annexe 4). Les échantillons confiés au laboratoire LD31 ont été ré-analysés à plusieurs reprises au cours de la campagne, en fonction de l'amélioration des process analytiques de quantification des substances pesticides.

3.2. Calendrier des prélèvements

La stratégie d'échantillonnage temporel a suivi la recommandation de l'Anses de réaliser les prélèvements sur l'ensemble de l'année avec la possibilité de modifier la fréquence de prélèvement en fonction des périodes de l'année, en lien avec le calendrier de croissance et de cultures des espèces céréalières et oléagineuses présentes dans l'environnement du site de mesures.

Le tableau ci-après précise le nombre de prélèvement hebdomadaire durant chaque mois pour le site de mesures disposé sur le territoire rural du Lauragais, en s'appuyant sur les recommandations de l'agence sanitaire. Les échantillonnages ont ainsi été plus nombreux lors des périodes de traitements connues (période automnale et printanière). A noter que le taux de couverture temporel des prélèvements représente 67% de l'année, ce qui fait de ce type d'environnement le plus échantillonné parmi les autres cultures agricoles.

	Oct. 2019	Nov. 2019	Déc. 2019	Janv. 2020	Fév. 2020	Mars. 2020	Avr. 2020	Mai. 2020	Juin. 2020	Juil. 2020	Août. 2020	Sept. 2020	Total ech/an
Grandes Cultures Haute-Garonne	4	4	3	2	1	2	2*	2*	5	2	2	2	31
	Oct. 2020	Nov. 2020	Déc. 2020	Janv. 2021	Fév. 2021	Mars. 2021	Avr. 2021	Mai. 2021	Total ech/an				
Grandes Cultures Haute-Garonne	3	4	3	2	1	4	4	4	25				

Calendrier et nombre de prélèvement mensuel sur l'ensemble de la campagne de mesures

* 4 échantillons printaniers du 21/04 au 19/05 (2 en avril ; 2 en mai) n'ont pu être analysés par le LD31 en raison du début de la crise sanitaire qui a contraint le laboratoire à modifier son activité pour répondre à des besoins non anticipés.

3.3. Les substances actives analysées

En Occitanie, plus de 400 substances actives (SA) sont utilisées en agriculture conventionnelle et biologique. Pour des raisons de faisabilité analytique et de coût, le nombre de molécules recherchées dans les prélèvements est limité, et cibler sur les molécules d'intérêts par rapport aux pratiques agricoles de la région (BNVD 2019).

La méthode de sélection des SA s'appuie sur les informations figurant dans le rapport⁴ de l'Agence nationale de sécurité sanitaire intitulé « **Proposition de modalités pour une surveillance des pesticides dans l'air ambiant** ». Les molécules identifiées comme prioritaires et hautement prioritaires par l'Anses dans ce rapport sont de fait intégrées à la liste socle nationale partagée par l'ensemble des AASQA.

Pour compléter cette liste socle « nationale », d'autres critères sont considérés comme la détection des molécules les années précédentes sur la région Occitanie. A l'ordinaire, un autre facteur limitant détermine le choix des molécules, c'est la capacité du laboratoire à pouvoir quantifier le composé. Ici, dans l'optique de développer les performances analytiques du laboratoire au niveau local, ce critère sélectif n'a pas été appliqué.

Ainsi sur la campagne d'évaluation des pesticides en environnement de grandes cultures dans le Lauragais, ce sont près de 92 molécules différentes qui ont été recherchées dans les analyses du LD31 dont, 35 molécules à usage herbicide, 30 molécules à usage fongicide, 24 molécules à usages insecticides, et 3 molécules pour autres usages (nématocide, rodenticide etc...).

La liste des molécules recherchées et analysées par chaque laboratoire est présentée en annexe 2.

⁴<https://www.anses.fr/fr/content/recommandations-de-l%E2%80%99anses-pour-la-mise-en-%C5%93uvre-d%E2%80%99une-surveillance-nationale-des-pesticides>

4. Analyses statistique des résultats

NB : Il n'a pas été pris en compte dans l'ensemble des analyses de ce rapport les 4 échantillons printaniers du 21/04 au 19/05 qui n'ont pu être analysés par le LDE 31. En effet, cela en raison du début de la crise sanitaire qui a contraint le LDE 31 à modifier son activité pour répondre à des besoins non anticipés.

4.1. Analyse à partir des concentrations cumulées

Chaque concentration ambiante (prélèvement de 7 jours) a été calculée selon la formule suivante :

$$C_i = m_i/V$$

où m_i est la concentration de la substance i dans l'extrait, en nano grammes dans l'échantillon prélevé, V est le volume d'air prélevé en m^3 réel (à $T^\circ C$ et P ambiante).

Le cumul de concentrations d'une molécule représente la somme des concentrations de cette même molécule parmi l'ensemble des échantillons de la campagne de mesure rapportée au volume total d'air échantillonné. Il est présenté en ng/m^3 .

4.1.1. Par grandes familles de substances actives

Le tableau suivant présente les cumuls de concentration (ng/m^3) par grande famille de pesticides, ainsi que les écarts absolus et relatifs associés à ces cumuls.

	Herbicide	Fongicide	Insecticide	TOTAL
Cumul concentration LD31 (ng/m^3)	223,5	21,1	1,3	245,9
Cumul concentration Prestataire actuel d'analyse (ng/m^3)	290,1	13,6	1,2	305,0
Ecart absolu (ng/m^3)	66,6	7,4	0,06	59,1
Ecart relatif	30%	35%	5%	24%

Un **écart absolu** de $66,6 ng/m^3$ est observé sur les cumuls d'herbicides pour les 57 échantillons, soit un **écart relatif** de 30%. La différence est majoritairement portée par les écarts d'analyses entre pendiméthaline et prosulfocarbe qui sont quantifiés en plus grande quantité par le prestataire actuel d'analyse. Ces deux herbicides sont historiquement les plus quantifiés sur ce site de mesures en environnement de grandes cultures. Ils feront l'objet d'une attention particulière lors de l'exploitation des résultats de la CIL menée par le LCSQA en 2021.

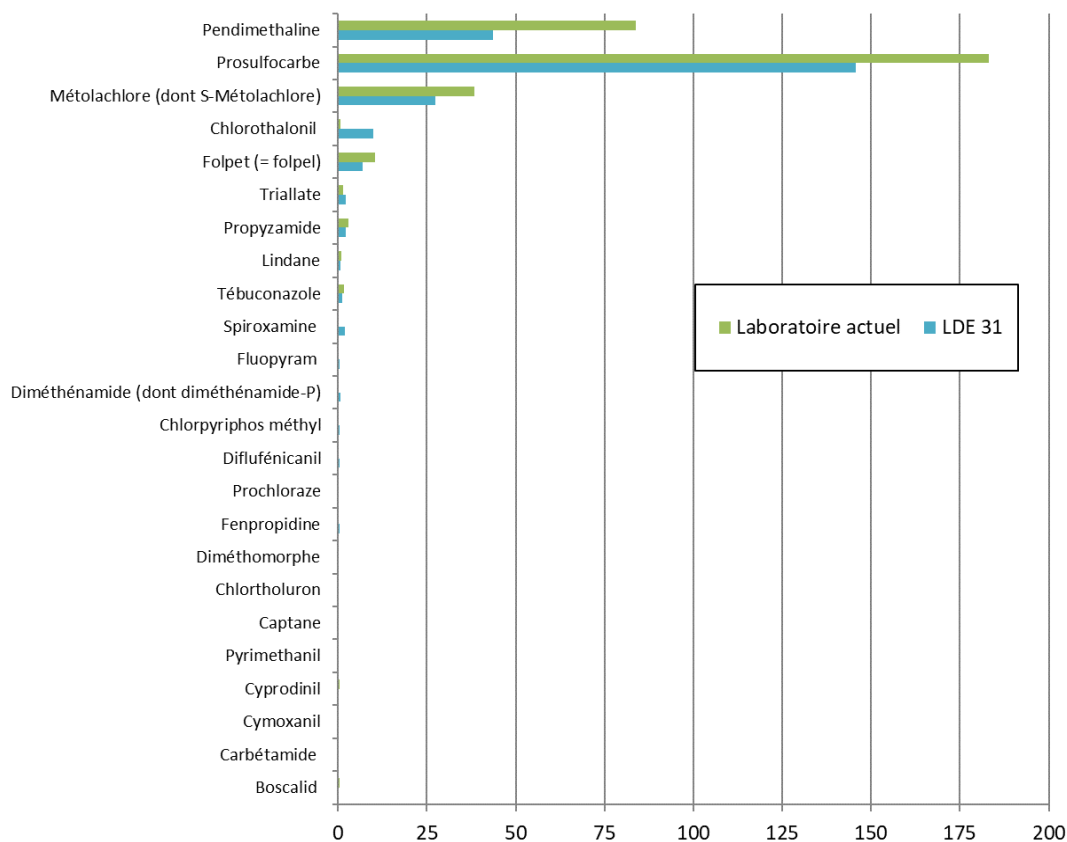
Un **écart absolu** de $7,4 ng/m^3$ est mis en évidence sur les cumuls de fongicide, soit un **écart relatif** de 35%, avec un cumul plus important en faveur du LDE 31. Cette différence s'explique principalement par une **précision plus importante sur la mesure du chlorothalonil réalisée par le LDE 31**, compensant la moindre sensibilité affichée pour la mesure du folpel par rapport aux résultats du prestataire actuel d'analyse. Le chlorothalonil étant autorisé pour des traitements sur céréales (blé, seigle, orge et avoine), sa quantification n'est donc pas incohérente, bien que la molécule ne soit quasiment pas quantifiée par les analyses du prestataire actuel d'analyse.

A l'issue de la CIL, **une attention particulière devra également être portée sur les résultats relatifs au folpel**, fongicide dont certains usages sont reconnus pour la lutte contre des mildious sur végétaux (céréaliers et vignes notamment). Le prestataire actuel d'analyse met en évidence une quantification en cumul plus importante pour cette molécule que les analyses du LDE 31. L'écart relatif observé est néanmoins limité pour cette étude, car les cumuls restent faibles dans ce type d'environnement céréalier où le folpel n'est pas la molécule la plus utilisée et la plus retrouvée dans l'air ambiant. En revanche, sans amélioration de la chaîne analytique du LDE 31, nous pourrions observer des écarts plus conséquents sur des environnements viticoles, aux usages de folpel plus prononcés et dont les suivis historiques d'Atmo Occitanie montrent des concentrations plus élevées que sur les sites de mesures en grandes cultures céréalières.

Enfin, pour les insecticides le cumul de concentration est trop faible pour analyser de réels écart entre les analyses, mais **dans l'ensemble le lindane a été quantifié avec des niveaux comparables entre les deux laboratoires**. La rémanence du lindane, du fait d'une limite de quantification plus basse pour le prestataire actuel d'analyse, semble être mieux observée par ce dernier laboratoire que par le LDE 31. A l'inverse, le LDE 31 quantifie du chlorpyrifos-méthyl sur les 2 premiers échantillons de la campagne, ce qui n'est pas le cas de du prestataire actuel d'analyse.

4.1.2. Par substance active recherchée

Le graphique ci-après présente les concentrations cumulées (ng/m³) mesurées pour chaque substance active, par laboratoire d'analyse, pour l'ensemble des 57 échantillons prélevés au cours de l'étude.



Cumul des concentrations pour les molécules quantifiées au moins une fois sur un échantillon

Le tableau ci-après présente le comparatif des concentrations cumulées (ng/m³) pour les substances quantifiées par au moins un des deux laboratoires. Les différences absolues et relatives sont également calculées, et peuvent être comparées aux incertitudes de mesures à l'analyse données par les laboratoires.

Molécule	Concentration cumulée (ng/m ³)		Ecart absolu (ng/m ³)	Ecart relatif	Incertitude à l'analyse	
	LDE 31	Prestataire actuel d'analyse			LDE 31	Prestataire actuel d'analyse
Boscalid	0,0	0,4	0,4	-100%	35%	30%
Captane	0,2	Non analysé	-	-	39%	-
Carbétamide	0,0	0,2	0,2	-100%	38%	32%
Chlorothalonil	9,9	0,6	9,3	+94%	50%	46%
Chlorpyriphos méthyl	0,5	0,2	0,3	+40%	23%	46%
Chlortholuron	0,1	Non analysé	-	-	34%	-
Cymoxanil	0,0	0,2	0,2	-100%	50%	138%
Cyprodinil	0,0	0,4	0,4	-100%	35%	30%
Diflufenicanil	0,3	0,2	0,1	+33%	31%	46%
Diméthénamide	0,7	0,2	0,5	+29%	40%	42%
Diméthomorphe	0,2	0,2	0,0	0%	36%	39%
Fenpropidine	0,3	0,0	0,3	+100%	50%	60%
Fluopyram	0,3	0,0	0,3	+100%	27%	14%
Folpel	7,0	10,5	3,5	-33%	50%	46%
Lindane	0,8	1,0	0,3	-20%	20%	34%
S-Métolachlore	27,3	28,9	1,6	-5%	20%	38%
Pendiméthaline	43,5	73,0	29,5	-40%	45%	46%
Prochloraze	0,1	0,0	0,1	+100%	40%	32%
Propyzamide	2,1	2,9	0,8	-28%	36%	24%
Prosulfocarbe	145,6	183,1	37,5	-20%	33%	34%
Spiroxamine	2,0	0,0	2,0	+100%	40%	108%
Tébuconazole	1,1	1,3	0,2	-15%	38%	40%
Triallate	2,2	1,5	0,6	+32%	39%	50%
TOTAL	245,6	305,0	59,4	-19%	37%	38%

Surligné de jaune, les molécules pour lesquelles l'écart absolu est supérieur à 1 ng/m³ (en gras et surligné en gris) couplé à un écart relatif proche ou supérieur à la valeur de l'incertitude à l'analyse (en gras et rouge),

+/- un ratio positif signifie que le cumul mesuré est plus important sur les analyses du LD31. Un ratio négatif, l'inverse

L'*incertitude de mesures* est une valeur associée à un résultat d'analyse et donc à un mode opératoire. Elle tient compte, entre autres, des sources d'incertitude suivantes : préparation des solutions d'étalonnage, matériels utilisés, système d'intégration, mesure de la réponse, sensibilité de l'appareil, etc...

Les incertitudes de mesures à l'analyse des pesticides sont comprises **entre 20 et 50%** pour les molécules quantifiées par le **LD31**, et comprises **entre 14 et 138%** pour les molécules quantifiées par le prestataire actuel d'analyse.

Afin d'identifier les molécules avec des écarts d'analyse conséquents, indépendamment des incertitudes induites par le mode opératoire, les écarts relatifs sont comparés à la valeur de l'incertitude de la mesure à l'analyse. 2 critères sont pris en compte pour cette sélection :

- Les molécules dont la concentration est supérieure à 1ng/m³, par robustesse statistique au regard des limites de quantification,
- Les molécules dont l'écart relatif est comparable ou supérieur à l'incertitude d'analyse.

Celles pour lesquelles les écarts relatifs sont inclus dans la gamme d'incertitude ne sont pas considérées puisque les différences peuvent s'expliquer par les incertitudes sur les modes opératoires.

Ainsi, en s'appuyant sur ces critères, **3 molécules** présentent des écarts de résultats significatifs entre les deux laboratoires :

- 1 herbicide : pendiméthaline,
- 2 fongicides : chlorothalonil et spiroxamine.

Au global, l'écart relatif sur les concentrations cumulées des 57 échantillons est de +19% pour le prestataire actuel d'analyse, qui quantifie en plus grandes quantités certaines substances herbicides (pendiméthaline et prosulfocarbe).

4.2. Analyse à partir du nombre de quantifications et de détections

Seuils de détection et quantification d'un pesticide, quelle est la différence ?

Une substance peut être présente sous forme de trace dans l'air, on parle de détection, ou présente en quantité plus importante, on parle de quantification.

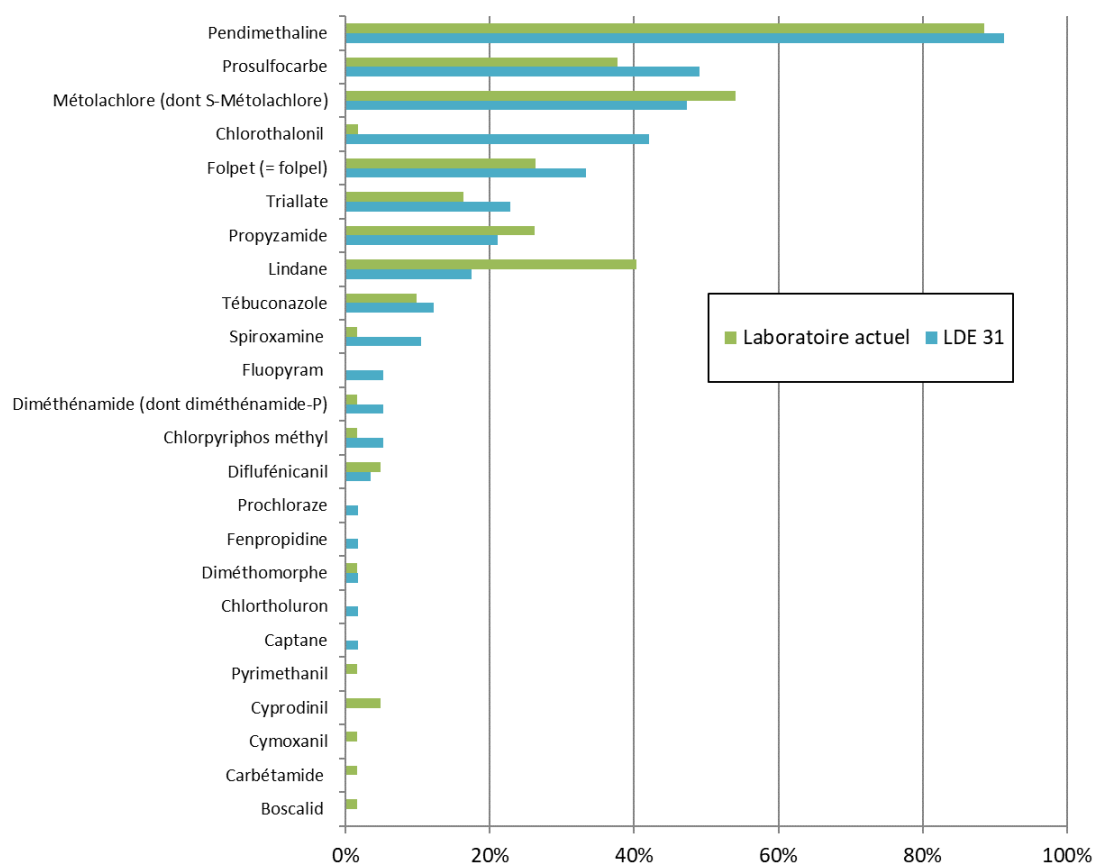
Le **limite de détection (LD)** correspond à la plus petite quantité que l'analyseur puisse détecter, à partir de cette limite, il est possible d'affirmer que le pesticide est présent dans l'air sans pouvoir le quantifier.

Le **limite de quantification (LQ)** est la plus faible quantité que l'analyseur puisse mesurer avec une incertitude acceptable. A partir de ce seuil, il est possible de connaître la concentration de la molécule dans l'air.

Ainsi, une substance active peut être soit détectée sans concentration associée, soit détectée en quantité suffisante pour lui affecter une concentration dans l'air.

4.2.1. Fréquence de quantification par substance

La *fréquence de quantification* d'une molécule représente le nombre de quantification de cette même molécule parmi l'ensemble des échantillons de la campagne de mesure. Elle est présentée en pourcentage dans le graphique ci-dessous.



Fréquence de quantification (%) pour chaque molécule quantifiée au moins une fois sur les 57 échantillons

A partir du graphique ci-dessus, le tableau en suivant présente **le nombre de molécules quantifiées par famille de pesticides pour chaque laboratoire** (au total et par grande famille).

Molécules quantifiées	LD31	Prestataire actuel	En commun
Totales	19	19	14
Herbicide	8	8	7
Fongicide	9	9	5
Insecticide	2	2	2

Ainsi, **une majorité commune de substances est quantifiée par les méthodologies d'analyse pratiquées par les deux laboratoires. Les différences s'observent sur des molécules à la marge de celles portant les enjeux sur l'historique de mesures en Occitanie**, en termes de concentrations comme de fréquence de quantification.

Parmi les substances quantifiées sur ces 57 échantillons, quelques constats sont observés :

- Quantifications comparables entre les laboratoires pour 9 substances, prosulfocarbe, pendiméthaline, s-métolachlore, folpel, propyzamide, triallate, tébuconazole, dimétomorphe et diflufinécanyl ;

- Quantifications variables entre les laboratoires pour 5 substances, chlorothalonil, lindane spiroxamine, diméthinamide, et clorpyrifos-méthyl ;
- 5 molécules ont été quantifiées par le prestataire actuel, et pas par le LD 31 : carbétamide, boscalid, cymoxanil, cyprodinil et pyriméthanil. Les fréquences de quantification de ces molécules s'étalent entre 2 et 5%.
- A l'inverse, 4 molécules sont quantifiées par le LD 31, et pas par le prestataire actuel : diflufénicanil, captane, fenpropimorphe, cyprodinil. Les fréquences de détection de ces molécules s'étalent de 7 à 47%.

Parmi les substances les plus quantifiées, **seules le lindane et la chlorothalonil présentent des différences importantes en termes de fréquence de quantification**. Nous détaillerons par la suite les raisons de ces écarts, et les améliorations attendues sur le plan analytique.

4.2.2. Paramètres analytiques par substance quantifiée

3 paramètres analytiques sont comparés dans cette partie, il s'agit :

- de la limite de quantification,
- du rendement à l'extraction,
- du coefficient de variation.

La **limite de quantification** (LQ) d'une substance active a été défini précédemment.

Les méthodes d'analyse de micropolluants organiques incluent, pour la plupart, une étape d'extraction caractérisée par un rendement. Le **rendement de l'extraction** est exprimé en pourcentage, et correspond au rendement moyen spécifique d'une substance. Le rendement d'extraction est obtenu par comparaison de la pente de la droite d'étalonnage, réalisée avec des solutions étalons (produit pur en solution dans un solvant), à la pente de la droite d'étalonnage réalisée à partir d'échantillons d'eau dopés puis extraits et analysés comme des étalons. Ainsi, un rendement constant est une exigence essentielle pour qualifier la justesse et l'exactitude d'un résultat analytique. Des variations de ces valeurs indiquent des problèmes au niveau de certaines étapes de l'analyse. Selon la norme XP X43-058, **le taux de rendement doit être compris entre 60 % et 120 %**.

Le **coefficient de variation** est une mesure relative de la dispersion des données autour de la moyenne d'une série de mesures répétées provenant d'un même échantillon homogène. Il permet donc de qualifier la fidélité d'une mesure, et traduit l'erreur aléatoire d'une analyse. Il est calculé selon la formule :

$$CV = (s/X) * 100$$

où s représente l'écart-type et X la moyenne des rendements d'extraction d'une substance.

Plus la valeur du coefficient de variation est élevée, plus la dispersion autour de la moyenne est grande. Il est exprimé en pourcentage. **Plus la valeur du coefficient de variation est faible, plus l'estimation est précise**. Il n'y a pas de règle analytique sur les CV qui exclurait ou non une molécule de l'analyse, cependant dans cet inter comparaison, au regard des valeurs moyennes de CV indiquées, les molécules avec un $CV > 30\%$ sont considérées comme statistiquement posant des difficultés aux laboratoires pour maîtriser la chaîne analytique et garantir une mesure fiable.

Le respect ou non de ces critères permet de mettre en évidence le niveau de robustesse de l'analyse pour chaque molécule recherchée, et ainsi corroborer ou non les observations faites sur les écarts relatifs et les incertitudes de mesures dans la partie précédente.

Le tableau ci-après détaille les limites de quantification pour chaque laboratoire, et précise les paramètres de la chaîne analytique associés, qui complètent l'évaluation de la robustesse des analyses pour chaque molécule.

Molécule	Limite de quantification (ng/filtre)		Rendement à l'extraction (%)		Coefficient de variation (%)		Incertitude à l'analyse	
	LDE 31	Prestataire actuel	LDE 31	Prestataire actuel	LDE 31	Prestataire actuel	LDE 31	Prestataire actuel
Boscalid	10	25	86	98	15	15	35%	30%
Carbétamide	10	25	90	93	12	12	38%	32%
Chlorothalonil	20	40	79	73	32	23	50%	46%
Chlorpyrifos méthyl	10	20	98	89	9	29	23%	46%
Cymoxanil	20	25	43	118	110	90	50%	138%
Cyprodinil	20	10	95	96	27	13	35%	30%
Diflufenicanil	10	5	109	101	11	21	31%	46%
Diméthénamide	20	25	98	83	28	18	40%	42%
Diméthomorphe	10	25	99	-	12	-	36%	39%
Fenpropidine	10	25	86	82	28	36	50%	60%
Fluopyram	10	25	105	87	8	9	27%	14%
Folpel	20	30	139	100	40	28	50%	46%
Lindane	10	5	104	85	6	15	20%	34%
S-Métolachlore	10	5	95	85	7	14	20%	38%
Pendiméthaline	20	10	72	91	34	23	45%	46%
Prochloraze	20	25	88	99	23	13	40%	32%
Propyzamide	10	10	93	89	14	11	36%	24%
Prosulfocarbe	10	25	106	80	12	17	33%	34%
Spiroxamine	50	25	40	63	108	53	40%	108%
Tébuconazole	10	25	105	102	14	19	38%	40%
Triallate	10	10	99	78	13	22	39%	50%

Les limite de quantification **en gras** sont celles plus avantageuses pour le LD31, les autres pour l'actuel prestataire d'analyse.

Surligné en jaune, les paramètres (et a fortiori molécules) de la chaîne analytique non satisfaisant pour une bonne précision des analyses.

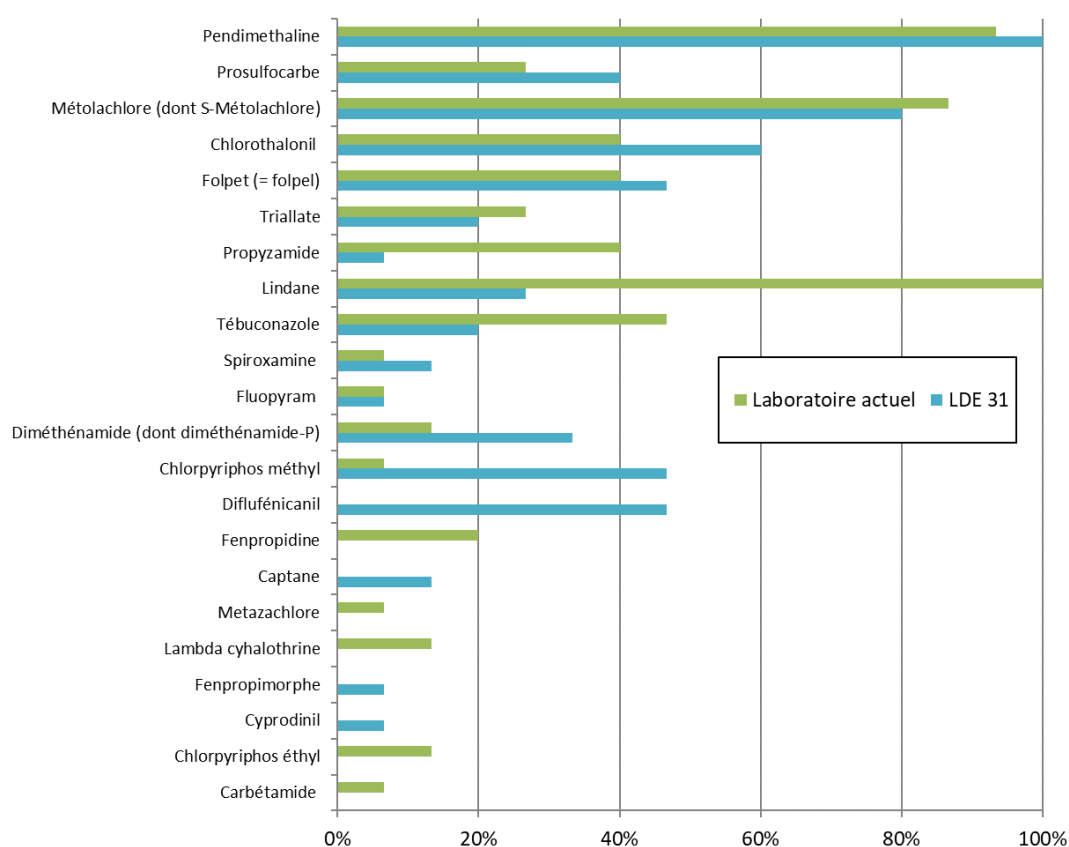
Ainsi, sur la base des critères cités précédemment, **5 molécules sont identifiées** pour une amélioration de leurs performances analytiques, qui concerne soit le mode opératoire du LDE 31, soit les modes opératoires des deux laboratoires. Les molécules identifiées sont :

- 1 herbicide : pendiméthaline
- 4 fongicides : chlorothalonil, cymoxanil, folpel et spiroxamine

4.2.3. Fréquence de détection des substances recherchées

La *fréquence de détection* d'une molécule représente le nombre de détection de cette même molécule parmi l'ensemble des échantillons de la campagne de mesure. Elle est présentée en pourcentage dans le graphique ci-dessous.

Pour rappel, les chiffres mis en évidence dans le graphique ci-dessous ne sont pas comparables au graphique des fréquences de quantification précédent. **Le graphique des fréquences de détection tient compte uniquement des 15 derniers échantillons.** Il permet avant tout de compléter l'analyse sur la sensibilité des mesures et la capacité des laboratoires à détecter en faible quantité des substances dans les échantillons.



Fréquence de détection (%) pour chaque molécule détectée au moins une fois sur les 15 échantillons

Les limites de détection étant encore plus faibles que les limites de quantification, des différences de sensibilité à l'analyse peuvent être plus marquées.

Ainsi parmi les substances détectées sur ces 15 échantillons, quelques constats sont observés :

- Détections comparables entre les laboratoires pour 7 substances, prosulfocarbe, pendiméthaline, s-métolachlore, chlorothalonil, folpel, triallate, fluopyram ;
- Détections variables entre les laboratoires pour 5 substances, propyzamide, tébuconazole, diméthénamide, clorpyrifos-méthyl et lindane ;
- 5 molécules ont été détectées par le prestataire actuel, et pas par le LDE 31 : carbétamide, chlorpyrifos éthyl, métazachlore, lambda cyalothrine, fenpropidine. Les fréquences de détection de ces molécules sont comprises entre 7 et 20%.

- A l'inverse, 4 molécules sont détectées par le LDE 31, tandis qu'elles ne le sont pas par le prestataire actuel : diflufenicanil, captane, fenpropimorphe, cyprodinil. Les fréquences de détection de ces molécules s'étalent de 7 à 47%.

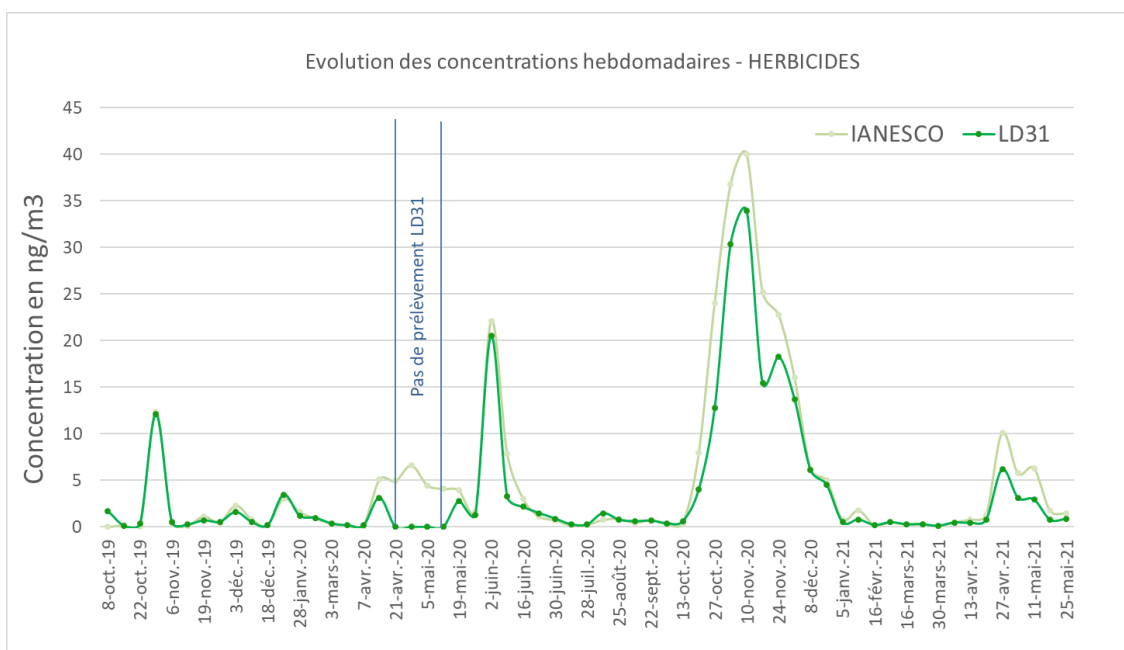
Parmi les molécules les plus détectées, seul **le lindane présente des fréquences de détection peu comparables**. Cela s'explique par des limites de détection (LD) différentes entre les laboratoires, et des niveaux de rémanences du composé proches des LD : 5 ng/filtre pour le prestataire actuel, plus sensible que le LDE 31 qui détecte la substance à partir de 10 ng/filtre.

4.3. Analyse à partir des concentrations par échantillon

4.3.1. Par grande famille de molécules

Les graphiques suivants présentent les concentrations cumulées hebdomadaires, toutes substances confondues par grande famille de pesticides tout au long de l'étude, d'octobre 2019 à mai 2021.

4.3.1.1. Les herbicides



Les herbicides sont quantifiés en continu dans les analyses des prélèvements, quel que soit le laboratoire.

La corrélation entre les analyses est bonne, et cela sur l'ensemble de la campagne, avec une cinétique comparable entre la survenue des quantifications pour les 3 principaux herbicides mesurés. Les pics saisonniers d'automne et du printemps, caractéristiques des usages sur cet environnement agricole céréalière, sont bien visibles quel que soit l'analyse. Des écarts de niveaux analysés persistent néanmoins pour la pendiméthaline sur les hautes concentrations, durant la première comme la seconde période printanière, qui sont les périodes historiquement les plus impactées par l'usage de cet herbicide, en lien avec ses usages printaniers.

Des différences peuvent apparaître sur les hautes valeurs de certains pesticides, mais dans l'ensemble l'écart moyen entre les analyses des laboratoires pour un même échantillon reste de l'ordre du ng/m³.

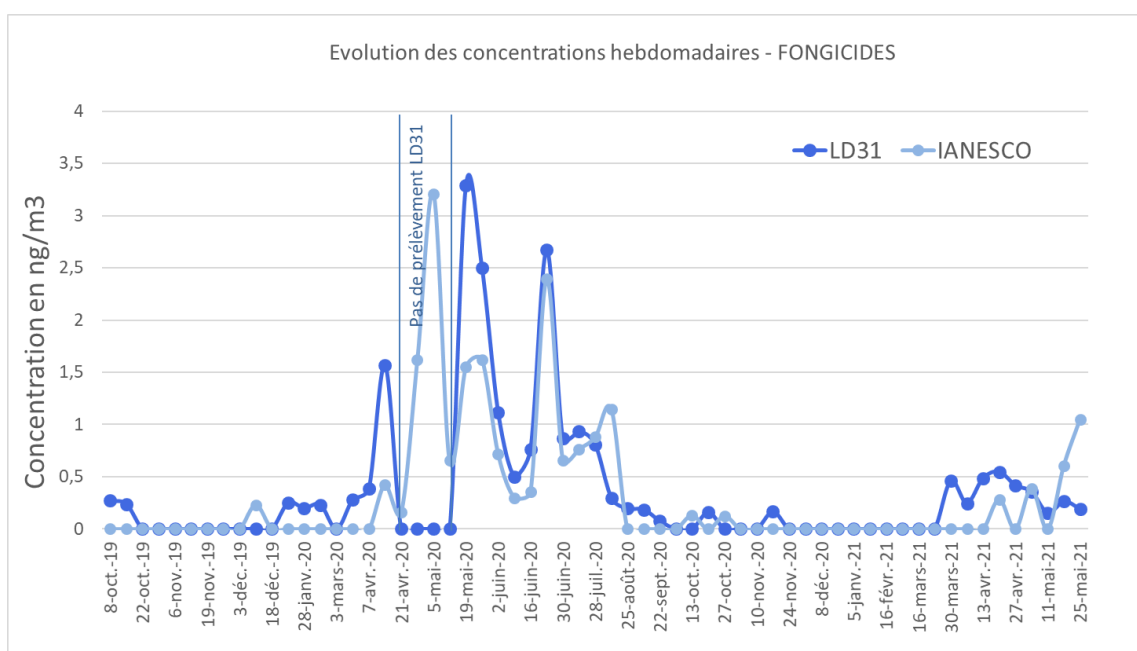
Famille	*Concentration cumulée LD31	*Concentration cumulée Prestataire actuel	Ecart relatif	Coefficient de corrélation**	**Ecart moyen /échantillon	**Ecart max /échantillon
Herbicide	290,1 ng/m ³	223,5 ng/m ³	30%	0,98	1,3 ng/m ³	11,2 ng/m ³

*Les concentrations cumulées sont calculées sur les 57 échantillons de l'étude

**Le coefficient de corrélation permet de mesurer la liaison pouvant exister entre deux concentrations. Plus la valeur du coefficient de corrélation tend vers 1, plus l'association des deux variables est forte.

***Les écarts moyens et max sont calculés uniquement pour les échantillons sur lesquels la substance est quantifiée.

4.3.1.2. Les fongicides



Corrélation temporelle assez satisfaisante entre les deux laboratoires pour le folpel, avec des quantités mesurées proches. La principale période de quantification des fongicides mai-juin est bien mise en évidence, quel que soit le laboratoire. Les différences s'observent sur les niveaux d'analyse du chlorothalonil. Le LDE 31 quantifie plus régulièrement ce fongicide, expliquant les écarts de niveaux visibles sur le graphique. Pour le prestataire actuel d'analyse, la sensibilité analytique semble moins importante sur cette molécule, qui est essentiellement utilisée en grandes cultures céréalières, et se retrouvent peu sur d'autres environnements agricoles de la région.

Les fongicides n'étant pas la famille de pesticides avec le plus grand enjeu en terme quantitatif pour cet environnement céréalier, les comportements analytiques des laboratoires restent satisfaisants à la vue des résultats de cette évaluation d'inter comparaison.

Néanmoins **une attention particulière sera portée aux résultats de la CIL pour évaluer la capacité du LDE 31 à quantifier précisément le Folpel** avec une chaîne d'analyse maîtrisée (rendement d'extraction et coefficient de variation stabilisés), et ainsi être en capacité de quantifier les plus hautes concentrations (rencontrées en environnement viticole par exemple) avec une incertitude de mesure réduite.

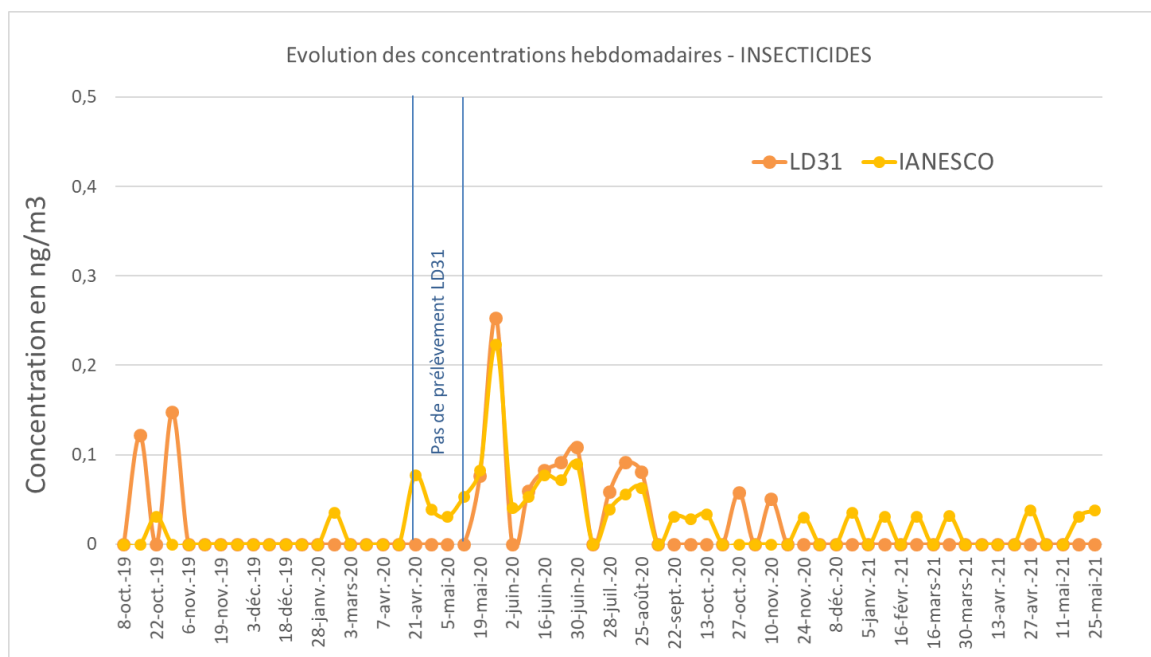
Dans l'ensemble les écarts moyens entre les laboratoires pour un même échantillon restent inférieur au ng/m³.

Famille	*Concentration cumulée LD31	*Concentration cumulée Prestataire actuel	Ecart relatif	Coefficient de corrélation	**Ecart moyen /échantillon	**Ecart max /échantillon
Fongicide	13,6 ng/m ³	21,1 ng/m ³	24%	0,84	0,4 ng/m ³	1,7 ng/m ³

*Les concentrations cumulées sont calculées sur les 57 échantillons de l'étude

**Les écarts moyens et max sont calculés uniquement pour les échantillons sur lesquels la substance est quantifiée.

4.3.1.3. Les insecticides



Pour les insecticides, la corrélation s'améliore lorsque les concentrations mesurées sont suffisamment élevées pour dépasser l'effet de non détection du seuil limite. Ainsi, les « pics » de lindane des mois de juin et juillet 2020 sont bien mis en évidence par les 2 laboratoires. En dehors de ces périodes, pour des rémanences plus faibles, il semblerait que la quantification dépende avant tout de la sensibilité de chaque laboratoire et donc de la Limite de Quantification définie pour le lindane. En début de campagne, les 2 pics mis en évidence sur les échantillons analysés par le LDE 31 ont pour origine la présence de chlorpyrifos méthyl. La sensibilité à l'analyse de cette substance semble être meilleure pour le laboratoire de Haute-Garonne.

Dans l'ensemble les écarts moyens entre les laboratoires pour un même échantillon restent inférieur au ng/m³.

Famille	*Concentration cumulée LD31	*Concentration cumulée Prestataire actuel	Ecart relatif	Coefficient de corrélation	**Ecart moyen /échantillon	**Ecart max /échantillon
Insecticide	1,2 ng/m ³	1,3 ng/m ³	5%	0,73	<0,1 ng/m ³	0,2 ng/m ³

*Les concentrations cumulées sont calculées sur les 57 échantillons de l'étude

**Les écarts moyens et max sont calculés uniquement pour les échantillons sur lesquels la substance est quantifiée.

4.3.2. Pour les principales substances actives mesurées

4.3.2.1. Prosulfocarbe

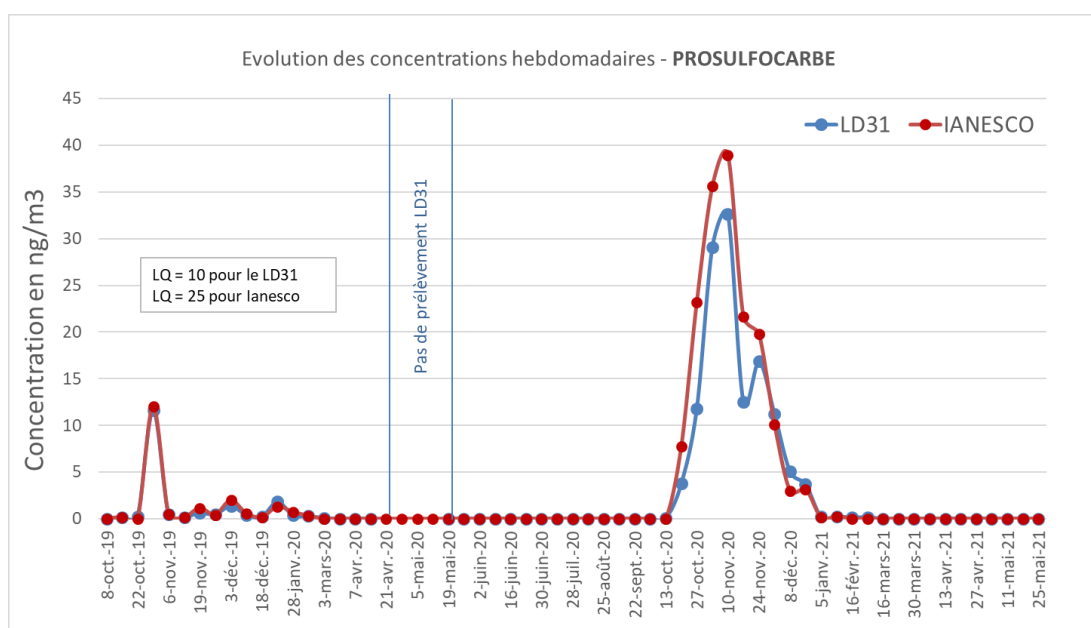


Tableau des propriétés analytiques :

Laboratoire d'analyse	Rendement d'extraction (%)	Coefficient de variation (%)	Incertitude de mesure (%)	LQ en ng piégé
Prestataire actuel	80	17	34	25
LDE 31	106	12	33	10

Tableau statistiques sur les résultats :

Molécule	Concentration cumulée		Coefficient de corrélation	Ecart moyen /échantillon	Ecart max /échantillon
	LDE 31	Prestataire actuel			
Prosulfocarbe	145,6 ng/m ³	183,1 ng/m ³	0,98	1,8 ng/m³	11,4 ng/m³

Les écarts moyens et max sont calculés uniquement pour les échantillons sur lesquels la substance est quantifiée.

Le prosulfocarbe est le pesticide présentant le cumul le plus important, il est donc déterminant d'obtenir de l'inter comparaison une bonne corrélation entre les analyses, et une capacité à évaluer les grandes quantités

de ce composé avec précision. Malgré une sous-estimation visible sur les concentrations élevées, le LDE 31 dans l'ensemble réponds à ces critères.

Les concentrations hebdomadaires de prosulfocarbe sont bien corrélées entre les laboratoires, et l'écart moyen par échantillon est de 1,8 ng/m³. Le coefficient de variation et le rendement d'extraction sont favorables au LDE 31 pour cet herbicide, qui a pu valider et consolider sa méthode analytique, même si l'incertitude globale reste non négligeable.

La comparaison des résultats pour le prosulfocarbe est satisfaisante.

4.3.2.2. Pendiméthaline

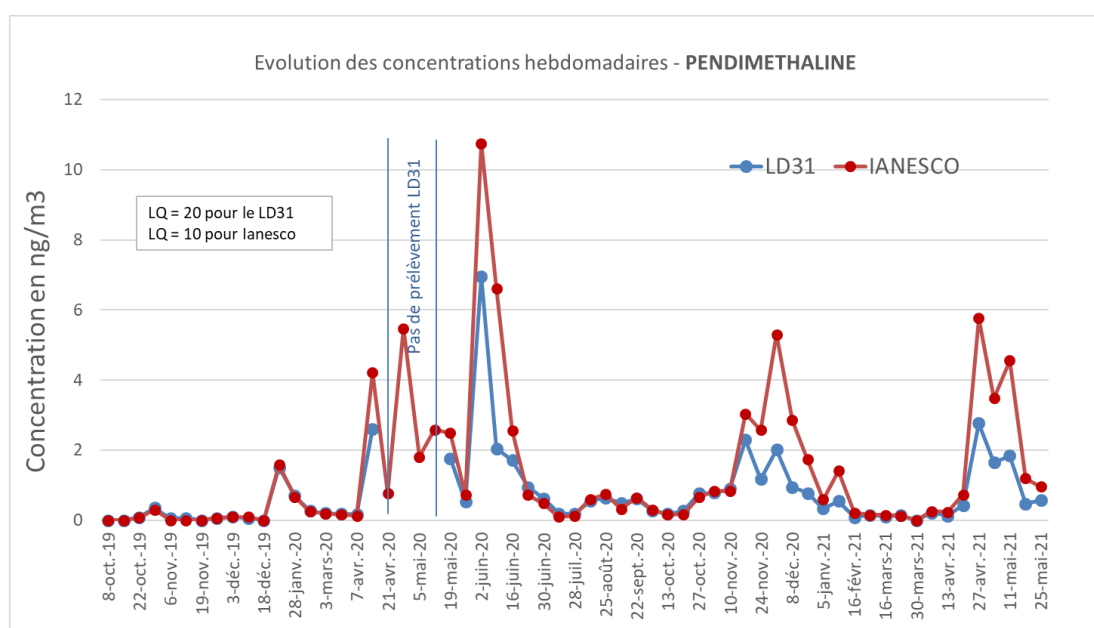


Tableau des propriétés analytiques :

Laboratoire d'analyse	Rendement d'extraction (%)	Coefficient de variation (%)	Incertitude de mesure (%)	LQ en ng piégé
Prestataire actuel	91	23	46	10
LDE 31	72	34	45	20

Tableau statistiques sur les résultats :

Molécule	Concentration cumulée		Coefficient de corrélation	Ecart moyen /échantillon	Ecart max /échantillon
	LDE 31	Prestataire actuel			
Pendiméthaline	43,5 ng/m ³	73,0 ng/m ³	0,94	0,6 ng/m³	4,6 ng/m³

Les écarts moyens et max sont calculés uniquement pour les échantillons sur lesquels la substance est quantifiée.

Les quantités de pendiméthaline, herbicide présent en quasi continu sur les échantillons, sont proches et comparables au cours des périodes non critiques (c'est-à-dire toute l'année sauf au printemps) pour des faibles quantités. Sur la principale période de traitement et d'usage de cet herbicide, la différence sur les mesures est

plus visible pouvant aller du simple au double entre les laboratoires. Les écarts de niveau persistent sur certains échantillons tout au long de la campagne de mesures.

Les concentrations hebdomadaires de pendiméthaline sont bien corrélées, et l'écart moyen par échantillon est de 0,6 ng/m³. Le coefficient de variation et le rendement d'extraction sont en revanche moins favorables que ceux du prestataire actuel. Le LDE 31 précise que la chaîne d'analyse doit être consolidée pour arriver à des résultats reproductibles satisfaisants pour cette substance.

Les résultats pour la pendiméthaline ne sont pas entièrement satisfaisants en l'état. Les résultats pour cet herbicide obtenus par le LDE 31 à la CIL devront être regardés avec intérêt afin de confirmer sa capacité à analyser ce composé dans les échantillons d'air ambiant.

4.3.2.3. S-métolachlore

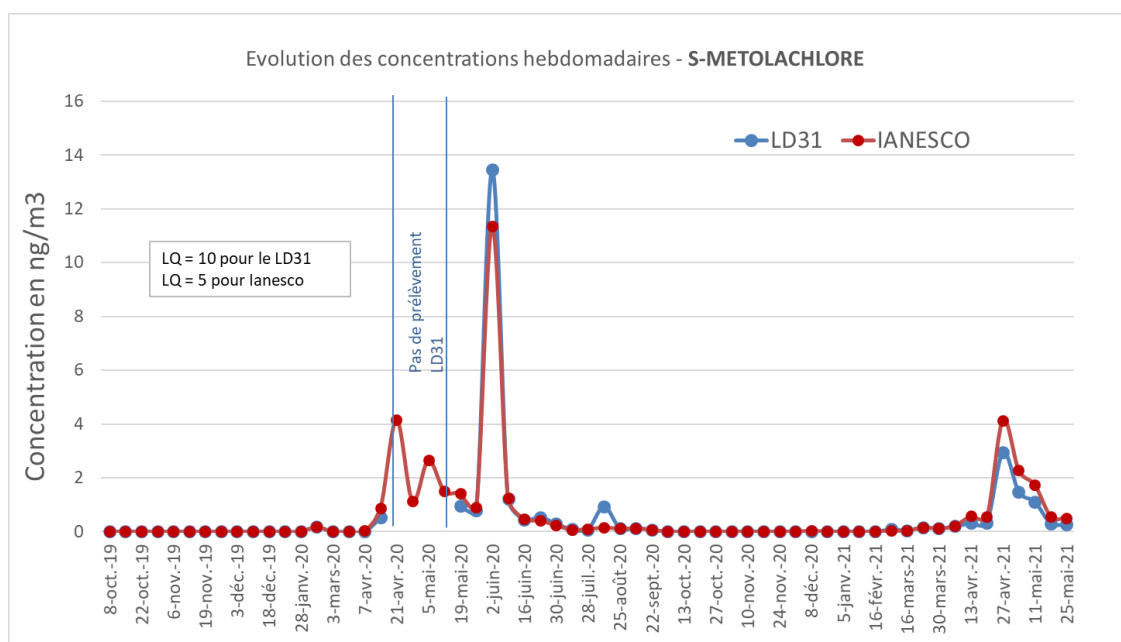


Tableau des propriétés analytiques :

Laboratoire d'analyse	Rendement d'extraction (%)	Coefficient de variation (%)	Incertitude de mesure (%)	LQ en ng piégé
Prestataire actuel	85	14	38	5
LDE 31	95	7	20	10

Tableau statistiques sur les résultats :

Molécule	Concentration cumulée		Coefficient de corrélation	Ecart moyen /échantillon	Ecart max /échantillon
	LDE 31	Prestataire actuel			
S-métolachlore	27,3 ng/m ³	28,9 ng/m ³	0,98	0,3 ng/m³	2,1 ng/m³

Les écarts moyens et max sont calculés uniquement pour les échantillons sur lesquels la substance est quantifiée.

Au cours des quelques pics de concentration dans l'air ambiant du Lauragais, l'herbicide est quantifié de manière comparable sur les deux laboratoires. Quantitativement et temporellement, les analyses des échantillons sont très bien corrélées pour le s-métolachlore. L'écart moyen par échantillon est de 0,3 ng/m³. Le rendement d'extraction et l'incertitude globale sur la mesure sont plus intéressants pour le LDE 31. Le chaîne analytique est maîtrisée et validée.

LA capacité du laboratoire pour l'analyse du s-métolachlore dans l'air ambiant est satisfaisante.

4.3.2.4. Folpel

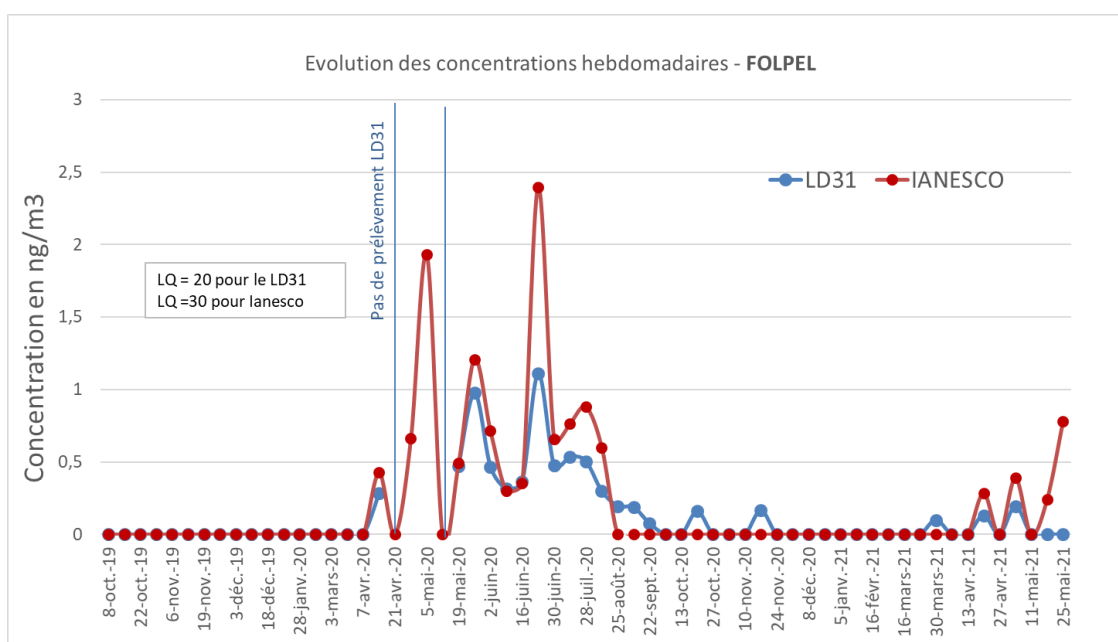


Tableau des propriétés analytiques :

Laboratoire d'analyse	Rendement d'extraction (%)	Coefficient de variation (%)	Incertitude de mesure (%)	LQ en ng piégé
Prestataire actuel	100	28	46	30
LDE 31	139	40	50	20

Tableau statistiques sur les résultats :

Molécule	Concentration cumulée		Coefficient de corrélation	Ecart moyen /échantillon	Ecart max /échantillon
	LDE 31	Prestataire actuel			
Folpel	7,0 ng/m ³	10,5 ng/m ³	0,90	0,3 ng/m³	1,3 ng/m³

Les écarts moyens et max sont calculés uniquement pour les échantillons sur lesquels la substance est quantifiée.

Corrélation temporelle assez satisfaisante entre les deux laboratoires pour le folpel, avec des quantités mesurées proches, à l'exception du pic de concentration mis en évidence au cours de la dernière semaine de juin. La chaîne analytique semble mieux maîtrisée pour le prestataire actuel, avec un rendement à l'extraction

et un coefficient de variation favorable. En revanche la LQ est plus précise du côté du LDE 31, induisant de meilleures quantifications pour les faibles quantités retrouvées dans l'air ambiant. Le laboratoire indique devoir améliorer la stabilité de ses analyses. Une attention particulière sera donc portée aux résultats de la CIL pour ce fongicide.

En l'état, **les résultats pour le folpel ne remplissent pas toutes les attentes sur le plan « paramètres analytiques »**, avec un rendement d'extraction au-delà de la gamme préconisée par la norme (entre 60 et 120%). Même si sur le plan statistique « environnemental » (concentrations dans l'air ambiant), les résultats sont satisfaisants.

4.3.2.5. Chlorotalonil

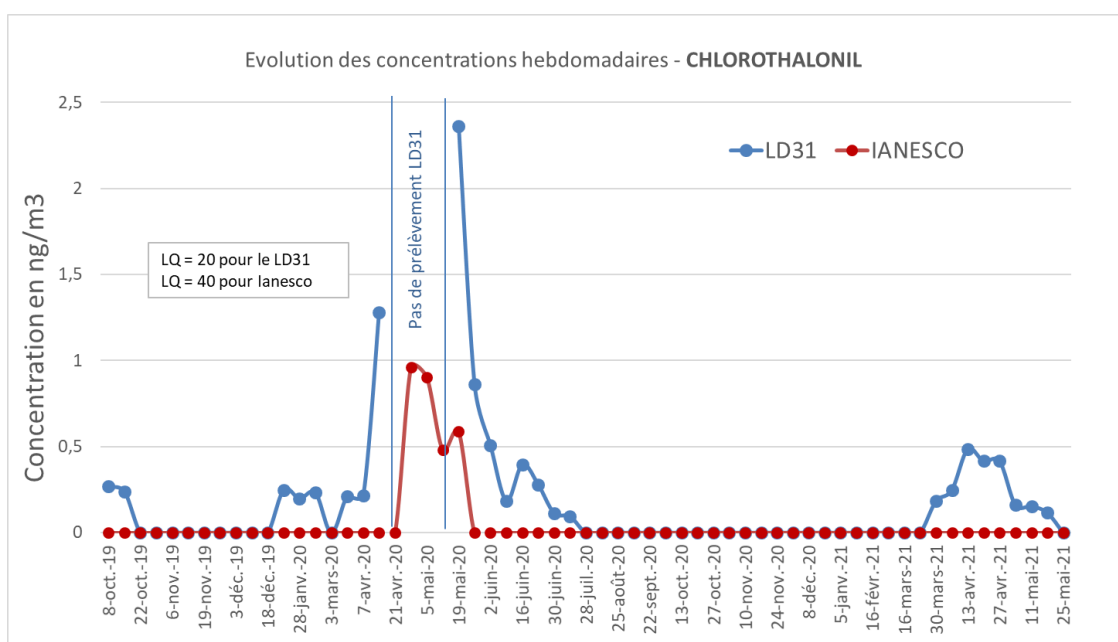


Tableau des propriétés analytiques :

Laboratoire d'analyse	Rendement d'extraction (%)	Coefficient de variation (%)	Incertitude de mesure (%)	LQ en ng piégé
Prestataire actuel	73	23	46	40
LDE 31	79	32	-	20

Tableau statistiques sur les résultats :

Molécule	Concentration cumulée		Coefficient de corrélation	Ecart moyen /échantillon	Ecart max /échantillon
	LDE 31	Prestataire actuel			
Chlorothalonil	9,9 ng/m³	0,6 ng/m³	0,78	0,4 ng/m³	1,8 ng/m³

Les écarts moyens et max sont calculés uniquement pour les échantillons sur lesquels la substance est quantifiée.

Des différences s'observent sur les niveaux de mesure du fongicide chlorothalonil. Le LDE 31 quantifie plus régulièrement ce fongicide, expliquant les écarts de niveaux visibles sur le graphique. Pour l'actuel prestataire

d'analyse, la sensibilité analytique est moins importante avec une Limite de Quantification deux fois plus grandes. On observe que durant la période sans analyse pour le LDE 31 (avril-mai 2020), le laboratoire prestataire quantifie la molécule à partir d'une quantité sur certaine quantité sur filtre. Comme le laisse penser les échantillons avant et après cette période, le LDE 31 aurait été en capacité de quantifier la substance, très probablement en plus grande quantité. Le rendement d'extraction étant sensiblement meilleur pour le LDE 31. Néanmoins, le LDE 31 précise que des travaux de consolidation de la chaîne analytique restent encore à mener.

En l'état, **les résultats pour la chlorothalonil sont favorables au LDE 31, et remplissent les attentes sur le « paramètres analytiques » comme sur le plan statistique « environnemental »** (concentrations dans l'air ambiant). Les résultats sont donc satisfaisants.

4.3.2.6. Lindane

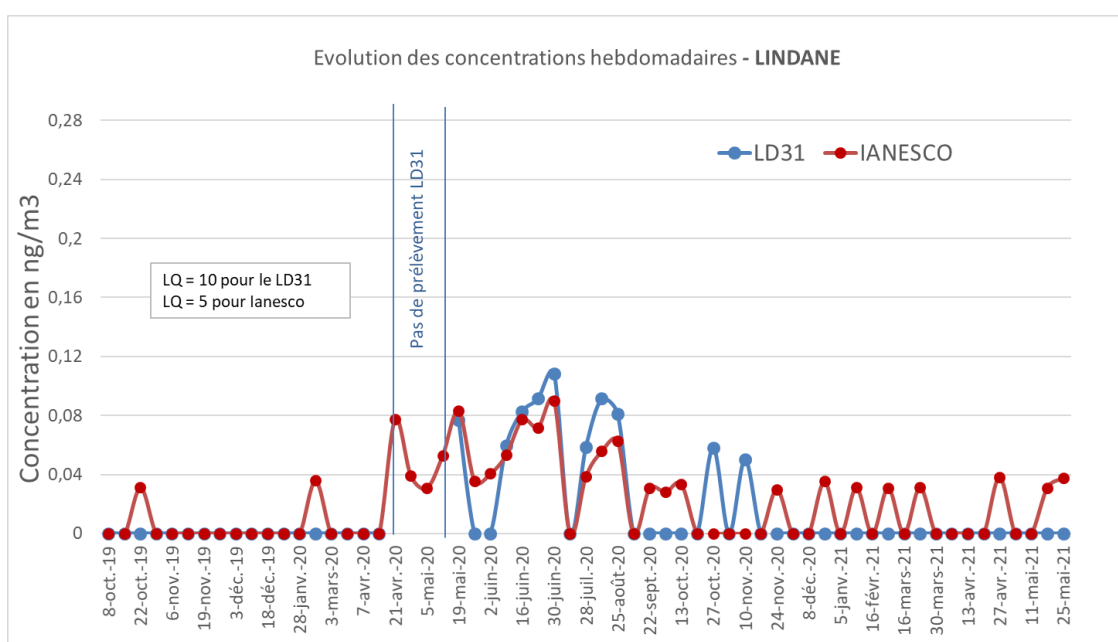


Tableau des propriétés analytiques :

Laboratoire d'analyse	Rendement d'extraction (%)	Coefficient de variation (%)	Incertitude de mesure (%)	LQ en ng piégé
Prestataire actuel	85	15	34	5
LDE 31	104	6	20	10

Tableau statistiques sur les résultats :

Molécule	Concentration cumulée		Coefficient de corrélation	Ecart moyen /échantillon	Ecart max /échantillon
	LDE 31	Prestataire actuel			
Lindane	0,8 ng/m ³	1,0 ng/m ³	0,73	0,03 ng/m³	0,06 ng/m³

Les écarts moyens et max sont calculés uniquement pour les échantillons sur lesquels la substance est quantifiée.

L'insecticide lindane, historiquement rémanent en faible quantité dans les prélèvements d'air ambiant, est quantifié régulièrement sur les échantillons des deux laboratoires. Statistiquement, du fait des quantités faibles, la lisibilité des paramètres est peut-être moins claire que pour les autres molécules. Néanmoins, le LDE 31 affiche des paramètres analytiques satisfaisants et meilleurs que ceux fournis par le prestataire actuel. Seule la sensibilité à la détection est moins favorable, induisant des échantillons « LDE 31 » négatifs quand d'autres sont faiblement positifs chez l'actuel prestataire d'analyse.

La chaîne analytique est maîtrisée et validée par le LDE 31. **Les résultats pour le lindane sont donc satisfaisants.**

5. Conclusion

L'évaluation des résultats d'analyse fournis par le Laboratoire LD 31 et le prestataire actuel d'analyse d'Atmo Occitanie, a été menée sur **57 échantillons** prélevés en parallèle, dans les mêmes conditions de prélèvement, durant **près de 20 mois, d'octobre 2019 à mai 2021**. Les analyses des laboratoires ont concerné la quantification de **84 molécules communes**, et les techniques d'analyse sont identiques et répondent aux exigences qualité AFNOR existantes (chromatographie gazeuse GC et liquide LC, après extraction de type ASE).

L'objectif de cette évaluation est **d'analyser la capacité du laboratoire LD31 à pouvoir effectuer des mesures de pesticides** dans l'air ambiant en vue de la mise en place du chaîne d'analyse des pesticides dans l'air ambiant au niveau local. Pour cela, les résultats d'analyses du LD31 sont comparés aux résultats d'analyses (des échantillons prélevés en double) du prestataire actuel de référence pour la surveillance des pesticides en Occitanie, reconnu nationalement par le référent technique et métrologique, garant des méthodes de surveillance de la qualité de l'air en France, le LCSQA.

L'exploitation des résultats d'analyse a porté sur une **évaluation environnementale** de la présence des pesticides dans l'air ambiant, avec des indicateurs de suivi classiquement étudiés par Atmo Occitanie pour caractériser la présence des pesticides dans un environnement (concentration cumulée, fréquence de quantification etc...). Egalement, l'évaluation a porté sur la **comparaison des paramètres analytiques** obtenus par les laboratoires pour chaque molécule (rendement à l'extraction, limite de quantification et coefficient de variation).

De ces évaluations, parmi les molécules quantifiées, **5 molécules montrent des résultats pas encore tout à fait satisfaisants**. Elles présentent des écarts sur les concentrations mesurées, en lien avec des paramètres de la chaîne analytique encore à consolider. Il s'agit de :

- 1 herbicide : pendiméthaline
- 4 fongicides : folpel, chlorothalonil, cymoxanil et spiroxamine.

Notons que pour la cymoxanil et la spiroxamine, les écarts constatés très instables entre les deux chaînes analytiques pour ces molécules sont communes aux 2 laboratoires. Parmi cette liste, les molécules les plus retrouvées dans l'air ambiant en Occitanie sont **la pendiméthaline et le folpel**. Des améliorations de la chaîne analytique du LD31 sont donc attendus prioritairement pour ces molécules afin d'augmenter la fiabilité et la précision des résultats.

Par rapport à ses publications annuelles sur le bilan régional des pesticides dans l'air ambiant en Occitanie, Atmo Occitanie portera une attention particulière sur l'impact éventuel qu'un changement de laboratoire pourrait avoir sur la continuité des indicateurs de suivi (concentration cumulée, concentration médiane, fréquence de quantification, nombre de molécules quantifié etc...) par rapport à l'historique de mesures. Cette évaluation ayant montré une **tendance globale à la sous-estimation sur certaines substances herbicides** pour les analyses du L31, par rapport à l'actuel prestataire d'analyse, ce facteur sera à considérer pour éclairer **d'éventuelle tendance à la baisse** pour cette famille de pesticides sur les futurs suivis.

En complément de cette évaluation locale de la capacité du LD31 à analyser les pesticides dans les échantillons d'air ambiant d'Atmo Occitanie, **les résultats de la comparaison inter laboratoire (CIL) organisée au niveau national par le LCSQA**, à laquelle le LD31 et l'actuel prestataire ont participé, seront exploités particulièrement sur les molécules précédemment citées. En cas de bons résultats à la CIL, le LD31 sera reconnu comme laboratoire de référence par le LCSQA. La publication par le LCSQA des résultats de la CIL a été retardée et est attendue désormais avant fin 2022.

TABLE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Les pesticides dans l'air ambiant

ANNEXE 2 : Liste des molécules recherchées

ANNEXE 3 : Les pratiques recensées sur le territoire

ANNEXE 4 : Critères de validation technique et environnemental

ANNEXE 1 : Les pesticides dans l'air ambiant

Définitions

Le terme « pesticides » désigne **les substances chimiques de synthèse utilisées pour prévenir, contrôler ou lutter contre les organismes jugés indésirables ou nuisibles par l'homme** (plantes, champignons, bactéries, animaux). Il est généralement associé à un usage professionnel agricole mais il englobe également les usages non agricoles (entretien des voiries, des espaces verts, jardins des particuliers).

D'un point de vue réglementaire, on distingue les produits phytopharmaceutiques ou phytosanitaires (directive 91/414/CE abrogée par le règlement (CE) n°1107/2009) essentiellement destinés à protéger les végétaux, et les biocides (directive 98/8/CE) comprenant les produits de traitement du bois, des logements animaux, les produits vétérinaires, etc. Les pesticides regroupent entre autres les produits phytosanitaires et une partie des biocides, qu'ils soient d'origine naturelle ou de synthèse. Ils sont constitués de substances actives (agissant sur la cible) et d'adjuvants (destinés à renforcer l'efficacité de la substance active).

Les produits phytosanitaires

Les phytosanitaires, quesako ? Les produits phytosanitaires, qui font partie de la famille des pesticides, sont classés selon la nature de l'espèce nuisible ciblée. On distingue ainsi trois grandes familles :



les fongicides, destinés à lutter contre les maladies des plantes provoquées par des champignons ou des mycoplasmes, notamment en éliminant les moisissures et les espèces nuisibles aux plantes,



les herbicides, destinés à lutter contre certains végétaux (les « mauvaises herbes ») qui entrent en concurrence avec les plantes à protéger, en ralentissant leur croissance. De contact ou systémiques, ils éliminent les plantes adventices par absorption foliaire ou racinaire.



les insecticides, destinés à lutter contre les insectes en les tuant, ou en empêchant leur reproduction pour la protection des cultures. Les insecticides peuvent agir sur la cible par contact, ingestion ou inhalation. Ce sont souvent les plus toxiques des pesticides.

Biocides

La directive européenne 98/8/CE du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides, les définit comme : « les préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont présentées sous la forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur, qui sont destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique ».

Une liste exhaustive des vingt-trois types de produits biocides a été établie, on peut les classer en quatre catégories :

- les désinfectants ménagers et les produits biocides généraux,
- les produits de protection,
- les produits antiparasitaires,
- les autres produits biocides (produits de protection pour les denrées alimentaires ou les aliments pour animaux, produits anti-salissure, etc.).

Les autres familles de pesticides correspondent à des composés destinés à combattre des cibles spécifiques : nématicides (contre les vers), acaricides (contre les acariens), rodenticides (contre les rongeurs), molluscicides (contre les limaces), algicides (contre les algues), corvicides (contre les oiseaux ravageurs).

Présence et devenir dans l'atmosphère

En usage agricole, les pesticides sont le plus souvent appliqués par pulvérisation sur les plantes et le sol ou peuvent faire l'objet d'une incorporation directe dans le sol ; d'autres molécules peuvent être présentes en enrobage des semences. En milieu urbain, ils ont été appliqués lors du traitement des voiries ou d'espaces verts publics.

La contamination de l'atmosphère par les pesticides s'effectue de trois manières différentes :

- par dérive au moment des applications,
- par volatilisation post-application à partir des sols et plantes traités,
- par érosion éolienne sous forme adsorbée sur les poussières de sols traités.

Les pesticides peuvent être présents dans l'atmosphère sous 3 formes :

- ✓ en phase particulaire (dans les aérosols) ;
- ✓ en phase gazeuse ;
- ✓ incorporés au brouillard ou à la pluie.

La présence des pesticides dans l'une de ces trois phases dépend des propriétés physiques et chimiques du composé et des facteurs environnementaux (température, humidité de l'air, vent...). Une substance active peut exister dans l'atmosphère à la fois sous forme particulaire et gazeuse par équilibre ; elle est susceptible d'être entraînée dans l'eau de pluie ou d'être incorporée au brouillard.

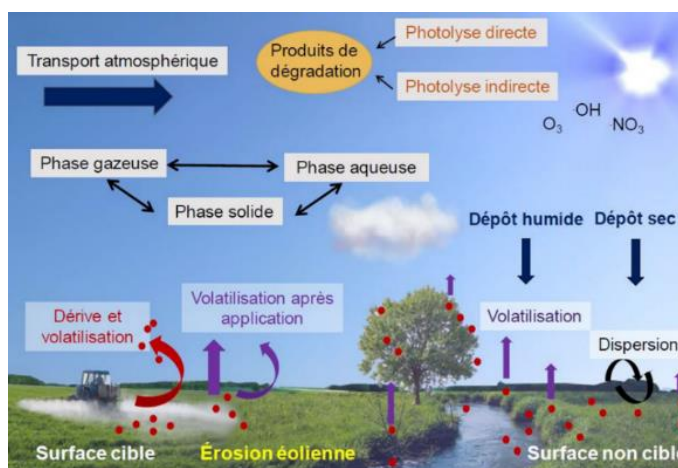


Figure 1 : Mécanismes de transfert et de transport des pesticides

Les concentrations dans l'air atteignent quelques dizaines de nano grammes par mètre cube. Les masses d'air peuvent transporter ces substances sur de très longues distances selon la stabilité du produit, et exposer des surfaces dites « non cibles » à la présence de pesticides.

L'élimination naturelle de ces substances dans l'atmosphère peut se faire de deux manières différentes :

- par dépôt sec ou humide,
- par dégradation photochimique.

La dérive, la fraction de la pulvérisation qui n'atteint pas le sol ou la culture, est mise en suspension par le vent et les courants d'air. Les gouttelettes de petites tailles sont soumises plus facilement à la dérive et au vent tandis que celles de grandes tailles vont atteindre plus facilement la cible.

La volatilisation post-application a lieu à partir des sols ou de la végétation traitée et peut se prolonger pendant des semaines. Elle est une source de contamination importante et semble même, pour certaines molécules, être prépondérante sur la dérive qui a lieu au moment des applications.

La volatilisation post-application se manifeste généralement par des processus d'évaporation, de sublimation et de désorption. Elle dépend notamment des propriétés physico-chimiques des pesticides, des conditions météorologiques, des propriétés du sol voire du taux de végétation.

En somme, le passage des pesticides dans l'atmosphère dépend principalement des propriétés des produits appliqués, de la qualité du support traité (sols, végétaux, matériaux...) mais aussi des conditions techniques et météorologiques pendant et après l'application.

ANNEXE 2 : Liste des molécules recherchées

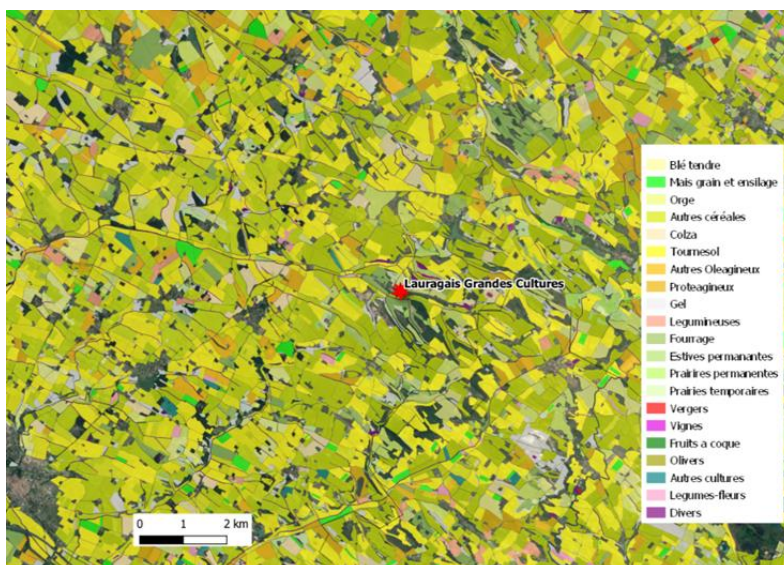
Molécule	Familles
2,4 D (ester de 2-éthylhexyle)	Herbicide
2,4DB (ester de 2-éthylhexyle)	Herbicide
Acétochlore	Herbicide
Aldrine	Insecticide
Bifenthrine	Insecticide
Boscalid	Fongicide
Bromadiolone	Rodenticide
Bromoxynil octanoate	Herbicide
Butraline	Herbicide
Carbétamide	Herbicide
Chlordane	Insecticide
Chlordécone	Insecticide
Chlorothalonil	Fongicide
Chlorprophame	Herbicide
Chlorpyrifos éthyl	Insecticide
Chlorpyrifos méthyl	Insecticide
Clomazone	Herbicide
Cymoxanil	Fongicide
Cyperméthrine (alpha+béta+théta+zéta)	Insecticide
Cyproconazole	Fongicide
Cyprodinil	Fongicide
Deltaméthrine	Insecticide
Dicamba (forme acide)	Herbicide
Dicloran (= 2,6-Dichloro-4-nitroaniline)	Fongicide
Dicofol	Acaricide
Dieldrine	Insecticide
Difénoconazole	Fongicide
Diflufénicanil	Herbicide
Diméthénamide (dont diméthénamide-P)	Herbicide
Diméthoate	Insecticide
Diméthomorphe	Fongicide
Diuron	Herbicide
Endrine	Insecticide
Epoxiconazole	Fongicide
Ethion	Insecticide
Ethoprophos	Nematicide
Etofenprox	Insecticide
Fénarimol	Fongicide

Fenpropidine	Fongicide
Fipronil	Insecticide
Fluazinam	Fongicide
Flumétraline	Fongicide
Fluopyram	Fongicide
Folpet (= folpel)	Fongicide
Heptachlore	Insecticide
Iprodione	Fongicide
Lambda cyhalothrine	Insecticide
Lenacil	Herbicide
Lindane	Insecticide
Linuron	Herbicide
Métamitron	Herbicide
Metazachlore	Herbicide
Métolachlore (dont S-Métolachlore)	Herbicide
Metribuzine	Herbicide
Mirex	Insecticide
Myclobutanil	Fongicide
Oryzalin	Herbicide
Oxadiazon	Herbicide
Oxyfluorfen	Herbicide
Pendimethaline	Herbicide
Pentachlorophenol (forme phénol)	Fongicide
Permethrine	Insecticide
Phosmet	Insecticide
Piclorame (forme acide)	Herbicide
Pipéronyl butoxide (= PBO)	Insecticide
Prochloraz	Fongicide
Propyzamide	Herbicide
Prosulfocarbe	Herbicide
Pyrimethanil	Fongicide
Pyrimicarbe	Insecticide
Quinmérac (forme acide)	Herbicide
Spiroxamine	Fongicide
Tébuconazole	Fongicide
Tébutiuron	Herbicide
Tembotrione	Herbicide
Terbuthryne	Herbicide
Tolyfluanide	Fongicide
Triadiménol	Fongicide
Triallate	Herbicide
Trifloxystrobine	Fongicide

ANNEXE 3 : Les pratiques recensées sur le territoire

Les pratiques agricoles

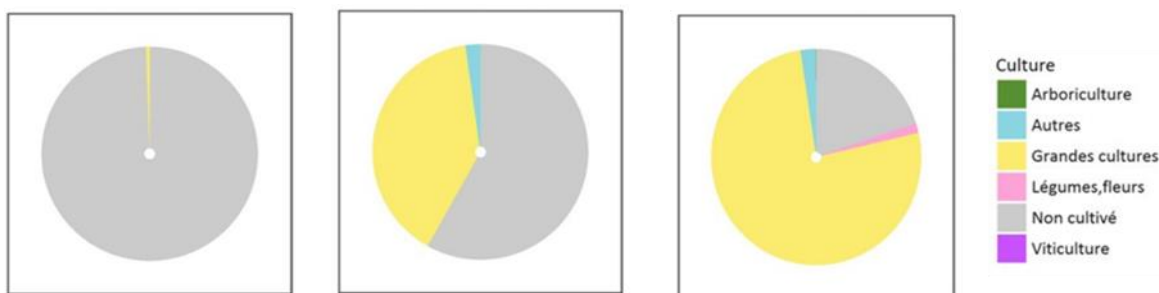
Le site de prélèvement se trouve sur le territoire de la CC Lauragais Revel Sorézois, à l'Est de Toulouse. Le préleveur est placé dans un lieu bien dégagé et ne se trouvant pas à proximité immédiate de parcelles agricoles.



Cartographie des parcelles agricoles dans l'environnement du site de mesures

Source : L'institut national de l'information géographique et forestière (IGN) - Registre parcellaire graphique 2017

La présence de parcelles de type « grandes cultures » est largement dominante dans l'environnement du site de mesures avec pour les plus répandues des cultures de blé, d'orge et de tournesol. Les autres types de cultures, maraîchage, vignes, arboriculture sont très minoritaires dans ce bassin agricole. On retrouve cependant des vignes à plus grande échelle dans un rayon de 70 km.



Assolement dans un rayon de 100 m (à gauche), 500 m (au centre) et 10 000 m (à droite)

Source : Registre Parcellaire Graphique 2017

Ces données statistiques d'assolement nous renseignent sur la typologie dominante du site de mesure, représentative de l'exposition de fond de cette partie du Lauragais (31).

Dans un rayon de :

- 100 m, on compte 1% de la surface des sols cultivée en grandes cultures,
- 500 m, on compte 40 % de la surface des sols cultivées en grandes cultures,
- 10 000 m, on compte 76 % de la surface des sols cultivées en grandes cultures.

Les usages de produits phytosanitaires

L'exploitation de la Banque Nationale des Données de Ventes des Distributeurs (BNV-D) permet d'identifier les usages de produits, de connaître les spécificités des pratiques locales, et de cibler les substances actives susceptibles de se retrouver dans le compartiment aérien d'une zone agricole.

D'après la BNV-D (au code postal de l'acheteur), près de **8 131 tonnes de substances actives ont été vendues en Occitanie en 2019, et 433 tonnes dans le département de la Haute-Garonne**. Ces chiffres sont en nette baisse par rapport aux ventes régionales recensées en 2018 qui faisaient état respectivement de 12 225 tonnes (ventes « Occitanie ») et 653 tonnes (ventes « Haute-Garonne ») vendues (soit une baisse de 34 % sur le département). Ce constat est en accord avec les conditions climatiques exceptionnelles qui ont lieu au cours de l'été 2018, ayant entraîné une hausse des traitements (et donc des ventes) de pesticides sur une grande partie des bassins agricoles de la région.

Les chiffres de ventes rapportés à la Surface Agricole Utile (SAU) permettent de faire apparaître le niveau de consommation des pesticides dans chaque département en présentant la quantité de substances actives de pesticides potentiellement utilisée par hectare de production agricole.

Département	Quantité de substance active (kg)/ha de SAU en 2019
GARD	10.29
HERAULT	8.79
PYRENEES-ORIENTALES	9.20
AUDE	6.53
TARN-ET-GARONNE	3.63
GERS	2.16
TARN	1.56
HAUTE-GARONNE	1.32
LOT	1.11
HAUTES-PYRENEES	0.66
ARIEGE	0.46
AVEYRON	0.17
LOZERE	0.03

Ventes de substances actives par département et par hectare de SAU

Sources : BNV-D 2019 (code postal de l'acheteur) – Données originales téléchargées sur <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/achats-de-pesticides-par-code-postal>, mise à jour du 18/12/20.

Agreste 2010 : Ministère de l'agriculture – Enquête sur la statistique agricole (dernières données en date)

Les ventes moyennes totales de pesticides en Occitanie s'élèvent à 2.6 kg de substance active par hectare de SAU en 2019, tandis que sur **la Haute-Garonne, les ventes s'élèvent à 1.3 kg de substance active par hectare de SAU**. Ce chiffre fait du département le 8^{ème} « acheteur » de pesticides (par hectare de SAU) de la région.

ANNEXE 4 : Critères de validation technique et environnementale

Validation du prélèvement – Réalisée par Atmo Occitanie

Désignation	Critère	Action si non conforme
Durée	Partisol : 168 h	Invalider si la durée du prélèvement est inférieure à 75 % de la durée préconisée
Débit	Débit Partisol = 1 m ³ /h Conforme (<±5%)	Doute si écart entre le débit nominal et le débit mesuré > 5 % et <10 % Invalider si écart >10 % Invalidation
Préleveur et têtes	Entretien et nettoyage conformes	Mettre en doute ou invalider en fonction de l'écart constaté
Etat du filtre Partisol ou de la cartouche	Etat normal	Doute si filtre taché, invalider si filtre déchiré. Invalider si cartouche non étanche, raccord défectueux,...
Durée et condition de stockage – Avant prélèvement	Stockage à TA ou au réfrigérateur. Respect de la date de péremption.	Invalider si non conforme
Durée et condition de stockage – Après prélèvement	- Récupération immédiate du prélèvement, transport <5±3°C vers le lieu de stockage AASQA. Avant expédition au laboratoire : - Partisol : conservation 48 h maximum au congélateur <-18±5°C	Invalider si non conforme
Observation site	Les éventuelles modifications de l'environnement ou les problèmes ponctuels (travaux, épandages...) doivent être signalés	

Validation environnementale – Réalisée par Atmo Occitanie

Désignation	Description
Etudier la cohérence spatiale des données	Comparaison des résultats des sites de même typologie (urbain/rural)
	Examiner la cohérence des résultats avec le profil du site (riverains/non-riverains)
Etudier la cohérence temporelle des données	Prise en compte des profils saisonniers des substances actives suivies, selon les périodes d'épandage et hors épandage
	Comparer les données avec l'historique d'un site de même typologie ou même profil (si disponible)
Examiner les données météorologiques	Vitesse et direction du vent, température, pluviométrie, ensoleillement.
Prendre en compte des évènements identifiés susceptibles d'interférer sur le profil des concentrations mesurées	



L'information sur la qualité de l'air en Occitanie

www.atmo-occitanie.org



Agence de Montpellier
(Siège social)
10 rue Louis Lépine
Parc de la Méditerranée
34470 PEROLS

Agence de Toulouse
10bis chemin des Capelles
31300 TOULOUSE

Tel : 09.69.36.89.53
(Numéro CRISTAL – Appel non surtaxé)

Crédit photo : Atmo Occitanie