

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines



Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

**Appel PRIMEQUAL « Agriculture et qualité de l'air :
évaluation, impacts, gestion et décisions »**

Rapport final V5 [MILLET]

Date de la version du rapport : 27/04/2022

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES)
UMR 7515 CNRS – Université de Strasbourg
25 rue Becquerel
67087 Strasbourg Cedex 3
Web : icpees.unistra.fr
Prof. Maurice MILLET (coordinateur du projet)
Tél : 03 68 85 28 66
E-mail : mmillet@unistra.fr

Action pilotée par les Ministères chargé du développement durable (MTE), de l'agriculture (MAA), de la santé (MSS), et de la recherche (MESRI), avec l'appui financier de l'Office Français pour la Biodiversité (OFB) via les crédits issus de la redevance pour pollutions diffuses attribués au plan Écophyto II+, et en partenariat avec l'Agence de la transition écologique (ADEME) au titre de la co-animation du programme PRIMEQUAL.

Table des matières

SYNTHÈSE	4
Contexte général et enjeux scientifiques et techniques	11
Objectifs généraux du projet	11
Quelques éléments de méthodologie (et difficultés éventuelles rencontrées)	13
I. STRATEGIE D’ECHANTILLONNAGE MISE EN PLACE POUR REpondre AUX OBJECTIFS DU PROJET	13
1. <i>Choix de la zone d’étude</i>	13
2. <i>Identification des parcelles viticoles à proximité des logements retenus</i>	14
3. <i>Choix des molécules qui seront analysées dans les échantillons</i>	14
4. <i>Fréquence d’échantillonnage</i>	14
II. METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE POUR LE PRELEVEMENT ET L’ANALYSE DES ECHANTILLONS	17
1. <i>Prélèvement passif</i>	17
2. <i>Echantillons de poussière</i>	17
3. <i>Echantillons de cheveux</i>	23
4. <i>Analyse des capteurs passifs et de la poussière</i>	23
Résultats obtenus	28
I. CAS DES POUSSIERES	31
II. CAS DES ECHANTILLONS D’AIR PASSIFS INTERIEUR	38
III. CAS DES 4 LOGEMENTS A, E, G ET J	43
IV. CAS DE L’AIR AMBIANT (PRELEVEURS ACTIFS)	45
V. CAS DES CHEVEUX	48
Conclusion générale	53
Implications pratiques, recommandations, réalisations pratiques, valorisation	54
Partenariats mis en place, projetés, envisagés	55
Pour en savoir plus (quelques références)	55
Liste des opérations de valorisations issues du contrat (articles de valorisation, participation à des colloques, enseignement et formation, communication, expertises...)	57
Résumés	58
Annexe : textes des publications	64
Annexe 1 : Courrier de prise de contact avec les riverains + questionnaire	65
VI. QUESTIONNAIRE POUR LES PARTICIPANTS DE PROJET TRANSCOPEST	67
VII. CIVILITE	67
VIII. TRAVAIL & HABITUDES DE VIE	67
IX. LOCALISATION	68
X. LOGEMENT	68
XI. PIECES DU LOGEMENT	69
XII. INFORMATION COMPLEMENTAIRE	70
Annexe 2 : Traitements effectués sur les vignes à proximité des logements (données collectées)	71
Annexe 3 : Nomenclature de codification des différents échantillons	72
Annexe 4 : Liste des pesticides analysés dans les cheveux	73

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Annexe 5 : Informations concernant les échantillons de cheveux (identification, date du prélèvement, longueur du segment analysé, date de début et de fin de la période d'exposition évaluée)..... 74

SYNTHÈSE

Ce projet s'est inscrit dans la problématique de la contamination de l'air par les produits phytosanitaires (PPs), tels que les fongicides, insecticides et herbicides, et de l'évaluation de l'exposition potentielle des populations vis-à-vis de ces produits. Ce sont les riverains de zones agricoles, et notamment viticoles, soumises à des traitements par des produits phytosanitaires qui ont été étudiés.

La réalisation de ce projet a nécessité la mise en place de campagnes de mesures de prélèvements d'air, avant, pendant et après les périodes d'applications de PPs que ce soit à proximité des cultures ou des habitations.

La zone d'étude qui a été définie se situe sur la route des vins d'Alsace (Bas-Rhin) dans le canton de Molsheim au pied des collines sous-vosgiennes à une vingtaine de kilomètres à l'ouest de Strasbourg.

Les prélèvements d'air pour quantifier des PPs atmosphériques ont été réalisés à l'aide de systèmes actifs de prélèvement sur filtre et adsorbants et à l'aide de capteurs passifs. Il est à noter que les adsorbants utilisés pour les prélèvements actifs et passifs sont identiques (mousse de carbure de silicium). Le couplage de ces deux systèmes de prélèvements a permis de calculer les débits d'échantillonnage nécessaires à convertir les données analytiques obtenues avec les capteurs en concentrations. En parallèle des mesures de concentrations atmosphériques, des mesures de biomonitoring humain (cheveux) ont été effectuées. Concernant l'exposition des populations riveraines, des mesures dans des logements ont été effectuées afin de pouvoir caractériser les transferts de PPs des zones cultivées vers les zones habitées. Des prélèvements de poussières de maison ont donc été réalisés et des capteurs passifs ont aussi été installés à l'intérieur des logements en même temps qu'à l'extérieur afin de quantifier les transferts de l'extérieur vers l'intérieur. Ces prélèvements ont été effectués sur une dizaine de logements répartis sur la zone d'étude. Les logements ont été choisis auprès de personnes n'ayant aucun lien avec une activité agricole pour s'assurer que les niveaux de contamination trouvés, ne soient pas biaisés par une potentielle exposition professionnelle.

Le mesurage de l'exposition humaine (biomonitoring) s'est fait par le prélèvement de cheveux. Cette matrice a été retenue car elle est simple en termes de collecte, non invasive ni gênante pour les personnes étudiées.

Les prélèvements de salive, initialement prévus lors du dépôt du projet n'ont effectivement pas été effectués. En effet, lors de la rédaction du projet cette matrice était testée au laboratoire dans le cadre d'une thèse et les résultats ainsi obtenus n'ont pas été concluants. Sur l'ensemble des échantillons de salive collectés chez diverses personnes impliquées dans l'étude, aucune molécule n'a pu être détectée, malgré l'utilisation d'une méthode sensible d'analyse couplant la Micro-Extraction en Phase Solide (SPME) et la GC couplée à la spectrométrie de masse en tandem. D'autre part, le prélèvement de cette matrice n'est pas forcément bien perçu par les volontaires participants à l'étude, du fait de son côté délicat de sa collecte.

En tout, neuf logements ont été sélectionnés, dont huit d'entre eux situés directement à côté de parcelles viticoles (entre 1 et 5 m de distance par rapport aux vignes) et un situé dans une zone de type « lotissement » avec une exposition directe très limitée qui a été choisi pour être le logement « blanc ». Ce logement est situé à environ 150 m des premières vignes et sa position centrale dans un lotissement lui confère une protection vis-à-vis des transferts directs potentiels de substances actives pendant les traitements.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Les prélèvements ont lieu selon la fréquence suivante, hors période hivernale (entre octobre et mars) au niveau des 9 logements :

- Capteurs passifs : un prélèvement toutes les deux semaines (retrait chaque lundi),
- Poussières : un prélèvement mensuel,
- Cheveux : un prélèvement mensuel.

Pour limiter le nombre total d'échantillon prélevé durant ce projet, il a été décidé de diminuer la fréquence de ces prélèvements, durant la période hivernale (entre octobre et mars), considérée moins émettrice de pesticides. Lors de cette période, les prélèvements sont passés à un mensuel pour les capteurs passifs et un tous les deux mois pour les poussières et cheveux.

La durée du prélèvement d'air à l'extérieur par piégeage actif est d'une semaine et la fréquence de ces prélèvements a été hebdomadaire. Deux sites ont été sélectionnés pour réaliser ces prélèvements, l'un au centre du village avec une exposition directement aux vents dominants provenant des zones viticoles, et l'autre positionné directement à proximité des parcelles de vignes et de grandes cultures.

Le choix des molécules analysés dans cette étude a été dictée en tenant compte comme critère principal de leur utilisation en viticulture et en grande culture au niveau local. Cette information a été complété par les viticulteurs ayant participé à l'étude.

La campagne de prélèvement qui s'est déroulée entre les mois de mars 2018 et décembre 2019 a généré un total de 127 échantillons de poussières, 250 échantillons d'air passif intérieur, 96 échantillons d'air passif extérieur et 63 échantillons de cheveux. De plus, 168 échantillons (filtres + résines) d'air actifs ont été collectés sur deux sites. La fréquence de détection de chaque molécule analysée a été évaluée. Les molécules les plus fréquemment détectées (fréquence de détection entre 20 et > 50 %) sont le cyprodynil, le diflufénicanil, le cyproconazole, la fenpropidine, le métamitron et le prosulfocarbe. Notons que la cyphenothrine a souvent été autant détectée dans l'air intérieur que dans l'air extérieur. Cet insecticide est en règle générale plutôt utilisé comme biocide en zone confinée, ce qui rend sa forte détection dans l'air extérieur surprenante dans notre étude.

Au vu du nombre très important de données analytiques, il a été décidé de raisonner en considérant la somme des concentrations des substances quantifiées, pour chaque période de prélèvement, et ceci pour l'ensemble des matrices : poussières, air intérieur et extérieur (prélèvement passif), air ambiant (prélèvement actif). Néanmoins, 2 molécules pour les lesquelles nous avons des informations sur les périodes d'application (cymoxanil et zoxamide) ont été détaillées.

L'analyse des poussières a montré un maximum de concentrations en mars 2019 ainsi que des concentrations non négligeables entre les mois de septembre et décembre 2018 et les mois d'avril et mai 2019. Ces augmentations suivent les périodes normales d'application des pesticides en agriculture que ce soit pour les traitements d'hiver que pour les traitements de printemps et d'été. Il semble donc que les poussières de maison soient influencées par l'activité agricole et en particulier par la pulvérisation des pesticides. Ce type d'observation était attendu car il correspond bien au cycle classique de variabilité des niveaux de contaminations de l'air par les pesticides.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Il a été constaté, que ce sont les insecticides qui sont majoritaires, en particulier au niveau des pics de concentrations observés. Etant donné que les molécules d'insecticides majoritairement détectées sont l'alléthrine, la praléthrine et la cyphénothrine, molécules utilisées comme biocides, on peut supposer que ces fortes teneurs pourraient provenir de l'utilisation domestique de lutte contre les insectes.

Il est cependant intéressant de noter que les fongicides étaient majoritaires entre septembre et mars et qu'ensuite ce sont les herbicides qui semblent devenir prépondérant. Ceci peut être mis en relation avec les fréquences de détection qui montrent que le prosulfocarbe et le diflufenicanil sont détectés de manière importante dans les échantillons de poussière et que ces herbicides sont plutôt utilisés dans les traitements d'automne et d'hiver sur les grandes cultures.

Pour les échantillons passifs d'air intérieur, on observe une certaine cohérence entre la temporalité observée dans l'air intérieur et celle observée dans les poussières, c'est-à-dire une augmentation des concentrations à l'automne et au printemps, par rapport à l'hiver et à l'été. Néanmoins, il peut être observé un décalage au niveau des pics de concentrations. En effet, si les pics des mois d'avril et mai se retrouvent dans les deux matrices, ceux de l'automne sont observés (août-septembre) plutôt dans l'air que dans les poussières (novembre-janvier). Il est difficile avec les données acquises durant cette étude d'expliquer cette différence, cependant on peut émettre l'hypothèse qu'un transfert de particules chargées en pesticides de l'extérieur vers l'intérieur s'est produit entraînant un dépôt dans les logements. De plus, il est à noter que l'échantillonnage passif est très efficace pour collecter la phase gazeuse mais moins performant pour collecter la phase particulaire. Ainsi, les résultats dans les capteurs passifs peuvent illustrer un transfert direct lors des applications via la phase gazeuse diminuant rapidement, contrairement aux poussières (matrice cumulative) qui vont englober les périodes d'application et les périodes de post-application. Il semble toutefois que la persistance des pesticides soit plus importante dans la phase déposée que dans la phase gazeuse.

Il a aussi été remarqué que par rapport aux poussières, les insecticides sont largement moins représentés que dans les échantillons d'air intérieur. Les fongicides semblent prépondérants en automne tandis que les herbicides le sont au printemps. Ceci peut être corrélé avec les pratiques culturales qui utilisent des herbicides en plus grande quantités sur les grandes cultures au printemps. Cette observation tend à montrer que la vigne, bien qu'à proximité directe des logements, ne paraît pas être la source principale de contamination par les pesticides. La présence de champ de grandes cultures (betteraves, maïs) à proximité directe de trois logements montre l'importance non négligeable de l'utilisation de pesticides dans ce type de culture.

Dans les 4 logements où des capteurs passifs ont été installés à l'extérieur, on observe globalement la même tendance que pour les poussières où une augmentation des détections de pesticides a été observée entre septembre et janvier 2018 et entre mars et avril 2019. Les concentrations mesurées dans l'air extérieur sont néanmoins plus faibles que celles mesurées dans l'air intérieur. La différence entre l'air extérieur et intérieur, pour les périodes allant de novembre à janvier, peut être expliquée par les températures plus basses en fin d'automne et d'hiver en Alsace, qui tendent à chauffer les logements et à moins ventiler les locaux. Ces deux facteurs peuvent être en faveur d'une augmentation des polluants de l'air intérieur par revolatilisation à partir des poussières et par une diminution des transferts de l'extérieur vers l'intérieur. Ceci reste là encore une hypothèse que les données actuelles ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer. Le pic de détection, est pour la période comprise entre mars et avril, identique à ceux observés dans l'air intérieur

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

et dans les poussières. On constate également que cette période est dominée par les fongicides et les herbicides. En revanche, elle ne correspond pas aux périodes de traitements usuels sur la vigne classique, qui démarrent généralement plutôt en mai pour se terminer en juillet mais elle semble correspondre aux applications sur grandes cultures.

Le détail des concentrations mesurées dans les poussières, l'air intérieur et l'air extérieur pour 3 logements situés à proximité directe des cultures et pour le logement « blanc » montre que, dans un premier temps la tendance générale observée pour l'ensemble des logements est respectée et que le logement « blanc », situé, relativement éloigné des cultures est le moins contaminé que ce soit pour les poussières ou pour l'air intérieur.

Il a aussi été constaté que le logement à proximité directe de grandes cultures et de vigne semble être le plus contaminé dans les poussières entre septembre et mars en comparaison aux autres logements, ce qui est cohérent avec l'hypothèse faite précédemment, qui tend à montrer que les traitements sur les grandes cultures semblent être un facteur non négligeable dans l'exposition des riverains aux pesticides. On peut voir ensuite que la contamination est plus faible en termes de concentrations et qu'elle est à quelques exceptions près similaires pour les trois logements exposés.

Cela semble confirmer que les traitements d'hiver en grande cultures pourraient jouer un rôle et que les très faibles concentrations détectées dans l'air pourraient être liée à la technique d'application sur le sol, moins propice à la dérive, que la technique utilisée en vigne sur le feuillage. On retrouve ensuite une forte élévation des concentrations entre les mois de mars et d'avril, période qui correspond plutôt aux traitements en grande cultures. Les traitements sur la vigne commençant généralement fin avril-début mai. Là aussi, le logement « blanc » est le moins concentré, ce qui tend à montrer que la proximité directe de cultures est à l'origine d'une augmentation des concentrations dans l'air et dans les poussières.

Enfin, concernant les cheveux, on retrouve globalement les mêmes tendances que pour les échantillons d'air et de poussières à savoir une augmentation forte en novembre ainsi qu'une augmentation graduelle allant de mars à juin. Ceci tend à valider les résultats obtenus avec les échantillons d'air et de poussières, en particulier le pic en automne observé car les cheveux sont une autre matrice indépendante et que la méthode d'analyse et le laboratoire qui a effectué les analyses sont différents.

Il est néanmoins difficile d'aller plus loin dans l'interprétation. Des analyses statistiques poussées englobant l'ensemble des matrices permettrait certainement de confirmer les tendances qui ont été évoquées.

L'étude qui s'est déroulée dans le cadre de ce projet visant à mettre en évidence une surexposition des populations riveraines aux cultures viticole a montré :

- que l'échantillonnage passif d'air aussi bien en extérieur qu'en intérieur est une méthodologie simple et efficace pour mettre en évidence une variabilité spatiale et temporelle des niveaux de contamination en pesticides,
- que l'un des objectifs du projet, à savoir l'utilisation de l'échantillonnage passif, est réalisé,
- que les débits d'échantillonnage des capteurs passifs ont pu être déterminés,

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

- qu'il est important dans une étude de ce type de réaliser des campagnes d'échantillonnage régulières et sur toute l'année afin d'identifier la variabilité des niveaux de concentrations de manière efficace,
- que l'échantillonnage de l'air et des poussières de manière simultanée semble important car les deux matrices donnent, à priori, des informations différentes mais complémentaires. En effet, il semble que les poussières apportent en plus des informations sur les usages domestiques de pesticides,
-
- qu'il est important pour une zone d'étude donnée de bien considérer l'ensemble des pratiques culturales de cette zone, c'est-à-dire dans le cas présent, les pratiques en viticulture et en grandes cultures,
- que l'exposition potentielle des riverains semble légèrement supérieure pendant les périodes de traitement mais que l'exposition n'est pas nulle hors des périodes d'application,
- que le logement dit « blanc » montre des niveaux de contamination inférieurs aux logements directement exposés, mais là aussi que l'exposition n'est pas nulle. Il convient donc, dans des études futures, de choisir des logements qui seraient à part égale à la fois en zone de « proximité » et en zones plus éloignées.
- que l'analyse des cheveux semble confirmer les résultats obtenus avec l'air et les poussières et démontre l'intérêt de cette matrice biologique pour la surveillance de l'exposition humaine aux résidus de pesticides.

L'échantillonnage passif semble être une méthode qui peut être utilisée dans une démarche d'évaluation de l'exposition des riverains aux pesticides et ceci, grâce également à la détermination des débits d'échantillonnage.. Cette technique simple, silencieuse et peu onéreuse permet de plus un échantillonnage à très grande échelle. De plus, sa simplicité d'utilisation permet de mettre à contribution rapidement les habitants après une formation rapide qui ne demande aucune compétence technique importante.

Il semble important de ne pas se cantonner uniquement à l'étude de l'air mais également de considérer les poussières du fait de leurs complémentarités.

Un échantillonnage régulier sur un pas de temps relativement court semble également important si l'on veut pouvoir visualiser avec certitude l'influence de telle ou telle pratique ou période de l'année sur l'exposition des riverains aux pesticides.

Un choix de « blancs » très éloignés des pratiques culturales n'est pas forcément obligatoire car il semble que les logements qui ne sont pas directement à proximité des cultures ou qui sont protégés par des barrières (habitations, bosquets, haies, murs, ...) suffisent à montrer une différence en termes de niveau d'exposition.

Il convient également, dans des études ultérieures d'exposition des riverains, de considérer l'ensemble des pratiques culturales et pas seulement celles qui sont à proximité directe des riverains, les pesticides pouvant dériver sur des distances importantes.

Il serait bon de ne pas se cantonner à une liste bien définie de molécules mais de réaliser une analyse très large des diverses molécules susceptibles d'être appliquées sur les cultures et de cibler les pesticides autorisés en agriculture (ANSES, ephy). Ceci afin de ne pas perdre d'informations et de ne pas avancer de conclusions qui finalement seraient erronées.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Enfin, il serait intéressant dans le cas présent de pousser encore plus loin l'analyse des résultats et de relier ces derniers aux pratiques culturales et aux itinéraires techniques (type de molécules appliquées sur telle ou telle période). Une transmission des informations des agriculteurs (produits utilisés, quantité employée, localisation des parcelles traitées, date de traitement, ...) serait intéressante mais nécessite l'implication des agriculteurs ce qui peut être difficile à obtenir dans un contexte de tension avec les riverains notamment

Il serait aussi important, des études ultérieures de consolider les valeurs obtenues des débits d'échantillonnage par de nouvelles campagnes de terrain, en particulier en air intérieur.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines



Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

**Appel PRIMEQUAL « Agriculture et qualité de l'air :
évaluation, impacts, gestion et décisions »**

Rapport final V5 [MILLET]

Date de la version du rapport : 27/04/2022

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES)
UMR 7515 CNRS – Université de Strasbourg
25 rue Becquerel
67087 Strasbourg Cedex 3
Web : icpees.unistra.fr
Prof. Maurice MILLET (coordinateur du projet)
Tél : 03 68 85 28 66
E-mail : mmillet@unistra.fr

Action pilotée par les Ministères chargé du développement durable (MTE), de l'agriculture (MAA), de la santé (MSS), et de la recherche (MESRI), avec l'appui financier de l'Office Français pour la Biodiversité (OFB) via les crédits issus de la redevance pour pollutions diffuses attribués au plan Écophyto II+, et en partenariat avec l'Agence de la transition écologique (ADEME) au titre de la co-animation du programme PRIMEQUAL.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Contexte général et enjeux scientifiques et techniques

Le projet proposé s'inscrit dans la problématique de la contamination de l'air par les produits phytosanitaires et de l'évaluation de l'exposition potentielle des populations vis-à-vis de cette contamination. Parmi la population générale, ce seront les riverains des zones agricoles soumises à des traitements par des produits phytosanitaires (PPs) qui doivent être étudiés en priorité. Cette catégorie de la population est particulièrement importante car elle va être directement impactée par les transferts de PPs lors des applications par dérive et volatilisation suivie de transport sur de courtes distances et dans les poussières. Caractériser de manière fine les expositions des riverains aux PPs est une thématique prioritaire vis-à-vis de l'impact potentiel de l'agriculture sur la qualité de l'air.

Ceci est d'autant plus important, qu'à l'inverse, des polluants de l'air comme, par exemple, les oxydes d'azote ou l'ozone, il n'existe pas de normes d'exposition des populations vis-à-vis des PPs atmosphériques même si au niveau national des campagnes de mesurage assez soutenues de leurs niveaux de concentrations atmosphériques ont été réalisées par les AASQA depuis 2000 et qu'un groupe de travail de l'ANSES a été mis en place afin de proposer une stratégie de surveillance pérenne de ces composés dans l'air.

Les campagnes menées par les AASQA ne concernent que le milieu aérien et aucune action couplée de biomonitoring humain n'est effectuée en même temps que les prélèvements d'air. Ces campagnes, bien qu'importantes en termes de connaissances de niveaux de concentrations, ne sont pas non plus dirigées vers les riverains, mais sont plutôt destinées à caractériser des variations spatiales de niveaux de concentrations en fonction de sites spécifiques (urbaines, ruraux, proximité viticole, proximité grande cultures, ...).

D'autres travaux par des équipes universitaires ont été menés pour répondre à la problématique des pesticides dans l'atmosphère. Par exemple, en Alsace des recherches sur les transferts de pesticides des zones cultivées vers les zones urbaines ont été entreprises (Scheyer et al., 2007) ainsi que des recherches sur la variabilité de ces PPs en zone urbaine (Mothiron et al. 2010). Les travaux de thèse de Claude Schummer au Luxembourg ont montré que la complémentarité du mesurage à la fois des concentrations atmosphériques et des concentrations biologiques (cheveux) est nécessaire, si l'on veut pouvoir estimer de manière plus précise les expositions de personnes et l'origine de ces expositions (Schummer, 2012). Ces résultats ont été confirmés par l'étude de Rappel et al. (2016) même si ces derniers s'intéressaient plus spécifiquement au milieu intérieur.

Objectifs généraux du projet

Le présent projet s'inscrit dans l'axe 1 et l'axe 2 de l'appel à projet PRIMEQUAL 2016 puisqu'il intègre à la fois une évaluation du transfert des PPs des zones cultivées vers les zones non-cibles, en particulier dans ce cas les zones habitées (axe 1), et une évolution des expositions des populations riveraines (axe 2). Une approche globale allant de la mesure de contaminants vers l'évaluation de l'impact de ces derniers est ainsi proposée.

Dans ce projet, il est proposé de mettre en place une méthodologie expérimentale associant à la fois des mesures de concentrations atmosphériques et des mesures de biomonitoring humain (cheveux) afin de mettre en évidence l'exposition des riverains aux PPs. Actuellement, le couplage entre ces deux approches est

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

quasiment inexistant que ce soit pour les PPs ou pour d'autres polluants, et constitue ainsi le premier point novateur.

La réalisation de ce projet a nécessité la mise en place de campagnes de mesures de prélèvements d'air, avant, pendant et après les périodes d'applications de PPs que ce soit à proximité des cultures ou des habitations. De plus, des mesures dans les logements se sont avérées nécessaires afin de pouvoir caractériser les transferts de PPs des zones cultivées vers les zones habitées. Cela a nécessité la mise en place d'un grand nombre de préleveurs d'air afin de quadriller au mieux ces transferts et la variabilité des expositions potentielles en fonction des périodes d'application. Les prélèvements d'air pour quantifier des PPs atmosphériques sont réalisés à l'aide de système actif de prélèvement sur filtre et adsorbants. Ces systèmes sont très performants et ont fait leur preuve malgré quelques biais existant comme la surestimation de la phase gazeuse, la perte des composés à partir des adsorbants, Néanmoins, ce type de techniques risque de poser des problèmes pour réaliser les objectifs du présent projet car cela engendrerait l'utilisation d'un grand nombre de préleveurs, une manutention lourde, le besoin d'une source d'énergie, souvent compliqué quand on se situe directement sur les cultures et des nuisances sonores lorsque ces mesures seront réalisées en zones habitées que ce soit en intérieur ou en extérieur. L'échantillonnage passif présente une alternative intéressante au prélèvement actif car, il est simple de mise en œuvre, peu onéreux, ne nécessite pas de sources d'énergie et est silencieux. Cependant, il présente lui aussi quelques inconvénients et en particulier une faible efficacité pour prélever les particules et des incertitudes sur la mesure des débits d'échantillonnage. Le premier problème est résolu par l'utilisation d'un nouveau matériau composite à la place des mousses de polyuréthane et de la résine XAD-2 classiques. Ce matériau très résistant, réutilisable dans le temps après de nombreuses utilisations et donc permet, en plus, le piégeage avec une bonne efficacité des particules et des gaz. Ce matériau composite est en cours de brevetage et il est impossible dans le présent document d'en dire plus sur ses caractéristiques. Dans le cadre de la thèse de Marine Lévy (2013-2016), il a fait ses preuves en termes d'efficacité pour les PPs et d'autres polluants tels des HAPs et les PCBs. Les débits d'échantillonnage ont également été déterminés par la méthode terrain avec des préleveurs actifs et avec des composés de dépuraison (molécules marquées qui sont déposées sur le matériau avant installation sur le terrain). Ces débits sont répétables dans le temps et cohérents avec la littérature (2-3 m³/j). Le deuxième caractère novateur de ce projet sera l'utilisation de ce nouveau matériau composite à grande échelle pour évaluer les transferts et la variabilité des PPs utilisés en agriculture.

Concernant l'exposition des populations riveraines, des prélèvements de poussières de maison seront réalisés à l'aide d'une tête de prélèvement conçue et fabriquée au laboratoire, elle aussi en phase de brevetage afin de caractériser les dépôts de PPs. Ces prélèvements se feront sur une dizaine de logements répartis sur la zone d'étude. Des capteurs passifs seront aussi installés à l'intérieur des logements en même temps qu'à l'extérieur, afin de quantifier les transferts de l'extérieur vers l'intérieur. Les logements ont été choisis auprès de personnes n'ayant aucun lien avec une activité agricole pour s'assurer que les niveaux de contamination trouvés, ne soient pas biaisés par une exposition professionnelle.

Le mesurage de l'exposition se fera par le prélèvement de cheveux selon une procédure développée au laboratoire (Schummer et al., 2012 ; Raappel et al., 2016) et leur analyse par l'IRES. Cette matrice a été retenue car elle est simple en termes de collecte, non invasive ni gênante pour les personnes qui seront étudiées.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Quelques éléments de méthodologie (et difficultés éventuelles rencontrées)

I. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE MISE EN PLACE POUR REpondre AUX OBJECTIFS DU PROJET

1. CHOIX DE LA ZONE D'ETUDE

La zone d'étude qui avait préalablement été définie lors du dépôt du projet de recherche se situait sur la route des vins d'Alsace (Bas-Rhin) dans le canton de Molsheim au pied des collines sous-vosgiennes à une vingtaine de kilomètres à l'ouest de Strasbourg. Les principaux villages qui étaient pressentis comme zone d'étude (Soultz les Bains, Wolxheim, Bergbieten) sont entourés de vignobles à l'origine de grands crus d'Alsace (grand cru Altenberg par ex.) et sont proches les uns des autres (quelques kilomètres séparent certains d'entre eux) en étant reliés par des départementales qui traversent le vignoble. Hormis, le vignoble très implanté dans cette zone rurale, des étendues de grandes cultures de maïs et de betteraves sont également présentes. Ce site semble tout à fait adapté pour répondre aux objectifs scientifiques de l'étude car il permettra l'installation simple et représentative d'un réseau de capteurs passifs allant des parcelles viticoles vers les habitations tenant compte du fait que certaines parcelles sont en lisière de communes.

Les premiers contacts qui ont été pris au niveau de la commune de Wolxheim, via un viticulteur, avec qui le laboratoire avait précédemment collaboré, n'ont pas été concluants, du fait de sa réticence à participer à ce projet de recherche vis-à-vis des tensions possibles avec les habitants. Suite au conseil du viticulteur, nous nous sommes orientés vers la commune d'Ergersheim, voisine de la commune de Wolxheim et qui possède les mêmes caractéristiques en termes d'implantation. Ayant reçu un avis positif du Maire d'Ergersheim, nous avons pu bénéficier d'une liste des riverains susceptibles d'accepter de participer à cette étude. Nous avons dans un premier temps, pris contact par courrier (Cf. annexe 1) avec chacun d'eux, puis par téléphone et enfin en les rencontrant en personne pour finaliser les modalités. En tout dix foyers ont été sélectionnés, dont huit d'entre eux sont situés directement à côté de parcelles viticoles (entre 1 et 5 m de distance par rapport aux vignes), un autre situé en retrait par rapport à l'activité viticole, mais proche de grandes cultures et enfin le dernier situé dans une zone de type « lotissement » avec une exposition direct très limitée, nous permettant ainsi de le choisir comme logement « blanc ». Ce logement est situé à environ 150 m des premières vignes et sa position centrale dans un lotissement lui confère une protection vis-à-vis des transferts directs potentiels de substances actives pendant les traitements. Il est tout simplement défini comme « une habitation non directement exposée aux produits phytosanitaires » pendant les applications (figure 1). Au début de la première année de la campagne de mesure, l'un des participants (référéncé par la lettre I sur la figure 1) a décidé de mettre fin à sa collaboration. Sa défection n'a pas porté préjudice au bon déroulement de notre étude car le positionnement de son foyer était moins intéressant que les neuf autres foyers restants.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

2. IDENTIFICATION DES PARCELLES VITICOLES A PROXIMITE DES LOGEMENTS RETENUS

Les différents propriétaires des parcelles viticoles à proximité des habitations sélectionnées dans le cadre de notre étude ont été identifiés à l'aide du cadastre communale pour les en informer et pouvoir obtenir des informations sur leurs pratiques de traitement, leur fréquence d'application et les molécules utilisées (Annexe 2). De plus, nous voulions leur accord pour pouvoir installer des capteurs sur leurs parcelles proches des foyers d'étude pour quantifier les émissions directes. Parmi, les viticulteurs contactés, seulement deux d'entre eux nous ont répondu favorablement permettant d'obtenir certaines des informations nécessaires au bon déroulement de notre projet.

3. CHOIX DES MOLECULES QUI SERONT ANALYSEES DANS LES ECHANTILLONS

Les molécules analysées au cours de cette étude sont regroupées dans le tableau III. Elles incluent à la fois les molécules qui nous ont été renseignées par les viticulteurs et celles couramment utilisées en viticulture et en grande culture.

Concernant le choix des produits phytosanitaires, celui-ci a été fait selon les critères suivants :

- leur utilisation sur les cultures dans la zone d'étude (vigne et grandes cultures),
- par rapport à la liste établie par l'ANSES,
- leur utilisation potentielle en milieu intérieur par les particuliers,
- la faisabilité analytique des laboratoires.

Ces critères ont permis d'établir la liste des molécules qui ont été recherchées dans cette étude. Le critère principal a toutefois été celui de leur utilisation au niveau local et cette information a été recueillie auprès des professionnels de la zone, à savoir les viticulteurs eux-mêmes. On peut constater que de très nombreuses molécules sont également incluses dans la liste prioritaire établie par l'ANSES pour la campagne exploratoire au niveau national, ce qui est logique.

4. FREQUENCE D'ECHANTILLONNAGE

Les prélèvements ont lieu selon la fréquence suivante au niveau des 9 logements :

- Capteurs passifs : un prélèvement toutes les deux semaines (retrait chaque lundi),
- Poussières : un prélèvement mensuel,
- Cheveux : un prélèvement mensuel.

Ainsi, l'équipe du projet s'est rendue chaque mois chez les riverains pour prélever les échantillons de poussières et de cheveux. Les capteurs passifs étaient changés et celui remplacé par les riverains eux-mêmes, après deux semaines, était récupéré (un e-mail de rappel leur était envoyé quelques jours avant). Ainsi, à quelques exceptions près, le changement a toujours été effectué dans les temps.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines



Figure 1 : Localisation des logements et des préleveurs bas volume.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Pour des raisons d'indisponibilité des habitants, il est arrivé que certains prélèvements soient décalés de quelques jours voir dans des cas extrêmes de quelques semaines. Il est à noter que ces situations étaient assez rares ce qui a permis un programme de prélèvement régulier. Entre les mois d'octobre et mars, nous avons décidé de réaliser l'échantillonnage par capteur passif (extérieur et intérieur) une fois par mois et d'interrompre le prélèvement de cheveux du fait de la faible activité agricole durant cette période. Concernant les échantillons de poussières la fréquence est passée d'un mois sur 2.

Dans un souci de préserver l'anonymat des personnes qui ont gracieusement prêté leur concours à cette étude, les différents échantillons ont été codifiés selon la nomenclature détaillée en annexe 3.

Le récapitulatif des prélèvements effectués dans chaque logement sont regroupés dans le tableau I suivant.

Tableau I : récapitulatif des prélèvements effectués par logement.

Logement	Localisation	n(EP)	nEP (%)	n(EPA int)	nEPA int (%)	n(EPA ext)	n EPA ext (%)	Cheveux
A	Vignes	16	100%	30	97%	24	92%	16
B	Vignes	9	56%	23	74%	0	0%	5
C	Vignes	12	75%	24	77%	0	0%	2
D	Vignes	14	88%	28	90%	22	85%	3
E	Vignes	15	94%	31	100%	25	96%	10
F	Vignes	13	81%	24	77%	0	0%	5
G	Vignes + grande culture	15	94%	30	97%	25	96%	13
H	Vignes + grande culture	14	88%	25	81%	0	0%	0
I	Grande culture	6	38%	11	35%	0	0%	0
J	Lotissement	13	81%	25	81%	0	0%	8
TOTAL		127	79%	251	81%	96	92%	62

EPA = échantillon passif, EP = échantillon poussières

La durée du prélèvement d'air à l'extérieur par piégeage actif est d'une semaine et la fréquence de ces prélèvements est hebdomadaire. Deux sites ont été sélectionnés pour réaliser ces prélèvements, l'un au centre du village avec une exposition directement aux vents dominants, provenant des zones viticoles, et l'autre positionné directement à proximité des parcelles de vignes et de grandes cultures. Le changement régulier des pièges (filtre et adsorbant) conditionnés en laboratoire, sont gérés par l'organisme Atmo Grand-Est, partenaire de ce projet.

Le tableau II récapitule les types d'échantillons, les lieux de collecte, la fréquence et la durée de l'échantillonnage ainsi que la méthode d'extraction retenue.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Tableau II : Récapitulatifs des différents échantillons collectés.

Type échantillon	Lieux	Abréviation	Type d'échantillonnage	Fréquence d'échantillonnage	Durée d'échantillonnage	Méthode d'extraction
Poussière	Logements	EP	Actif	Tous les mois (tous les deux mois en hiver)	Ponctuel	Extraction par ASE
Air ambiant dans les logements	Logements	EPA int	Passif	Toutes les 2 semaines (toutes les 4 semaines en hiver)	2 à 4 semaines	Thermo desorption
Air ambiant à l'extérieur des logements	Logements	EPA ext	Passif	Toutes les 2 semaines (toutes les 4 semaines en hiver)	2 à 4 semaines	Thermo desorption
Air ambiant et particules extérieurs	Mairie	EAMM	Actif	Toutes les semaines	7 jours	Extraction par ASE
Air ambiant et particules extérieurs	Vignes	EAAV	Actif	Toutes les semaines	7 jours	Extraction par ASE

II. METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE POUR LE PRELEVEMENT ET L'ANALYSE DES ECHANTILLONS

1. PRELEVEMENT PASSIF

Les capteurs passifs sont dimensionnés pour pouvoir être introduits directement dans un tube de désorption thermique. Ils sont constitués d'un matériau à base de carbure de silicium dont l'efficacité pour l'échantillonnage a déjà été démontrée au laboratoire. Pendant le prélèvement, ils sont installés dans un abri (figure 3) et le pas de temps de prélèvement est de deux semaines d'exposition. A la suite de leur conditionnement en laboratoire ils sont déposés chez les habitants pour leur mise en place. Après la période d'exposition, ils sont emballés dans de l'aluminium, déposés dans un tube en verre fermé et stockés au congélateur avant leur analyse.

La désorption thermique des capteurs passifs est effectuée à l'aide d'un système ATD 350 de Perkin Elmer. Dans un premier temps, le capteur est chauffé à 300°C pendant 30 minutes sous flux d'hélium (45 ml min⁻¹) de façon à ce que les molécules soient désorbées et transférées dans un piège froid maintenu à -30°C par effet Peltier. Au bout des 30 minutes, le piège froid est rapidement chauffé à 300°C par flash thermique (40°C s⁻¹) et les molécules sont introduites directement dans la colonne de chromatographie en phase gazeuse via une ligne de transfert chauffée à 280°C. Juste avant la désorption des capteurs, 10 µL d'un agent de dérivation, le *N-tert*-Butyldimethylsilyl-*N*-methyltrifluoroacetamide (M_tBTFA), ainsi que 10 µL d'une solution d'étalons internes sont introduits dans le tube.

2. ECHANTILLONS DE POUSSIERE

Un échantillon de poussière est prélevé à l'intérieur des logements sélectionnés sur une surface de 1,5 m² en aspirant à travers un capteur de particules, placé dans un dispositif adaptable à un aspirateur commercial (figure 2).

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

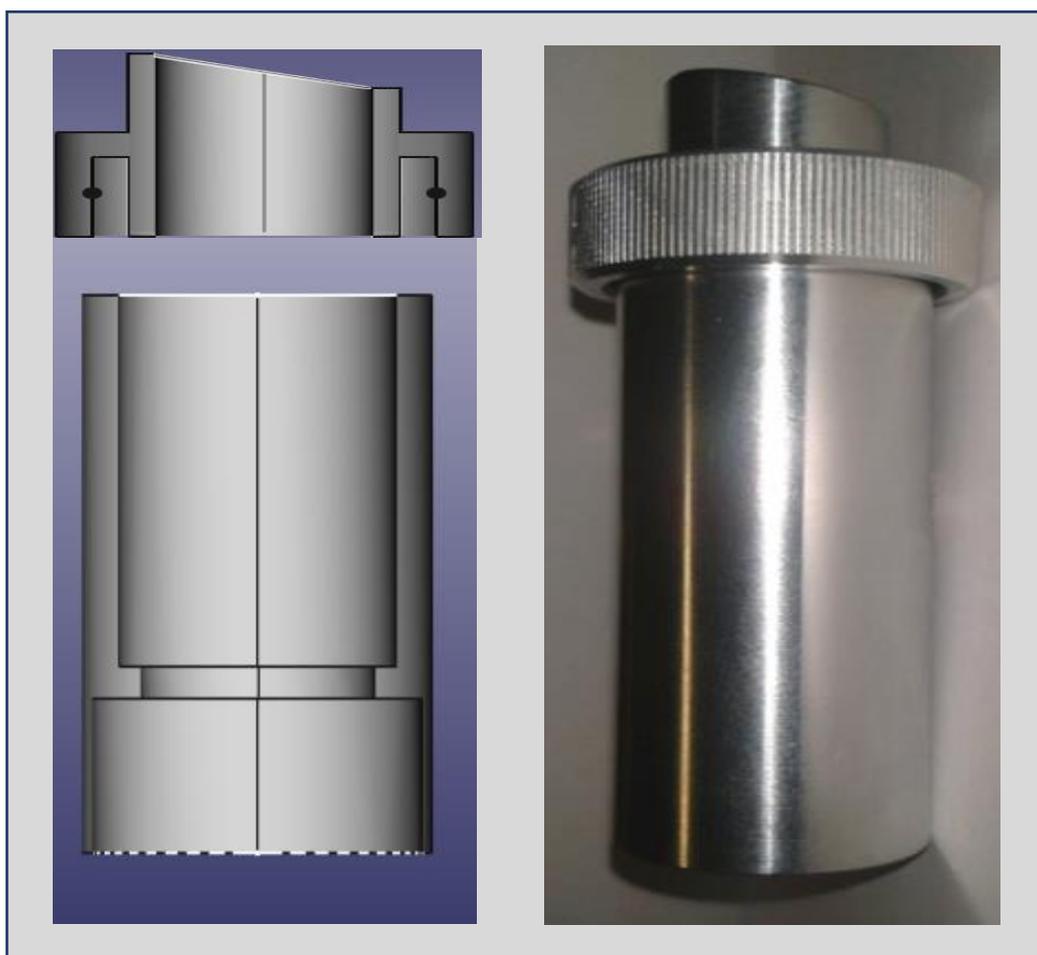


Figure 2 : Détail du dispositif de collecte de poussières

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines



Figure 3 : *Détail d'un capteur passif, de son abri et du dispositif de désorption thermique*

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Cette surface est choisie pour être située à la fois dans et/ou proche d'une pièce de vie mais également d'être située le plus proche possible d'une entrée de l'habitation orientée vers les vignes (voir l'exemple dans la figure 4 ci-dessous). Le capteur de particules est ensuite conditionné individuellement dans une feuille d'aluminium, elle-même placée dans un sachet plastique.

Concernant les efficacités de piégeage de l'adsorbant, celle-ci est plus difficile à appréhender. Néanmoins, des dopages de mousses utilisées pour l'aspiration des poussières ont été effectués avec des étalons deutérés. Cette mousse a ensuite été extraite par la procédure décrite plus haut et les intensités des étalons deutérés a été comparée avec celle obtenue par l'injection directe de ces étalons (sans procédure d'aspiration ni d'extraction). Les intensités obtenues sont identiques aux incertitudes analytiques près (10% pour l'ensemble de la méthode employée). L'efficacité de piégeage et surtout le perçage ont donc été considérés comme bons. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle la tête de prélèvement de poussière a été développée.

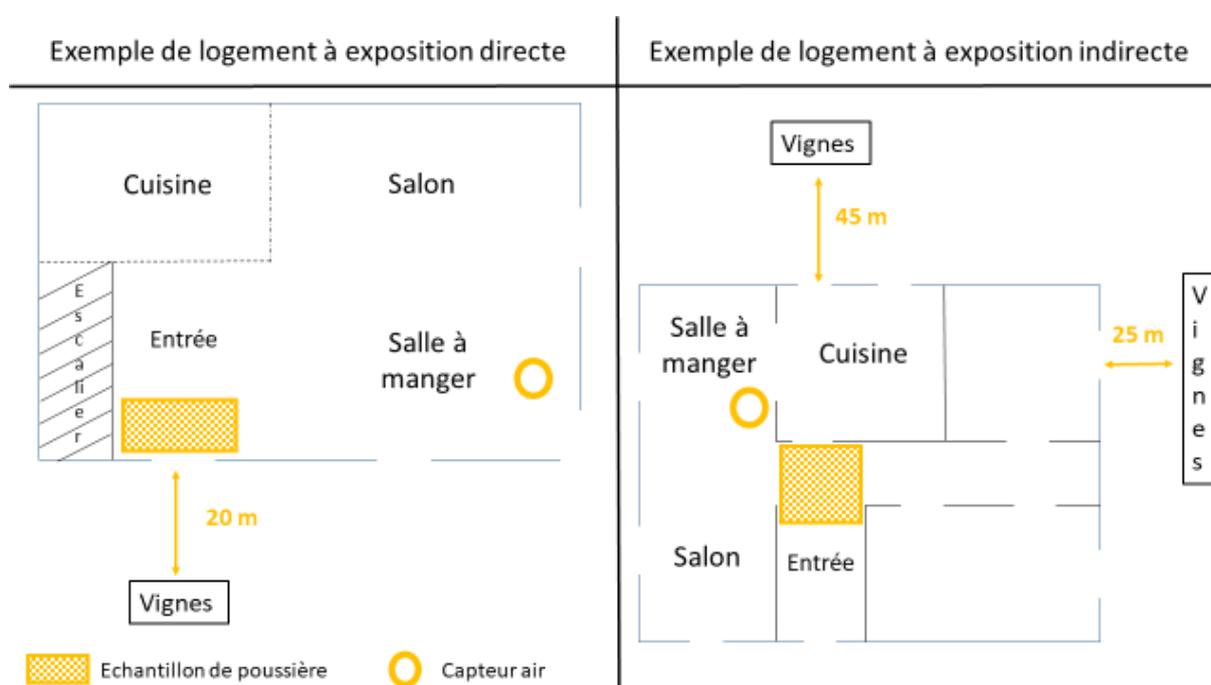


Figure 4 : Exemple de localisation de la zone de prélèvement de poussière et des capteurs passifs d'air.

L'ensemble des échantillons de poussières sont stockés dans un congélateur à -18°C avant leur étape d'extraction, réalisée généralement dans les 10 jours suivants la date de leur prélèvement.

Les échantillons de poussières sont traités par extraction accélérée par solvant (ASE). Les capteurs de particules ont été conçus pour être de dimensions adéquates à une cellule d'ASE de 33 mL pour éviter notamment le surplus d'utilisation de solvant d'extraction. Pour une extraction totale de nos composés d'intérêt, deux cycles d'extraction, avec de l'acétonitrile comme solvant, seront nécessaires. La cellule, chauffée sous pression à une température de 150°C en 5 minutes, est maintenue durant 10 minutes (phase statique). Une fois la phase statique terminée, un deuxième cycle d'extraction identique au premier est réalisé. Ensuite, un flux de 100 % de solvant frais est appliqué et la cellule est séchée avec de l'azote pendant

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

300 secondes. L'extrait est ensuite concentré sous hotte à 1 mL, référencé et stocké au congélateur avant analyse.

L'analyse des échantillons de poussière se fait par introduction de 100 μ L d'extrait dans un tube de désorption thermique rempli de Tenax suivi de 10 μ L de MtBSTFA et de 10 μ L d'étalons internes selon la même procédure que celle utilisée pour les capteurs passifs. Les étalons internes sont des étalons deutérés : la trifluraline-d₁₄, la pendimethaline-d₅, le 2,4-D-d₃ et la trans-cyperméthrine-d₆. Ils ont été choisis pour leur bon comportement chromatographique (bonne sensibilité) et pour leur position dans le gradient chromatographique. Ils se situent chacun dans une zone de température du chromatogramme et permettent donc d'être utilisés pour la quantification des molécules éluées au niveau des différentes zones de température. Le 2,4-D-d₃ quant à lui est utilisé pour la quantification des molécules qui doivent être dérivées. A cet étalon qui doit subir une dérivation, s'ajoute le 4-nitrophénol-d₄ qui sert d'étalon de vérification de l'efficacité de la réaction de dérivation.

L'agent de dérivation retenu pour notre étude est le MtBSTFA car d'une part, il a déjà été utilisé avec succès au sein de notre laboratoire et d'autre part pour son efficacité et sa facilité d'utilisation. De plus, les spectres de masses des composés dérivés à l'aide de cet agent, possèdent un fragment caractéristique à $m/z = M-57$ (M correspondant à l'ion moléculaire de la molécule dérivée) qui peut être dans la plupart des cas, le fragment le plus intense, permettant son utilisation en MS2 à l'aide d'une source à impact électronique.

La réaction de dérivation ainsi qu'un exemple de fragmentation sont présentés ci-dessous (figure 5).

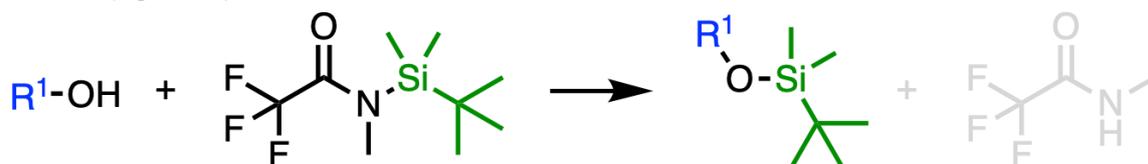


Figure 5 : Réaction de dérivation au MtBSTFA sur un alcool.

Pour les molécules qui dérivent, on a formation du produit dérivé qui a une masse [M+114] par rapport à la masse de l'ion moléculaire du composé seul.

Ce produit dérivé va être fragmenté dans la source du spectromètre de masse et donnera alors plusieurs masses caractéristiques dont la masse [M-57] qui représente la perte du groupement C(CH₃)₃ du MtBSTFA et la masse [M-131] qui représente la perte du groupement OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃. Un exemple avec la molécule de clopyralid est présenté ci-dessous (figure 6).

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

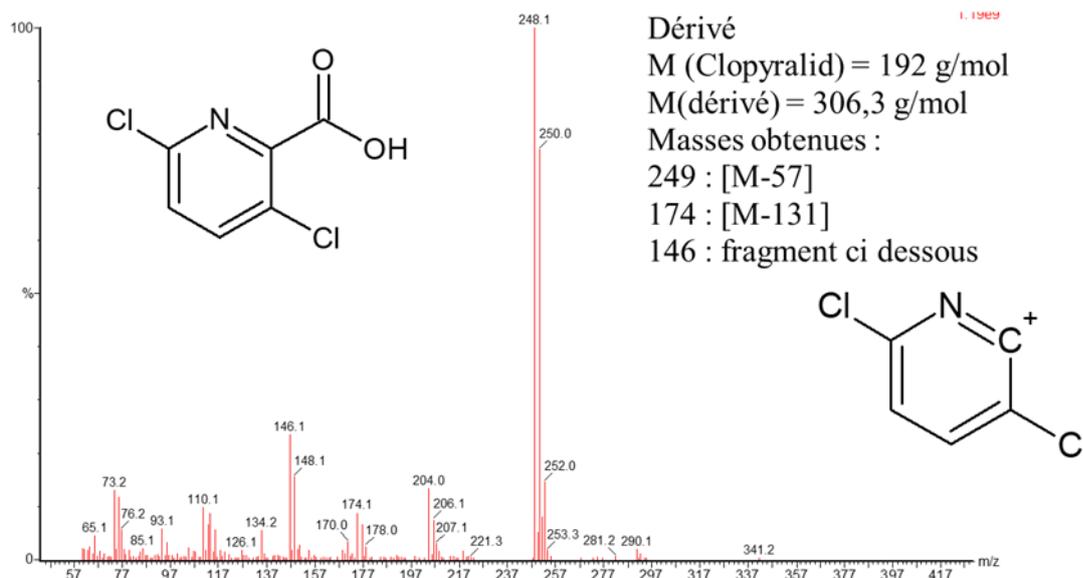


Figure 6 : Exemple d'un spectre de masse obtenu après fragmentation d'un composé dérivé : le clopyralid.

La procédure de dérivation des pesticides sur les pièges passifs en ATD est validée au laboratoire par deux publications (Raepfel et al., 2015 ; Sonnette et al., 2021). Il nous ait donc pas paru important de détailler le protocole utilisé. Brièvement, 100 μ L d'agent de dérivation (MtBSTFA) sont ajouté dans le tube de désorption thermique contenant le capteur passif dans le sens opposé au flux de désorption. Le chauffage du tube et donc la vaporisation de l'agent dérivant et des pesticides permet une réaction rapide en phase gazeuse. Celle-ci est facilement visible par la présence du spectre de masse des molécules dérivées. D'autre part, l'efficacité de la dérivation est suivie pour chaque analyse par l'introduction, en même temps que l'agent dérivant, d'un étalon interne le 4-nitrophénol-d4, dont la présence sur le chromatogramme et l'intensité du pic permettent de s'assurer de l'efficacité de la dérivation. Enfin, toute quantification se fait via une calibration interne par dopage des tubes passifs par des solutions de concentrations connues en pesticides. Un délai de 10 minutes entre le dopage et la désorption est respecté, afin de s'assurer que les molécules aient pu bien s'adsorber sur le tube et ainsi se rapprocher des conditions réelles.

- C. RAEPEL, M. FABRITIUS, M. NIEF, B.M.R APPENZELLER, O. BRIAND, L. TUDURI & M. MILLET (2015) Analysis of airborne pesticides from different chemical classes adsorbed on Radiello® Tenax® passive tubes by thermal-desorption-GC/MS. Environmental science and Pollution Research, 22, 2726-2734.
- A. SONNETTE, O. DELHOMME, L. Y. ALLEMAN, P. CODDEVILLE & M. MILLET (2021) A versatile method for the quantification of 100 SVOCs from various families. Application to indoor air, dust and bioaccessibility evaluation. Microchemical journal, 169, Article n°106174.

La difficulté majeure de l'analyse proprement dite des échantillons est surtout liée au temps que prend chaque analyse chromatographique. Ainsi, au vu du nombre très important d'échantillons récoltés, un délai important a souvent été observé entre la collecte proprement dite et l'analyse. Malgré tout, la bonne stabilité des échantillons au congélateur permet de différer l'analyse sans que cela altère la qualité des résultats.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

3. ECHANTILLONS DE CHEVEUX

Lors des visites chez les riverains, les cheveux sont coupés, dans l'idéal, chez l'ensemble des habitants du logement. Une mèche est prélevée au niveau de l'apex du cheveu, de façon à obtenir une masse minimum de 50 mg. Pour certains habitants ayant des cheveux très courts, il leur a été demandé de récupérer un échantillon de cheveux lors de leur passage chez le coiffeur, pendant le mois correspondant au prélèvement. Cette solution est assez bien suivie par les habitants.

Les cheveux sont analysés par l'Institut de Recherche et d'Expertise Scientifique (IRES), partenaire du projet selon le protocole suivant :

- Découpe du segment proximal de 3 cm,
 - Broyage des cheveux dans un vibrobroyeur Retsch MM400,
 - Pesée de 50 mg de poudre de cheveux dans un tube à essai en verre,
 - Ajout des standards internes,
 - Ajout d'un mélange de solvants organiques (ACN/MeOH),
 - Extraction aux ultrasons,
 - Centrifugation,
 - Transfert de 200 µL dans un flacon 2 mL en verre avec micro-insert
- Les échantillons sont analysés par GCMSMS (Colonne 5MS 30m x 0,25 mm x 0,25 µm, système GC Agilent 7890A et 7000B QQQ) et LCMSMS (Colonne C₁₈ 10 cm x 2 mm /1,8 µm, système Agilent LC 1290 et 6460 QQQ).

4. ANALYSE DES CAPTEURS PASSIFS ET DE LA POUSSIERE

Les différentes molécules recherchées sont séparées sur une colonne XLB (30 m x 0,25 mm x 0.25 µm d'épaisseur de film) placée dans un système GC 1320 de Thermo. Les molécules sont quantifiées par spectrométrie de masse en tandem (ITQ 900 Thermo). Le gradient de température commence à 50°C pendant 1 minute puis une rampe de 10°C min⁻¹ jusqu'à 300°C pour finir par un mode isotherme pendant 15 minutes. Le débit d'hélium est fixé à 1,2 ml min⁻¹.

La liste des molécules et les paramètres de calibration et de validation sont regroupés dans le tableau III.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Tableau III : Paramètres de calibration et de validation des molécules analysées dans les capteurs passifs, les préleveurs actifs et les poussières.

Nom	tR (min)	m/z parent	m/z produits	Ecol (eV)	LD (ng)	LQ (ng)	LD (ng/m ²)	LQ (ng/m ²)	LD (ng/m ³)	LQ (ng/m ³)	LD (ng/2semaines)	LQ (ng/2semaines)
Trifuraline-d14	20,55	267	163.2/209.2	1,15	-	-	-	-	-	-	-	-
Cymoxanil	21,74	89	59/73	1,2	0.111	0.370	0.056	0.185	0.007	0.022	0.111	0.370
4-nitrophenol-d4	21,84	200	139/154	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Spiroxamine	23,05	100,3	58/72	0,8	0.039	0.132	0.020	0.066	0.002	0.008	0.039	0.132
Acetochlore	23,23	146,1	131/132	1,26	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Dimethenamide-P	23,23	154,3	111/137	1,22	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Phenmediphane	23,29	224	149/164	0,9								
Fenpropidin	23,52	98,1	55/70.1	1,3	0.012	0.041	0.006	0.020	0.001	0.002	0.012	0.041
Prosulfocarb	23,66	91	65	0,9	0.143	0.476	0.071	0.238	0.009	0.028	0.143	0.476
Clorothalonil	23,77	266	160/170	2,1	0.102	0.341	0.051	0.171	0.006	0.020	0.102	0.341
Ethofumesate	23,95	161,1	105/115.1	0,9	0.130	0.435	0.065	0.217	0.008	0.026	0.130	0.435
2-4-D-d3	24,02	215	185.2/200.2	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenpropimorphe	24,05	128,1	70/110	1,5	0.016	0.053	0.008	0.026	0.001	0.003	0.016	0.053
Metolachlore-S	24,23	162,1	118/133	1,3	0.024	0.080	0.012	0.040	0.001	0.005	0.024	0.080
Allethrine	24,94	123	81/95	1,2	0.033	0.110	0.016	0.055	0.002	0.007	0.033	0.110
Esbiothrine	24,94	123	81/95	1,2	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Cyprodinil	24,96	224,1	208.1/222.1	0,9	0.070	0.233	0.035	0.117	0.004	0.014	0.070	0.233
Pendimethaline-d5	24,99	255	164.2/193.3	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Pendimethaline	25,04	252	162/191	1,1	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Fluopyram	25,16	223	187/196	0,88	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Prallethrine	25,25	123	50/77	1,2	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Zoxamide-ND	25,25	186,9	123/159	1,4	0.049	0.164	0.025	0.082	0.003	0.010	0.049	0.164
Cyproconazole	26,95	222,2	125/153	1	0.214	0.714	0.107	0.357	0.013	0.043	0.214	0.714
Carbendazime	27,21	190	163	1,2	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Trifluoxystrobine	27,25	116	63/89.1	1,16	0.022	0.073	0.011	0.036	0.001	0.004	0.022	0.073
Fluopicolide	27,89	347,1	176/219	1,15	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Butoxyde de piperonyl	27,93	176,1	131.1/145	1,4	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Diflufenicanil	28,01	266	218/246	1,1	0.071	0.238	0.036	0.119	0.004	0.014	0.071	0.238
Tebuconazole	28,27	250,1	153/163	1,45	0.083	0.278	0.042	0.139	0.005	0.017	0.083	0.278
Dimoxystrobine	28,39	116,1	63/89	1,2	0.037	0.122	0.018	0.061	0.002	0.007	0.037	0.122
Epoxyconazole	28,57	192	138/157	1	0.032	0.105	0.016	0.053	0.002	0.006	0.032	0.105
Metamitron	29,76	202	174/186	1,5	0.060	0.202	0.030	0.101	0.004	0.012	0.060	0.202
Cyphenothrine	29,98	181,1	152,1	1,3	0.045	0.152	0.023	0.076	0.003	0.009	0.045	0.152

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Metrafenone	30	395	349/365.1	1,1	0.038	0.127	0.019	0.063	0.002	0.008	0.038	0.127
Pyridate	30,01	207,1	114.1/191.1	0,95	0.094	0.314	0.047	0.157	0.006	0.019	0.094	0.314
Fenpyrazamine	31,22	331,1	256/271	1,15	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Ametoctradine	31,23	332	232/246	1,5	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
α-Cyperméthrine	31,38	181,15	152,06	1,8	0.045	0.152	0.023	0.076	0.003	0.009	0.045	0.152
Deltaméthrin	33,75	181,1	152,1	1,6	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Azoxystrobine	34,72	344,1	329,1	1,5	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Thiacloprid	34,74	101	59/74	0,78	0.081	0.269	0.040	0.135	0.005	0.016	0.081	0.269
Dimetomorphe	34,98	301	165.1/258	1,6	0.120	0.400	0.060	0.200	0.007	0.024	0.120	0.400
trans-cyperméthrine-d6	35,28	281	152.3/181	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Une calibration a été effectuée par introduction du mélange de l'ensemble des composés de différentes masses (0.1ng, 1ng, 5ng, 10ng, 25ng, 50 ng, 75 ng, 100ng et 150 ng) dans des tubes Tenax propres. Un exemple de courbe de calibration obtenue pour la zoxamide est présenté dans la figure 7.

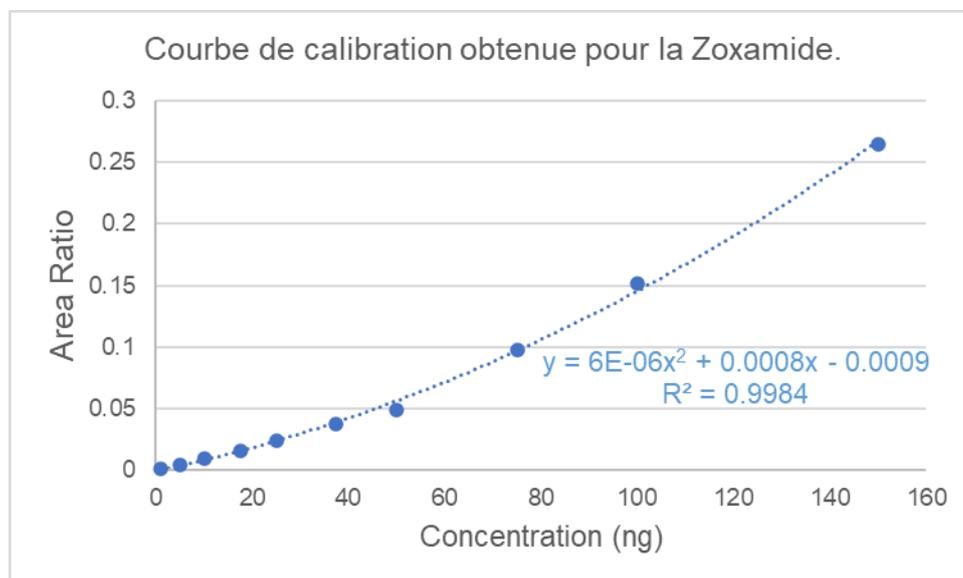


Figure 7 : Exemple de courbe de calibration obtenue par ATD-GC/MSMS.

Dans tous les cas de figure une calibration a été réalisée par dopage des adsorbants par des concentrations croissantes des molécules analysées. Ces adsorbants dopés ont ensuite été extraits par la procédure analytique mise en place et précisée ci-dessus. La relation de proportionnalité (linéaire ou quadratique selon les molécules) qui a été obtenue permet de confirmer que la procédure analytique mise en place est répétable et ce quel que soit l'échantillon. De plus, cette calibration sur matrice permet de vérifier que la procédure de dérivatisation utilisée est elle aussi répétable grâce là aussi à la relation de proportionnalité observée par les molécules qui doivent être dérivée. N'ayant pas d'étalon dérivé commercial de disponible, notre méthode nous paraît être la plus pertinente pour vérifier l'efficacité de la dérivatisation. Il n'est pas garanti que la réaction ait un rendement de 100 %, mais la relation de proportionnalité observée nous permet de conclure à une répétabilité et reproductibilité fiable. De plus, les valeurs des limites de quantifications obtenues par notre méthode analytique sont suffisantes pour l'analyse de traces.

Dans la figure 8 ci-dessous, la procédure utilisée pour l'extraction et l'analyse des échantillons est synthétisée de façon à clarifier la procédure analytique qui a été mise en place pour traiter l'ensemble des échantillons qui ont été collectés au cours du projet à savoir, les échantillons d'air passifs, les échantillons d'air actifs et les poussières.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

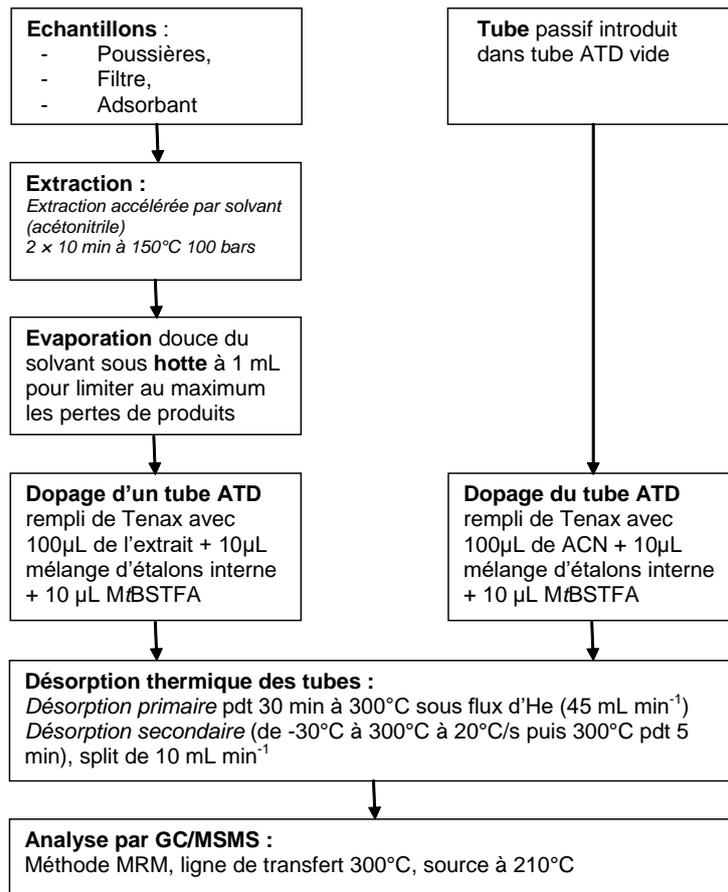


Figure 8 : Procédure analytique utilisée lors du projet pour l'ensemble des échantillons collectés.

Résultats obtenus

La campagne qui s'est déroulée entre les mois de mars 2018 et décembre 2019 a généré un total de 127 échantillons de poussières, 250 échantillons d'air passif intérieur, 96 échantillons d'air passif extérieur. De plus, 168 échantillons (filtres + résines) d'air actifs ont été collectés sur deux sites (Mairie de Ergersheim et au niveau du vignoble). La fréquence de détection de chaque molécule analysée et les statistiques s'y rapportant dans ces échantillons est regroupée dans les tableaux IVa-d. La liste totale des molécules recherchées est regroupée dans le tableau III. Les molécules les plus fréquemment détectées (fréquence de détection entre 20 et > 50 %) sont le cyprodynil, diflufénicanil, le cyproconazole, la fenpropidine, le métamitron et le prosulfocarbe. Concernant les molécules jamais retrouvées, on peut en déduire qu'elles n'ont pas été appliquées ou que les doses homologuées ne sont pas en rapport avec une détection facile des les échantillons. D'autre part, leur propriétés physico-chimiques et le comportement dans l'environnement peuvent aussi avoir une influence sur leur non détection dans les échantillons.

Au vu nombre très important de données analytiques et suite à l'analyse de l'ensemble des échantillons collectés, il a été décidé de raisonner dans ce qui suit en considérant la somme des concentrations des substances quantifiées pour chaque période de prélèvement et ceci pour l'ensemble des matrices : poussières, air intérieur et extérieur (échantillons passifs), air ambiant (échantillons actifs).

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Tableau IVa : Fréquence de détection des différentes molécules recherchées dans les échantillons de poussière (EP).

Composé	n EP	Taux de positivité EP (%)	Moyenne de concentration						
			EP (pg/m ³)	Ecart-type	p10 (pg/m ³)	p25 (pg/m ³)	p50 (pg/m ³)	p75 (pg/m ³)	p90 (pg/m ³)
Alléthrine	32	25%	63,82	92,85	10,19	23,56	40,20	50,71	122,31
Butoxyde de piperonyl	38	30%	73,18	101,75	8,59	18,65	49,67	92,57	134,83
Cymoxanil	25	20%	614,54	1241,82	18,98	43,10	166,16	535,04	1250,80
Cyphénothrine	30	24%	353,30	735,72	69,08	92,72	150,22	215,52	418,65
Cyproconazole	48	38%	248,01	263,55	20,15	42,82	158,75	364,31	544,80
Cyprodinil	48	38%	49,49	59,50	8,75	14,14	31,85	61,53	113,79
Diflufenicanil	51	40%	87,65	162,77	5,83	7,85	26,98	77,80	232,80
Dimétomorph	35	28%	49,84	52,36	11,43	18,23	28,27	72,56	97,34
Dimoxystrobine	25	20%	42,92	51,90	6,00	13,08	25,47	42,47	105,48
Fenpropiidine	80	63%	18,47	26,19	1,70	2,85	8,18	21,29	52,06
Fenpropimorphe	37	29%	119,45	250,50	2,12	10,66	37,73	98,16	207,70
Métamitron	89	70%	347,90	376,85	77,46	135,25	273,33	400,26	632,18
Métolachlore-S	10	8%	28,77	37,30	0,00	9,36	17,28	26,23	63,71
Phenmediphane	7	6%	151,48	286,20	0,00	34,63	45,67	100,23	281,34
Pralléthrine	57	45%	4323,80	7329,05	236,98	421,66	1308,95	4389,12	6891,42
Prosulfocarb	57	45%	333,51	232,22	106,46	188,11	277,52	407,85	573,45
Trifluoxystrobine	20	16%	41,26	49,58	1,98	7,02	24,34	51,90	71,32
Moyenne	40,53	32%	408,67	667,65	34,45	63,75	157,09	412,21	693,76
Ecart-type	21,51	0,17	991,62	1692,36	59,07	102,27	300,26	1006,43	1577,97

Tableau Vb1 : Fréquence de détection des différentes molécules recherchées dans les échantillons d'air extérieur mairie (EAAM).

Composé	n EAAM	Taux de positivité EAAM (%)	Moyenne de concentration						
			EAAM (ng/m ³)	Ecart-type	p10 (ng/m ³)	p25 (ng/m ³)	p50 (ng/m ³)	p75 (ng/m ³)	p90 (ng/m ³)
Alléthrine	18	21%	0,27	0,16	0,12	0,15	0,22	0,32	0,52
Butoxyde de piperonyl	13	15%	0,55	0,76	0,15	0,20	0,26	0,58	0,79
Cymoxanil	32	38%	4,21	7,97	0,19	0,32	0,78	3,52	12,79
Cyproconazole	70	83%	5,88	3,64	1,70	3,33	4,76	7,95	11,12
Cyprodinil	41	49%	0,52	0,59	0,12	0,18	0,29	0,55	1,37
Diflufenicanil	38	45%	0,28	0,36	0,02	0,05	0,11	0,32	0,75
Dimétomorph	14	17%	0,58	0,45	0,12	0,19	0,49	0,79	1,09
Dimoxystrobine	19	23%	0,45	0,26	0,18	0,21	0,43	0,62	0,78
Fenpropiidine	34	40%	0,09	0,16	0,01	0,02	0,04	0,10	0,14
Fenpropimorphe	17	20%	0,26	0,33	0,01	0,04	0,12	0,30	0,75
Métamitron	38	45%	1,12	0,90	0,28	0,52	0,75	1,64	2,43
Métolachlore-S	18	21%	1,99	2,36	0,03	0,08	1,55	2,85	4,30
Phenmediphane	20	24%	0,55	0,82	0,05	0,14	0,29	0,51	0,98
Pralléthrine	25	30%	14,00	17,02	1,51	2,86	7,98	13,55	32,76
Prosulfocarb	37	44%	2,58	1,90	1,00	1,40	1,84	3,30	4,81
Trifluoxystrobine	21	25%	0,28	0,32	0,03	0,05	0,20	0,42	0,55
Moyenne	28,44	34%	2,10	2,38	0,35	0,61	1,26	2,33	4,75
Ecart-type	14,16	0,17	3,46	4,25	0,53	1,00	2,07	3,50	8,12

Tableau Vb2 : Fréquence de détection des différentes molécules recherchées dans les échantillons d'air extérieur vigne (EEAV).

Composé	n EAAV	Taux de positivité EAAV (%)	Moyenne de concentration						
			EAAV (ng/m ³)	Ecart-type	p10 (ng/m ³)	p25 (ng/m ³)	p50 (ng/m ³)	p75 (ng/m ³)	p90 (ng/m ³)
Alléthrine	17	20%	0,27	0,16	0,16	0,18	0,22	0,28	0,52
Butoxyde de piperonyl	16	19%	0,37	0,16	0,17	0,25	0,35	0,50	0,60
Cymoxanil	29	35%	2,39	5,56	0,20	0,35	0,67	1,67	3,89
Cyproconazole	67	80%	6,08	3,91	2,28	3,46	5,01	7,73	10,47
Cyprodinil	47	56%	0,45	0,42	0,14	0,20	0,27	0,51	0,96
Diflufenicanil	50	60%	0,21	0,25	0,03	0,05	0,11	0,24	0,48
Dimétomorph	9	11%	0,35	1,37	0,20	0,23	0,42	0,63	2,92
Dimoxystrobine	21	25%	0,42	0,49	0,10	0,15	0,29	0,45	0,72
Fenpropiidine	54	64%	0,06	0,07	0,01	0,02	0,03	0,09	0,13
Fenpropimorphe	17	20%	0,19	0,29	0,01	0,03	0,05	0,19	0,54
Métamitron	39	46%	0,72	0,55	0,24	0,41	0,61	0,83	1,13
Métolachlore-S	17	20%	5,22	10,68	0,09	0,21	0,43	1,01	15,13
Phenmediphane	23	27%	0,44	0,64	0,07	0,11	0,30	0,42	0,62
Pralléthrine	10	12%	8,79	12,61	2,18	2,35	3,62	8,20	15,86
Prosulfocarb	49	58%	1,86	1,07	0,75	1,15	1,60	2,41	4,77
Trifluoxystrobine	20	24%	0,33	0,48	0,04	0,04	0,11	0,25	1,06
Moyenne	30,31	36%	1,76	2,42	0,42	0,58	0,88	1,59	3,74
Ecart-type	17,41	0,21	2,53	3,79	0,70	0,94	1,37	2,48	5,11

Tableau VIc : Fréquence de détection des différentes molécules recherchées dans les échantillons d'air passif intérieur (EAP int).

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Composé	n EPA Int	Taux de positivité EPA Int (%)	Moyenne de concentration EPA Int (ng/m ³)	Ecart-type	p10 (ng/m ³)	p25 (ng/m ³)	p50 (ng/m ³)	p75 (ng/m ³)	p90 (ng/m ³)
Alléthrine	50	20%	15,48	32,74	0,05	0,08	0,24	7,67	60,41
Butoxyde de piperonyl	27	11%	6,70	15,79	0,01	0,09	0,63	2,06	25,76
Cymoxanil	92	43%	1,51	2,15	0,06	0,30	0,79	1,83	3,41
Cyphénothrine	105	43%	3,41	6,07	0,22	0,46	1,01	4,26	8,61
Cyproconazole	65	26%	2,07	2,08	0,17	0,36	0,76	5,21	5,21
Cyprodinil	7	13%	0,01	0,0051	0,0044	0,0068	0,0098	0,0147	0,0154
Diflufenicanil	54	22%	1,82	1,86	0,01	0,11	1,15	4,59	4,59
Dimétomorph	11	20%	0,07	0,03	0,04	0,05	0,06	0,09	0,10
Dimoxystrobine	0	0%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fenpropidine	78	32%	0,34	1,05	0,002	0,008	0,027	0,079	0,260
Fenpropimorphe	4	2%	0,11	0,05	0,06	0,10	0,12	0,14	0,16
Métamitron	126	51%	1,49	1,63	0,11	0,19	0,67	2,47	4,59
Métolachlore-S	42	19%	0,05	0,07	0,003	0,010	0,024	0,076	0,132
Phenmediphane	1	2%	0,003	0,00	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Pralléthrine	29	15%	0,80	0,94	0,09	0,17	0,42	0,91	2,17
Prosulfocarb	167	68%	1,27	1,53	0,11	0,22	0,50	1,51	4,59
Trifluoxystrobine	54	22%	0,45	0,80	0,02	0,03	0,08	0,32	1,35
Moyenne	53,65	24%	2,09	3,93	0,06	0,13	0,38	1,84	7,14
Ecart-type	46,33	0,18	3,73	8,10	0,06	0,13	0,38	2,23	14,61

Tableau VIII d : Fréquence de détection des différentes molécules recherchées dans les échantillons d'air passif extérieur (EPA ext).

Composé	n EPA Ext	Taux de positivité EPA Ext (%)	Moyenne de concentration EPA Ext (ng/m ³)	Ecart-type	p10 (ng/m ³)	p25 (ng/m ³)	p50 (ng/m ³)	p75 (ng/m ³)	p90 (ng/m ³)
Alléthrine	19	21%	0,57	0,93	0,06	0,07	0,10	0,39	2,68
Butoxyde de piperonyl	2	2%	0,03	0,01	0,023	0,026	0,032	0,037	0,040
Cymoxanil	41	46%	1,55	1,12	0,13	0,19	0,53	1,08	1,99
Cyproconazole	17	19%	0,75	0,62	0,22	0,28	0,41	1,26	1,77
Cyprodinil	7	22%	0,02	0,018	0,007	0,009	0,013	0,034	0,049
Diflufenicanil	18	20%	1,54	1,16	0,40	0,78	1,37	2,00	2,93
Dimétomorph	7	22%	0,30	0,27	0,14	0,15	0,21	0,24	0,54
Dimoxystrobine	0	0%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fenpropidine	37	41%	0,19	0,25	0,01	0,03	0,07	0,26	0,50
Fenpropimorphe	9	10%	0,05	0,06	0,008	0,012	0,020	0,075	0,132
Métamitron	43	48%	0,69	0,53	0,21	0,34	0,60	0,84	1,24
Métolachlore-S	25	29%	0,20	0,28	0,01	0,02	0,10	0,30	0,44
Phenmediphane	2	2%	0,01	0,01	0,005	0,008	0,014	0,020	0,023
Pralléthrine	15	17%	2,59	1,98	0,34	0,65	2,91	4,15	5,19
Prosulfocarb	37	41%	0,61	0,47	0,15	0,29	0,46	0,90	1,23
Trifluoxystrobine	45	50%	0,93	1,30	0,03	0,16	0,26	1,74	2,57
Moyenne	20,25	24%	0,63	0,56	0,11	0,19	0,44	0,83	1,33
Ecart-type	15,30	0,16	0,71	0,57	0,12	0,23	0,72	1,05	1,41

I. CAS DES POUSSIÈRES

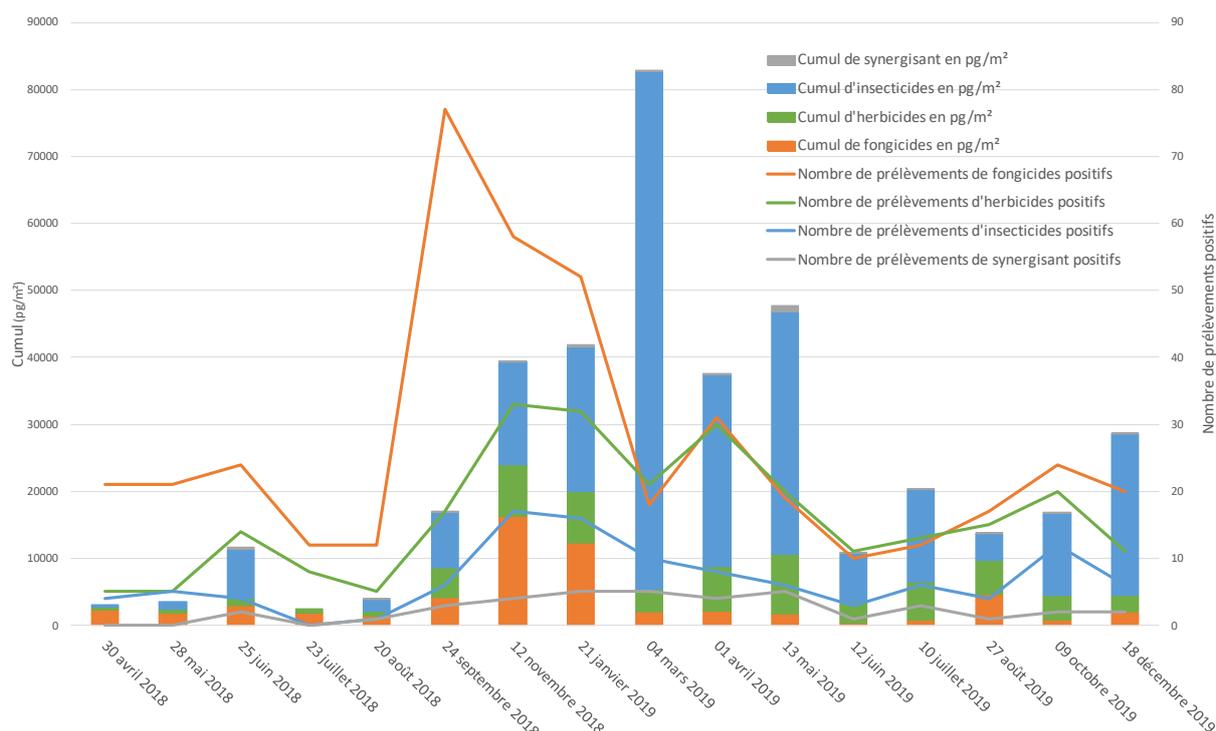


Figure 9 : Concentrations en pg/m^2 de la somme des herbicides, insecticides et fongicides détectés dans tous les échantillons de poussières (9 logements) entre avril 2018 et décembre 2019.

Dans la figure 9, les trois grandes catégories de pesticides, à savoir les herbicides, les insecticides et les fongicides ont été séparées afin de tenter d'identifier quel type de famille de molécules agit de manière significative sur la temporalité des niveaux de concentrations. On observe un maximum de concentrations en mars 2019 ainsi que des concentrations non négligeables entre les mois de septembre et décembre 2018 et les mois d'avril et mai 2019. Ces augmentations suivent les périodes normales d'application des pesticides en agriculture que ce soit pour les traitements en hiver que pour les traitements de printemps et d'été. Il semble donc que les poussières de maison soient influencées par l'activité agricole et en particulier par la pulvérisation des pesticides. Ce type d'observation était attendu car il correspond bien au cycle classique de variabilité des niveaux de contaminations de l'air par les pesticides.

On constate que ce sont les insecticides qui sont majoritaires, en particulier au niveau des pics de concentrations observés. Cette tendance, on le verra dans ce qui suit, n'est pas vrai pour tous les types d'échantillons. Etant donné que les molécules d'insecticides majoritairement détectées sont l'alléthrine, la praléthrine et la cyphénothrine, molécules utilisées comme biocides, on peut supposer que ces fortes teneurs pourraient provenir de l'utilisation domestique de lutte contre les insectes.

La figure 10 montre la somme des concentrations en herbicides et fongicides dans tous les échantillons de poussières prélevés durant l'ensemble de la période d'échantillonnage. Le fait de retirer les insecticides ne change pas la temporalité c'est-à-dire que les maxima restent localisés entre les mois de septembre 2018 et mai 2019.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Il est cependant intéressant de noter que les fongicides sont majoritaires entre septembre et mars et qu'ensuite ce sont les herbicides qui semblent devenir prépondérants. Ceci peut être mis en relation avec les fréquences de détection qui montrent que le prosulfocarbe et le diflufenicanil sont détectés de manière importante dans les échantillons de poussière et que ces herbicides sont plutôt utilisés dans les traitements d'automne et d'hiver sur les grandes cultures.

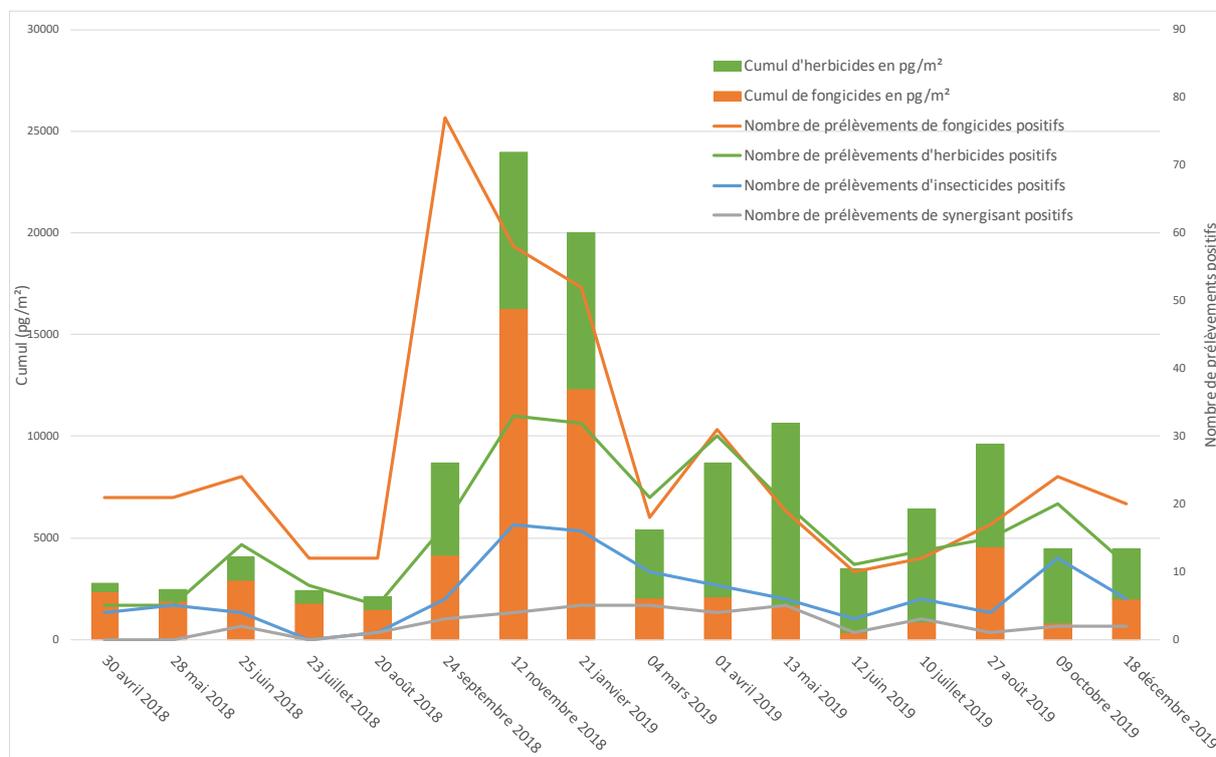


Figure 10 : Concentrations en pg/m^2 de la somme des herbicides et fongicides détectés dans tous les échantillons de poussières (9 logements) entre avril 2018 et décembre 2019.

Les figures 11 et 12 présentent les concentrations en cymoxanil et zoxamide dans les échantillons de poussières des 9 logements par date de prélèvement. Pour ces deux composés, nous avons pu obtenir d'un viticulteur travaillant sur des parcelles de la zone d'étude les dates d'application. Ces dates sont également reportées sur les graphiques des figures 11 et 12.

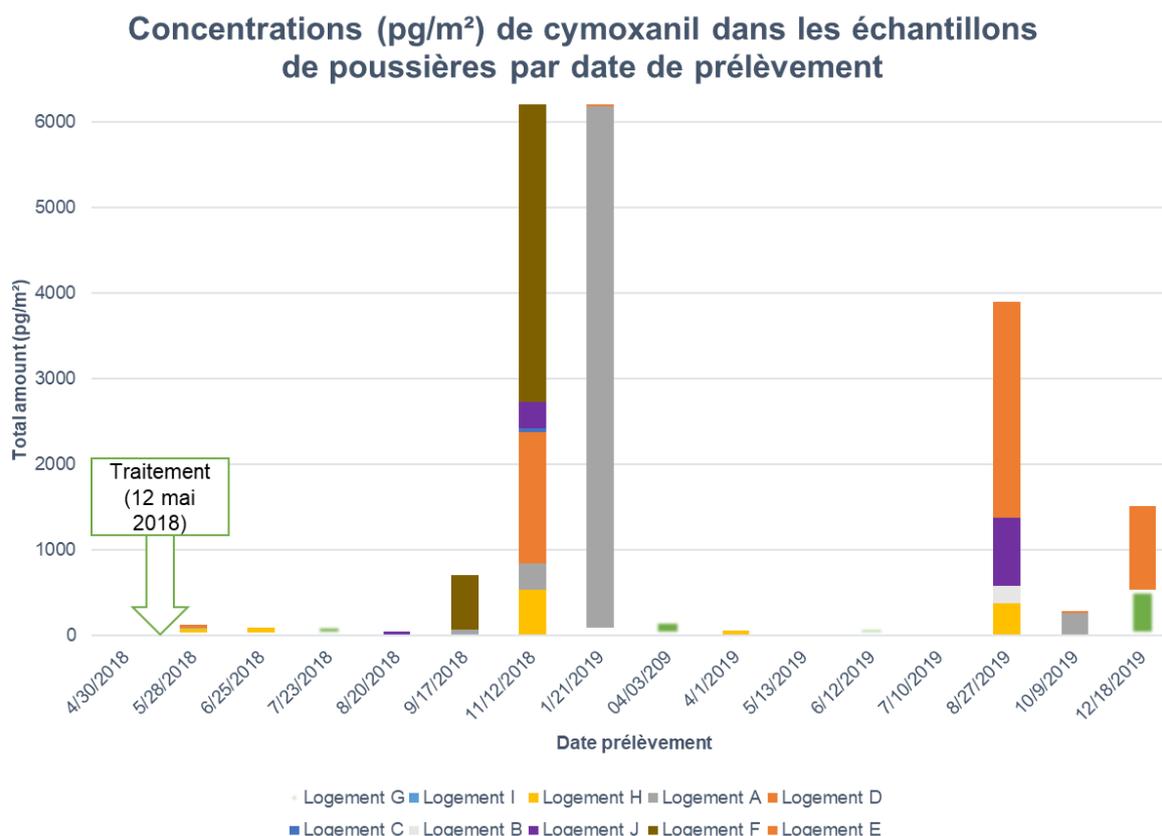


Figure 11 : Concentrations en pg/m² de cymoxanil détectés les échantillons de poussières des 9 logements entre avril 2018 et décembre 2019.

Pour le cymoxanil (figure 11), on observe une augmentation de détections dans les poussières après application (traitement du 12 mai 2018) mais le pic de concentration est observé en novembre 2018 et janvier 2019, comme observé sur les figures 9 et 10, avec des concentrations particulièrement élevées dans les logements D, F et B (figure 1). Un second pic est observé en août 2019 avec toujours un maximum de concentration dans le logement D en août mais également en décembre 2019 (figure 1). Ici, on n’observe pas de lien direct entre le traitement des parcelles en mai 2018 et les pics de contaminations. Les hypothèses d’une autre source de contamination ou d’autres traitements de parcelles dont nous n’avons pas obtenu d’information sur les traitements peuvent être formulées.

Pour la zoxamide (figure 12), on observe deux augmentations graduelles de présence dans les poussières après les traitements du 12 mai et 8 juin 2018 puis une absence de détection entre septembre 2018 et juin 2019. Comme avec le cymoxanil (figure 11), les logements concernés par les maximums de concentration sont les logements D, F et B (figure 1). Une nouvelle augmentation de concentration est observée après traitement du 2 juillet 2019 dans les logements G, D et F (figure 1).

Contrairement au cas du cymoxanil, les augmentations de détection de la zoxamide dans les poussières semblent être directement liées aux applications directes sur les parcelles alentours des logements avec notamment un phénomène d’accumulation dans les poussières de certains logements.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

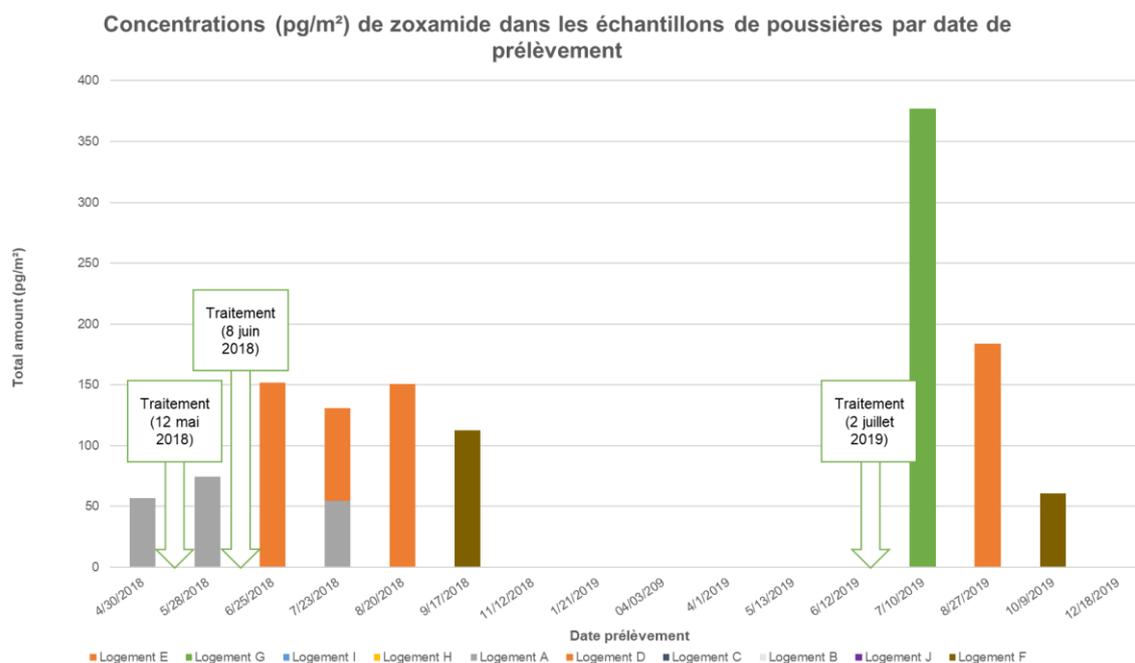


Figure 12 : Concentrations en pg/m² de zoxamide détectés dans les échantillons de poussières des 9 logements entre avril 2018 et décembre 2019.

Avant de s'intéresser aux résultats obtenus avec les échantillons passifs que ce soit en air intérieur ou en air extérieur, il a fallu déterminer les débits d'échantillonnage relatifs à ces capteurs afin de proposer des résultats en ng/m³.

Les résultats des calculs des débits d'échantillonnage sont présentés dans le tableau V.

Tableau V. Détermination des débits d'échantillonnage (SR en m³/j) pour les trois familles de pesticides étudiés.

Famille	Delta ms ext (ng)	Cair actif moyen	Delta t (jours)	SR (m3/j)
Fongicide	232,95	2,52	14	6,60
Herbicide	161,13	1,61	14	7,15
Insecticide	65,05	0,76	14	6,11
Moyenne	153,04	1,63	14	6,62
Ecart-type	68,78	0,72	0	0,42

Le calcul des débits d'échantillonnage a été réalisé en suivant la formule suivante (Persoon and Hornbuckle, 2009) :

$$SR = \frac{\Delta m_S}{C_{air} \times \Delta t} \quad \text{Eq : 1}$$

avec :

SR : Débit d'échantillonnage passif (m³.j⁻¹ ou m³.h⁻¹)

Δm_S : Masse de composé accumulé dans le capteur passif (ng)

C_{air} : Concentration du composé dans l'air (ng m⁻³) mesuré par échantillonnage actif

Δt : Durée d'échantillonnage (j ou h)

Dans les tableaux VI et VII sont regroupés les différents débits d'échantillonnage qui ont pu être calculés grâce à la campagne de terrain réalisée dans une autre étude sur les capteurs passifs en parallèle avec le projet TRANSCOPEST. Cette étude avait entre autres pour but de déterminer les débits d'échantillonnage de capteurs passifs d'air ambiant à base de carbure de silicium. Pour ce faire un préleveur bas volume a été installé à côté d'un capteur passif en zone urbaine (sans exposition directe à des flux de pesticides). Ces débits ont été calculés à l'aide des concentrations obtenues avec les échantillonneurs actifs bas-volume en sommant les concentrations mesurées sur les filtres et sur la mousse. Cette méthode est conforme à l'étude de Meylmuk et al. (2001) dont l'analyse a été faite dans le bulletin RSEIN n°34. En effet, les conclusions de cette étude sont très intéressantes car elle propose une méthode pour appréhender de manière fiable et simple les débits d'échantillonnage nécessaire à la détermination des concentrations dans l'air suite à un échantillonnage par capteur passif. En plus, des expérimentations faites sur une large gamme de composés différents (HAPS, PCB, PBDE, ...), elle compare et discute également les méthodes disponibles pour déterminer ces débits d'échantillonnage. De la littérature et des résultats expérimentaux obtenus, les auteurs proposent une technique basée sur **l'échantillonnage simultané des phases gazeuse et particulaire de l'air à l'aide d'échantillonneurs bas-volume**. Ils conseillent également de tenir compte de la phase particulaire car les échantillonneurs passifs, tout du moins ceux étudiés ; les PUF-PAS, échantillonnent également la phase particulaire. **La méthodologie qu'ils proposent permet de poser une bonne base de travail pour la calibration d'autres modèles de capteurs passifs**. En effet, de nombreux paramètres pouvant influencer les débits d'échantillonnage sont considérés et testés ce qui rend leur proposition tout à fait transposable à d'autres situations.

Ainsi, il a été décidé dans ce projet de ne pas faire de comparaison avec les échantillonneurs actifs grand volume comme cela avait été évoqué dans la proposition de recherche.

Tableau VI. Détermination des débits d'échantillonnage des pesticides détectés dans les échantillonneurs passifs (analyse par GC/MSMS). ***Données provenant de l'étude ADEPESTAMMO.***

Débit échantillonnage (m ³ /jour)	3 juillet - 17 juillet 2018	9 oct - 23 oct 2019	20 nov - 4 déc 2019	19 février - 5 mars 2020	Moyenne
Clofentezine	-	5,345	7,395	8,806	7,182
Diphénylamine	8,854	-	9,009	-	8,932
Chlorpropham	-	-	-	3,216	3,216
Propyzamid	8,259	4,464	8,182	7,215	7,030
Lindane	-	-	-	4,526	4,526
Pyrimethanil	-	3,749	-	-	3,749
Benoxacore	-	-	4,473	-	4,473
Spiroxamine	-	-	6,151	-	6,151
Dimethanamid-P	8,229	7,410	7,802	-	7,814
Dimethachlore	4,406	-	-	-	4,406
Acétochlore	7,520	5,339	7,562	-	6,807

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

2,4-MCPA*		-	3,776	5,093	4,435
Alachlore	11,552	5,007	-	6,357	7,639
Fenpropidine	7,121	-	6,057	9,038	7,406
Ethofumesate	-	3,000	-	6,370	4,685
Malathion	10,681	4,331	5,754	5,074	6,460
Metolachlore-S	6,245	5,000	-	-	5,623
Chlorpyrifos	-	-	-	7,443	7,443
Cyprodinil	-	4,583	-	-	4,583
Pendimethalin	-	8,283	9,221	3,230	6,911
Metazachlore	-	-	-	6,832	6,832
Penconazol	-	5,519	6,604	9,384	7,169
Zoxamide	6,170	9,885	-		8,028
Oxadiazone	9,067	-	4,625	8,163	7,285
Fludioxynil	-	4,155	5,512	-	4,834
Krezoxym-methyl	5,929	-	-	-	5,929
Buprofezine	-	-	7,061	-	7,061
Bupirimate	-	6,965	7,962	-	7,464
Cyproconazole	-		8,175	-	8,175
Trifloxystrobine	-	7,200	-	5,562	6,381
Bromoxynil octanoate	-	-	3,183	6,956	5,069
Quinoxifen	-	8,946	-	-	8,946
Diclofop-methyl	-	9,995	-	7,550	8,773
Diflufenicanil	-	-	3,767	8,101	5,934
Bifenthrin	3,193	3,873	0,510	6,984	3,640
Tebufenpyrad	-	5,570	7,546	-	6,558
Lambda cyhalothrine	-	1,586	-	5,646	3,616
Fenarimol	3,307	5,118	-	11,905	6,777
Cypermethrine	-	1,000	-	-	1,000
Indoxacarb	3,401	9,573	4,322	10,333	6,907
MOYENNE					6,33

(- : non détecté)

Effectivement, les débits peuvent varier d'une molécule à l'autre mais également entre molécules de la même famille chimique. On remarque également une certaine hétérogénéité des résultats sur les pas de temps de 15 jours qui ont été choisis qui peuvent s'expliquer à la fois par les conditions météo mais aussi par les incertitudes liées à l'échantillonnage passif proprement dit. On voit en particulier que pour une molécule donnée, les débits déterminés peuvent varier en fonction de la période d'exposition. Néanmoins, on peut voir que pour des conditions différentes de lieu, de structure du capteur et de distance, on retrouve les mêmes valeurs que celles obtenues dans le cadre du projet TRANSPOEST.

Ces débits sont également du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec des mousses PUFs ($5,9 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$) par Hayward et al. (2010) et légèrement plus élevés que ceux déterminés avec de la résine XAD-2 ($5,1 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$) par Liaud et al. (2017). Ces données concernent essentiellement des pesticides organochlorés, molécules bien plus lipophiles et volatiles que celles qui ont été recherchées dans cette étude. La

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

comparaison est donc difficile mais il semble que les débits d'échantillonnage obtenus avec les 450°C-N-C-SiC soient plus grands puisqu'ils varient entre 1 et 9 m³ j⁻¹. Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence ; la structure de la mousse SiC plus efficace pour l'échantillonnage des particules et sa porosité plus propice à une meilleure adsorption des molécules.

Tableau VII. Détermination des débits d'échantillonnage des pesticides détectés dans les échantillonneurs passifs (analyse par LC/MSMS). *Données provenant de l'étude ADEPESTAMMO.*

Débit d'échantillonnage (m ³ /jour)	19 juin - 3 juillet 2018	3 juillet - 17 juillet 2019	9 oct - 23 oct 2019	20 nov - 4 déc 2019	19 février - 5 mars 2020	Moyenne (m ³ /j)
Carbendazim	11,901			5,474	2,825	6,73
Chloridazone	7,305	4,448	11,794	6,304	19,829	9,94
Terbutryn	6,304	4,580	4,216	4,346	2,720	4,43
Spinosade A	-	5,087	5,991	-	-	5,54
Chlortoluron	-	-	3,582	-	-	3,58
Spinosade D	-	-	-	-	1,088	1,09
Metalaxyl-M	6,643	-	1,376	9,424	9,828	6,82
Isoproturon	-	-	4,912	-	-	4,91
Diuron	10,377	8,992	-	-	3,925	7,76
Dimethenamid-p	4,870	5,660	-	-	6,350	5,63
Epoxyconazole	3,788	1,244	-	-	24,511	9,85
Triflurosulfuron methyl	2,129	1,318	-	-	2,061	1,84
Penconazole	0,782	5,394	2,245	11,803	9,060	5,86
Diflubenzuron	6,233	8,997	-	2,556	-	5,93
Tebuconazole	5,651	-	-	-	-	5,65
Diflufenican	6,339	6,727	17,094	2,556	10,583	8,66
Lufenuron	7,089	5,074	3,121	-	4,233	4,88
Flufenoxuron	11,685	6,602	4,176	-	-	7,49
Pendimethalin	6,235	19,723	1,525	1,625	10,037	7,83
MOYENNE						6,02

(- : non détecté)

Comme pour les molécules du tableau VI, les débits peuvent varier d'une molécule à l'autre mais également entre molécules de la même famille chimique.

Le débit moyen a ensuite été utilisé pour calculer les concentrations en ng/m³ des échantillons passifs intérieur et extérieur. Il est à noter que les débits obtenus concernent l'air extérieur. N'ayant pas de valeurs de prélèvement actif en intérieur, ces débits ont été considérés comme identiques car même si les valeurs des capteurs passifs sont plus élevées en intérieur qu'en extérieur, on aurait également les mêmes tendances pour les prélèvements actifs en intérieur.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Nous avons choisi le capteur passif situé G pour le calcul des débits d'échantillonnage par rapport au préleveur actif Mairie. Le site G est le plus proche du capteur actif mairie est à sensiblement la même configuration. En comparaison, le site du logement « blanc » est quant à lui beaucoup plus éloigné et la topographie du terrain est totalement différente. Cela dit, la remarque est pertinente car dans l'absolu, on doit plutôt placer les capteurs à proximité directe. Ceci n'a pas pu être fait pour des raisons logistiques et pratiques car cela aurait encore augmenté le nombre d'échantillons déjà très élevé dans cette étude. De plus, les débits d'échantillonnage trouvés sont tout à fait cohérents avec ceux déterminés dans l'étude parallèle (voir plus haut) où les capteurs étaient à proximité directe. Ce résultat nous a confortés dans le bien fondé de notre décision de départ.

Des études complémentaires seraient bienvenues pour conforter ces résultats à la fois sur le terrain et en laboratoire par l'utilisation d'une chambre de calibration.

II. CAS DES ECHANTILLONS D'AIR PASSIFS INTERIEUR

Comme il aurait été très difficile d'imposer aux volontaires des prélèvements actifs sur de longues périodes dans leurs logements, les débits d'échantillonnage utilisés sont ceux déterminés dans l'air ambiant. Néanmoins, les masses de pesticides retrouvées dans les capteurs sont plus élevées que celles en milieu ambiant et on peut logiquement supposer que ce soit aussi le cas pour les concentrations obtenues avec les préleveurs actifs. On peut donc émettre l'hypothèse que les débits d'échantillonnage soient sensiblement du même ordre de grandeur en air intérieur qu'en air ambiant. La littérature sur les débits d'échantillonnage en air intérieur est peu fournie. Néanmoins, des valeurs sensiblement du même ordre de grandeur mais plus faible que pour l'air ambiant ont été rapportées pour des HAPs par exemple. Ainsi, Bohlin et al. (2008) ont estimé le débit d'échantillonnage de HAPs dans l'air ambiant à $3,5 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ et à $2,5 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ pour l'air intérieur. Ceci amène à une différence de 28 %. Or tenant compte que nos débits calculés ont une incertitude de 6.34% (écart-type de 0.42 pour une moyenne de $6.62 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$)

Il faudrait entreprendre des campagnes spécifiques pour déterminer ces débits d'échantillonnage en air intérieur. Compte tenu de l'incertitude et des concentrations observées, utiliser les débits mesurés en air ambiant donne une estimation des concentrations non aberrantes en air intérieur.

La figure 13 montre, comme pour les poussières, le cumul des concentrations en herbicides, insecticides et fongicides pour les 9 logements entre les mois d'avril 2018 et décembre 2019.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

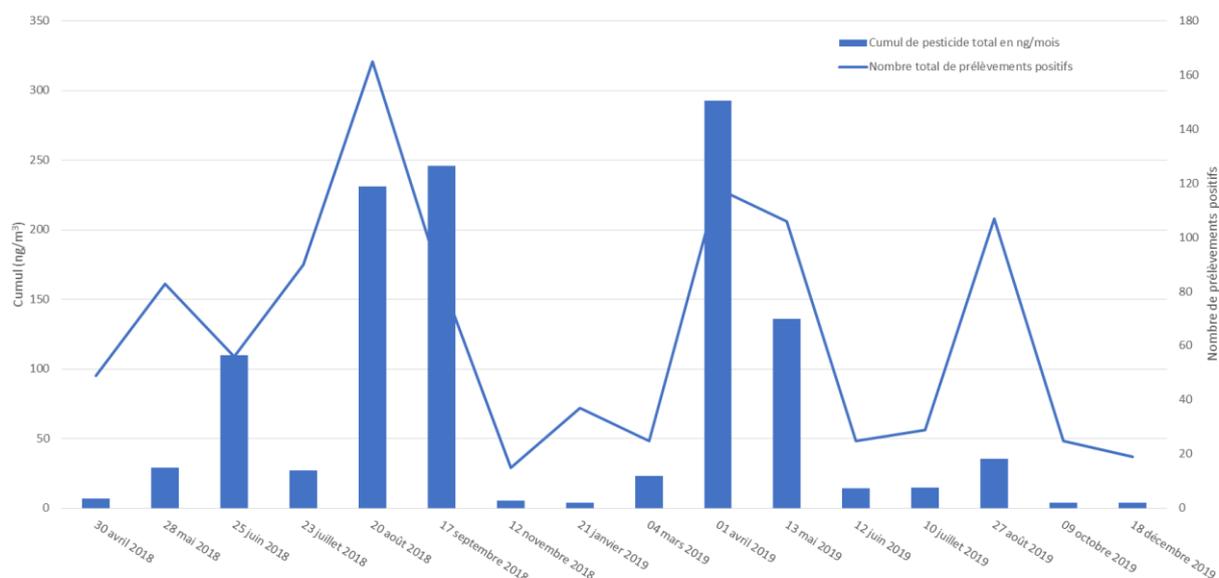


Figure 13 : Concentrations en ng/m^3 de la somme totale des pesticides détectés dans tous les échantillons passifs d'air intérieur (9 logements) entre avril 2018 et décembre 2019. **Concentrations calculées à partir d'un débit d'échantillonnage à confirmer en air intérieur spécifiquement.**

On observe une certaine cohérence entre la temporalité observée dans l'air intérieur et celle observée dans les poussières (figure 9), c'est-à-dire une augmentation à l'automne et au printemps par rapport à l'hiver et à l'été.

Néanmoins, il peut être observé un décalage au niveau des pics de concentrations. En effet, si les pics des mois d'avril et mai se retrouvent dans les deux matrices, ceux de l'automne sont observés (août-septembre) plutôt dans l'air que dans les poussières (novembre-janvier). Il est difficile avec les données acquises durant cette étude d'expliquer cette différence, cependant on peut émettre l'hypothèse, qu'un transfert de particules chargées en pesticides de l'extérieur vers l'intérieur s'est produit entraînant un dépôt dans les logements. De plus, il est à noter que l'échantillonnage passif est très efficace pour collecter la phase gazeuse mais moins performant pour collecter la phase particulaire. Ainsi, les résultats dans les capteurs passifs peuvent illustrer un transfert direct lors des applications via la phase gazeuse diminuant rapidement, contrairement aux poussières (matrice cumulative) qui vont englober les périodes d'application et les périodes de post-application. Il semble toutefois que la persistance des pesticides soit plus importante dans la phase déposée que dans la phase gazeuse.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

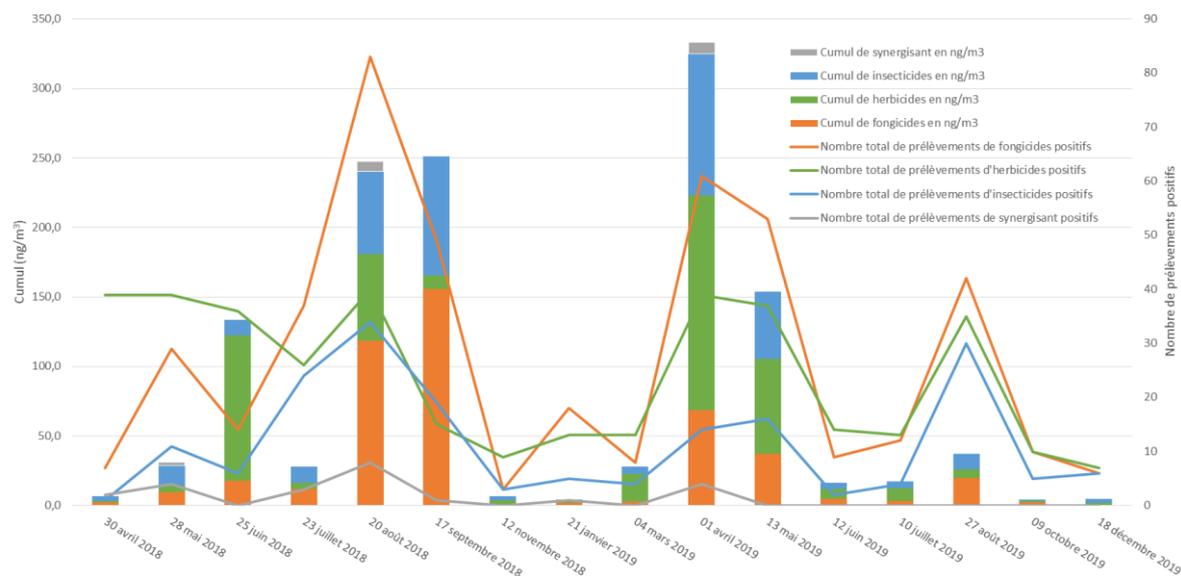


Figure 14 : Concentrations en ng/m³ de la somme des herbicides, insecticides et fongicides détectés dans tous les échantillons passifs d'air intérieur (9 logements) entre avril 2018 et décembre 2019. **Concentrations calculées à partir d'un débit d'échantillonnage à confirmer en air intérieur spécifiquement.**

Dans la figure 14 qui différencie les familles de pesticides, on peut remarquer que par rapport aux poussières, les insecticides sont largement moins représentés que dans les échantillons d'air intérieur. Les fongicides semblent prépondérants en automne tandis que les herbicides le sont au printemps. Ceci peut être corrélé avec les pratiques culturales qui utilisent des herbicides en plus grande quantité sur les grandes cultures au printemps.

Cette observation tend à montrer que la vigne, bien qu'à proximité directe des logements, ne paraît pas être la seule source de contamination par les pesticides. D'autres sources potentiellement importantes, comme celles de champs de grandes cultures (betteraves, maïs), mériteraient d'être investiguées.

Les figures 15 et 16 présentent les concentrations en cymoxanil et zoxamide dans les échantillons passifs d'air intérieur des 9 logements entre avril 2018 et décembre 2019.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

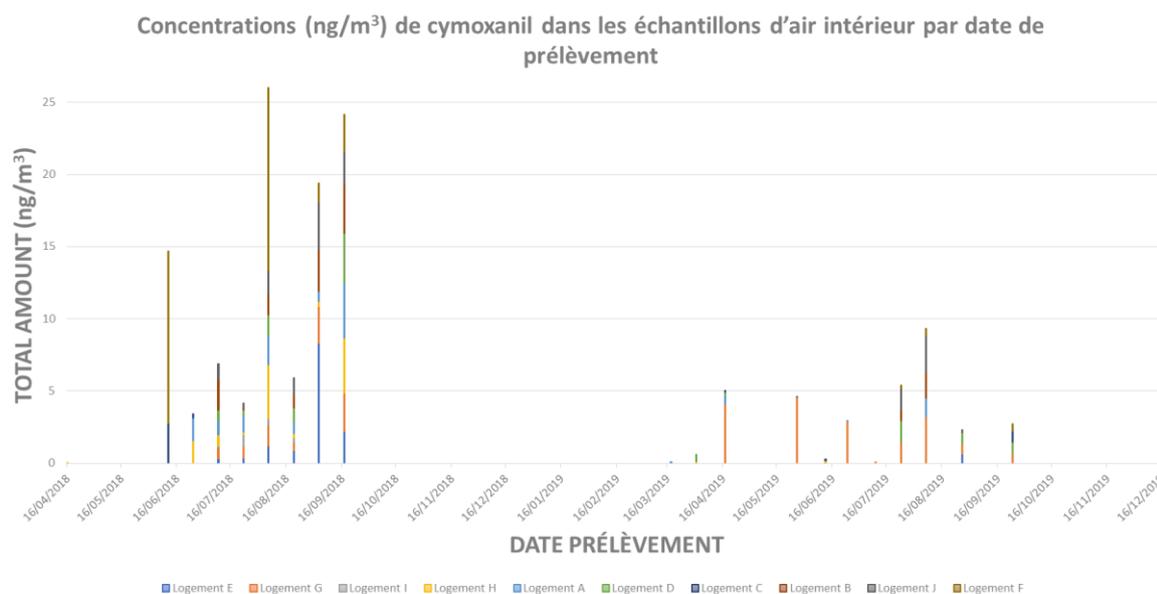


Figure 15 : Concentrations en ng/m³ de cymoxanil dans les échantillons passifs d'air intérieur des 9 logements entre avril 2018 et décembre 2019. **Concentrations calculées à partir d'un débit d'échantillonnage à confirmer en air intérieur spécifiquement.**

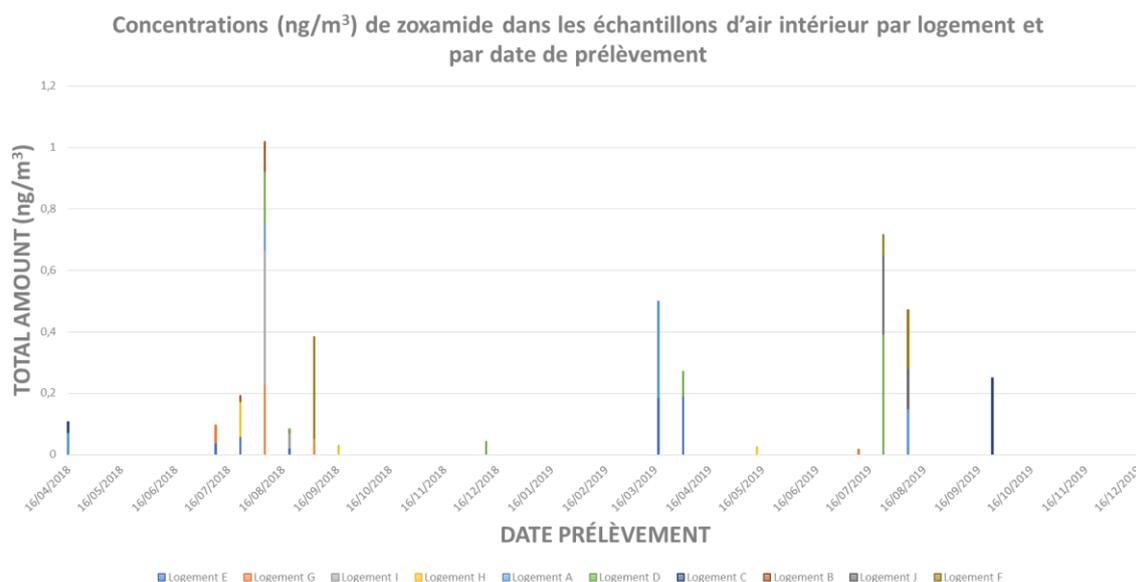


Figure 16 : Concentrations en ng/m³ de zoxamide dans les échantillons passifs d'air intérieur des 9 logements entre avril 2018 et décembre 2019. **Concentrations calculées à partir d'un débit d'échantillonnage à confirmer en air intérieur spécifiquement.**

Dans le cas du cymoxanil (figure 15), on observe des pics de contaminations dans l'air intérieur après les traitements du 12 mai 2018 avec une persistance jusqu'en septembre 2018. Le cymoxanil n'est ensuite plus détecté jusqu'en avril 2019 avec toujours une persistance dans les échantillons jusqu'en septembre 2019.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Concernant la zoxamide (figure 16), on observe également une augmentation des détections dans les échantillons d'air intérieur après les traitements de mai et juin 2018 avec une persistance jusqu'en septembre 2018 puis peu de détection jusqu'en mars 2019 puis à nouveau après le traitement du 2 juillet 2019. Ces détections semblent être en corrélation avec le phénomène observé dans les échantillons de poussières.

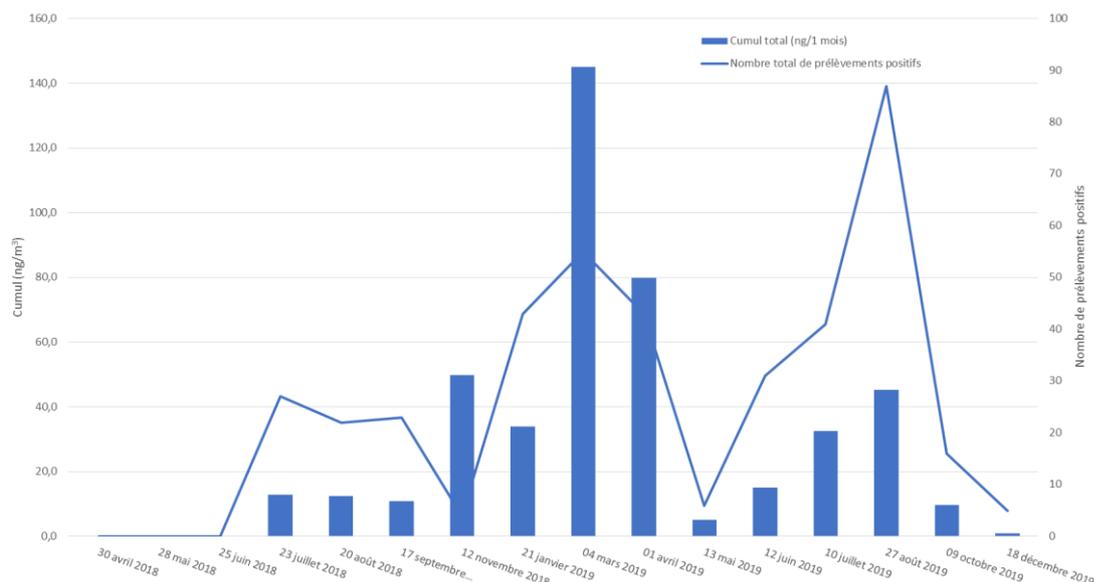


Figure 17 : Concentrations en ng/m^3 de la somme totale des pesticides détectés dans tous les échantillons passifs d'air extérieur (4 logements A, C, E et G) entre juin 2018 et décembre 2019. **Concentrations calculées à partir d'un débit d'échantillonnage à confirmer.**

Dans la figure 17 sont représentés la temporalité de l'ensemble des molécules détectées dans 4 logements où des capteurs passifs ont été installés à l'extérieur du logement. On observe globalement la même tendance que pour les poussières et les capteurs passifs déposés à l'intérieur où une augmentation des détections de pesticides a été observée entre septembre et janvier 2018 et entre mars et avril 2019. Les concentrations mesurées dans l'air extérieur sont néanmoins plus faibles que celles mesurées dans l'air intérieur. La différence entre l'air extérieur et intérieur, pour les périodes allant de novembre à janvier, peut-être expliquée par les températures plus basses en fin d'automne et d'hiver en Alsace, qui tendent à chauffer les logements et à moins ventiler les locaux. De plus, l'environnement intérieur est par définition confiné et donc plus propice à l'accumulation des pollutions provenant de l'extérieur. L'hypothèse d'une stabilité accrue des polluants à l'intérieur peut également être soulevée. L'aération des logements en période estivale lors des épisodes de présence des pesticides à l'extérieur peut également jouer un rôle. Ces facteurs peuvent être en faveur d'une diminution des polluants de l'air intérieur par évaporation et par une diminution des transferts de l'extérieur vers l'intérieur. Ceci reste là encore une hypothèse que les données actuelles ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer.

La figure 18 détaille les différentes familles de pesticides détectés dans l'air extérieur au niveau des 4 logements (A, C, E et G, figure 1). On observe sur cette figure que le pic de détection, est pour la période comprise entre mars et avril,

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

identique à ceux observé dans l'air intérieur et dans les poussières. On constate également que cette période est dominée par les fongicides et les herbicides. En revanche elle ne correspond pas du tout aux périodes de traitements sur la vigne classique, qui démarrent généralement plutôt en mai pour se terminer en juillet. Les applications sur grandes cultures, cependant correspondent bien à cette période montrant donc que les riverains soient plutôt sous l'influence de pesticides provenant des grandes cultures que de pesticides provenant du traitement de la vigne, même si ces 4 logements sont situés à quelques mètres de rangées de vigne.

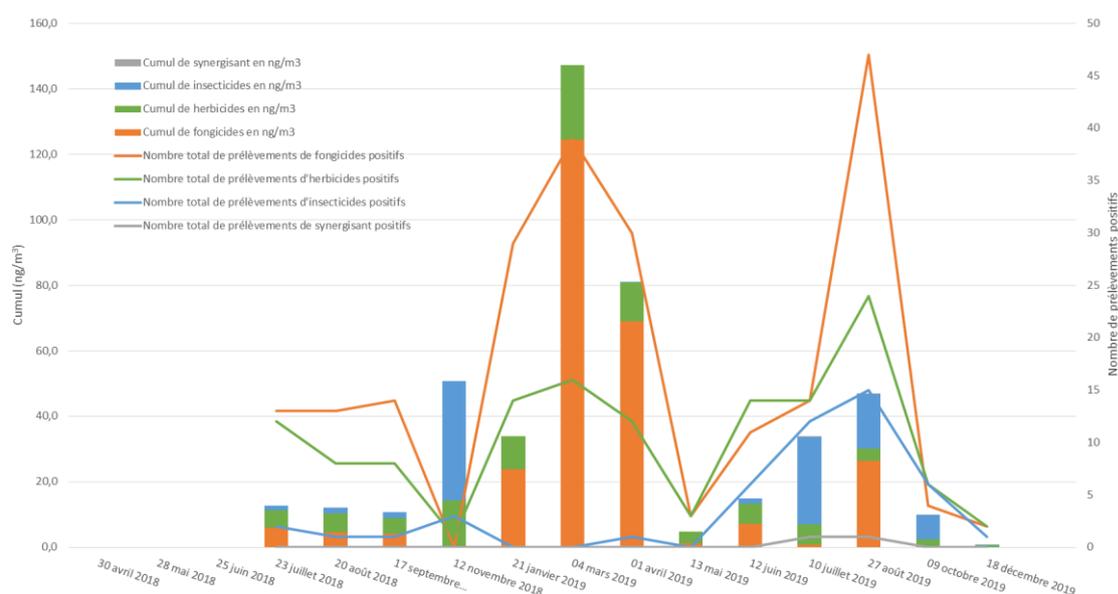


Figure 18 : Concentrations en ng/m³ de la somme totale des herbicides, insecticides et fongicides détectés dans tous les échantillons passifs d'air extérieur (4 logements A, C, E et G) entre juin 2018 et décembre 2019. **Concentrations calculées à partir d'un débit d'échantillonnage à confirmer.**

III. CAS DES 4 LOGEMENTS A, E, G ET J

Les figures 19 à 21 détaillent les concentrations mesurées dans les poussières, l'air intérieur et l'air extérieur pour 3 logements situés à proximité directe des cultures (A, E et G) et pour le logement « blanc » (J). Ces logements ont été choisis spécifiquement par leurs expositions directes aux cultures de vigne et grandes cultures et par le fait qu'ils soient ceux ayant le plus grand nombre d'échantillons collectés.

On peut constater dans un premier temps que la tendance générale observée pour l'ensemble des logements est respectée et que le logement J, situé, relativement éloigné des cultures est le moins contaminé que ce soit pour les poussières ou pour l'air intérieur.

On peut aussi établir que le logement G, à proximité directe des grandes cultures et des vignes semble être le plus contaminé, entre septembre et mars, en comparaison avec les logements A et E dans les échantillons de poussières (figure 19). Cette observation va dans le sens de l'hypothèse faite précédemment qui tend à montrer que les traitements sur les grandes cultures semblent être un facteur non négligeable dans l'exposition des riverains aux pesticides. On peut voir ensuite que

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

la contamination est plus faible en termes de concentrations et qu'elle est à quelques exceptions près assez identiques pour les trois logements exposés.

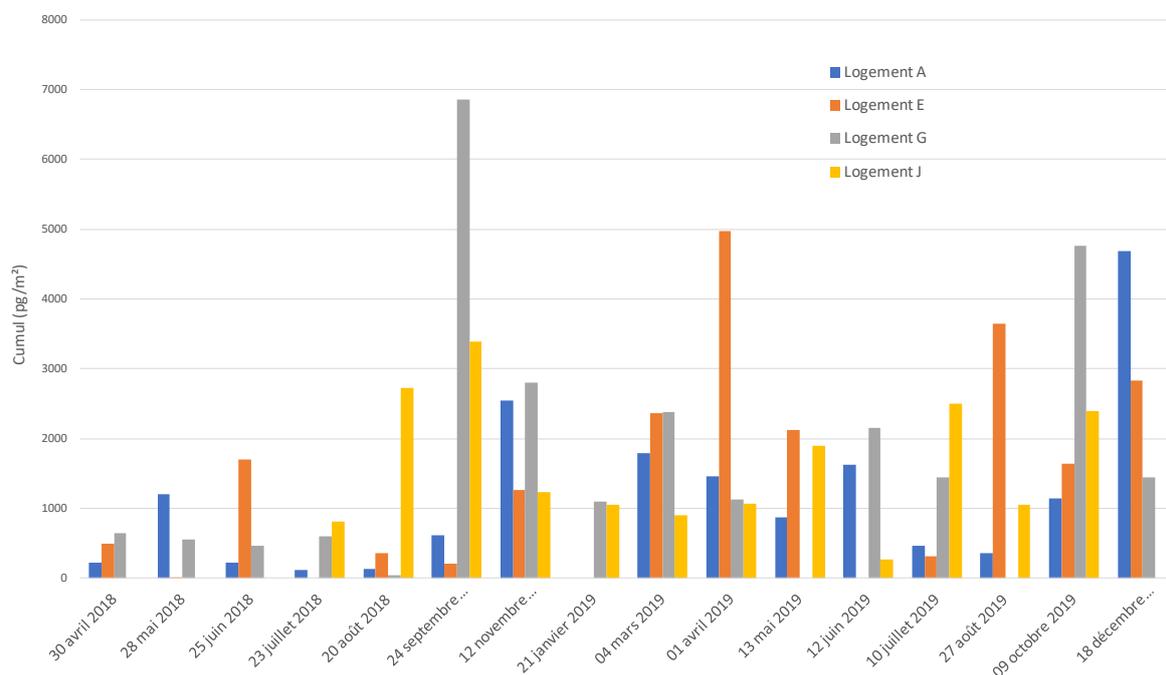


Figure 19 : Concentrations en pg/m^2 de la somme des pesticides détectés dans tous les échantillons de poussières de 4 logements (A, E, G et J) entre avril 2018 et décembre 2019.

Dans la figure 19, la tendance observée figure 12 pour la somme des 9 logements est identique. Le comportement est différent à celui observé pour les poussières car les « pics » sont observés en août et septembre puis en mars et avril, avec après une baisse importante des concentrations. Entre novembre et février, c'est le logement G qui présente le plus de détections positives.

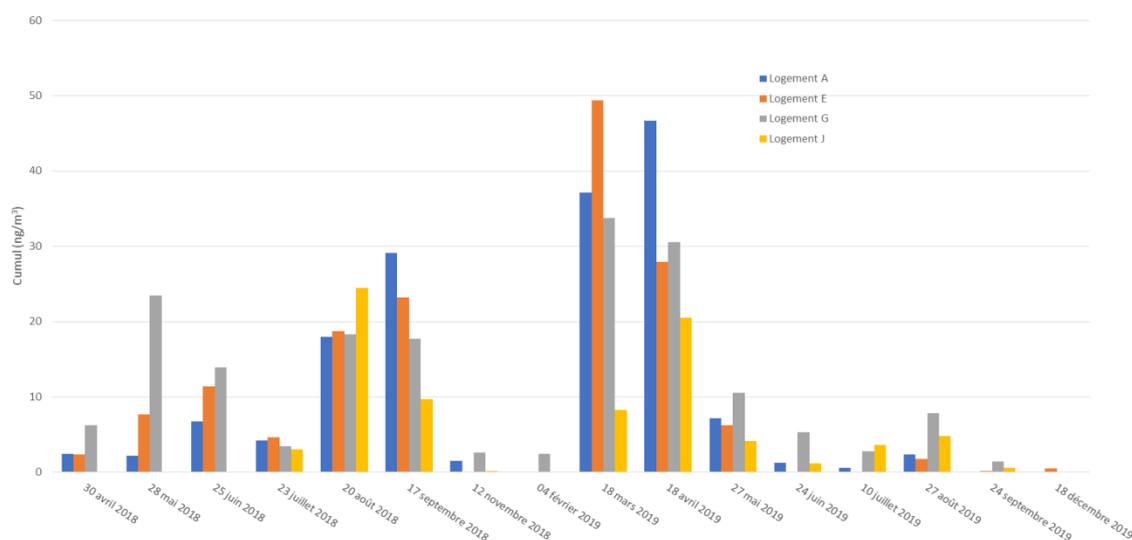


Figure 20 : Concentrations en ng/m^3 de la somme des pesticides détectés dans tous les échantillons passifs d'air intérieur pour les 4 logements (A, E, G et J) entre

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

avril 2018 et décembre 2019. Concentrations calculées à partir d'un débit d'échantillonnage à confirmer en air intérieur spécifiquement.

Cela semble confirmer que les traitements d'hiver en grande cultures pourraient jouer un rôle et que les très faibles concentrations détectées dans l'air pourraient être liée à la technique d'application sur le sol, moins propice à la dérive, que la technique utilisée en vigne sur le feuillage. On retrouve ensuite une forte élévation des concentrations entre les mois de mars et d'avril, période qui correspond plutôt aux traitements en grande culture. Les traitements sur la vigne commençant généralement fin avril-début mai. Là aussi, le logement J, qui est le blanc pour cette étude, est le moins concentré, ce qui tend à montrer que la proximité directe de cultures est à l'origine d'une augmentation des concentrations dans l'air et dans les poussières (figure 15).

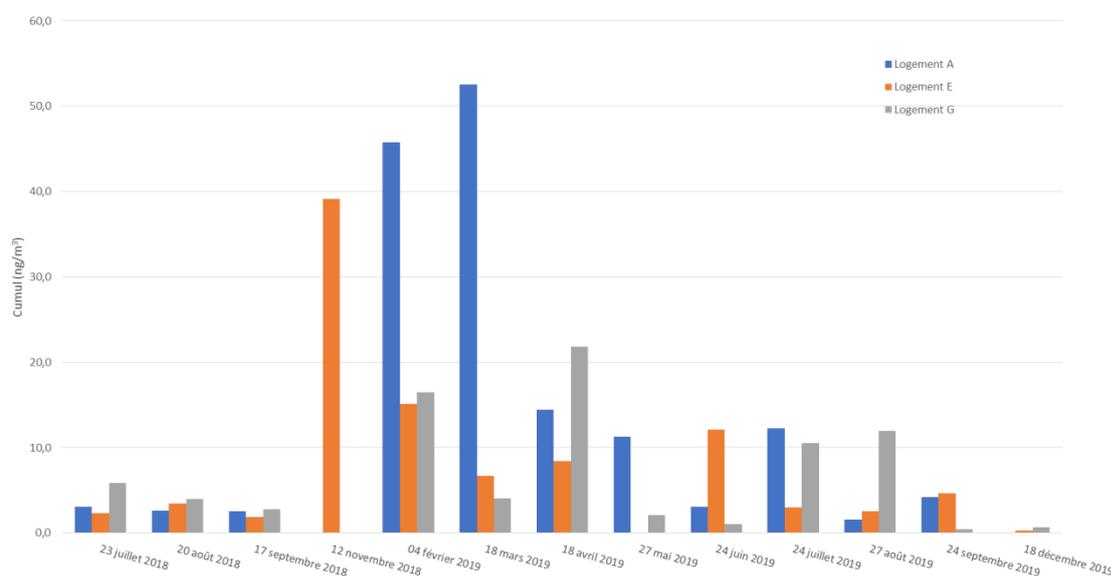


Figure 21 : Concentrations en ng/m^3 de la somme des pesticides détectés dans tous les échantillons passifs d'air extérieur pour les 3 logements (A, E et G) entre avril 2018 et décembre 2019. **Concentrations calculées à partir d'un débit d'échantillonnage à confirmer.**

Sur la figure 21 sont présentés les résultats des concentrations cumulées de pesticides détectées dans les capteurs passifs en air extérieur. Si la tendance observée jusqu'à là reste valable, l'interprétation de ce graphe reste plus délicate car il semblerait que ce soit l'air à proximité du logement A qui soit le plus contaminé. Il faudrait certainement corrélérer ces données avec des données climatiques ou topographiques pour tenter d'expliquer ce phénomène. Il est difficile, avec les données disponibles, actuellement, d'aller plus loin dans une interprétation.

IV. CAS DE L'AIR AMBIANT (PRELEVEURS ACTIFS)

Deux préleveurs actifs bas volume (PARTISOL) gérés par Atmo Grand-Est ont été installés, l'un au niveau de la marie d'Egersheim, l'autre au niveau de la vigne (voir figure 1 (EAAM = Echantillonneur d'air actif mairie et EAAV = échantillonneur d'air actif vigne). On voit sur la figure 1 que la rose des vents montre des directions

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

majoritaires de la vigne vers le village. On peut donc supposer que les pratiques de cultures sur la vigne peuvent influencer les concentrations en pesticides mesurées au niveau du village. Les résultats des analyses obtenues (mêmes molécules que celle recherchées dans les poussières et les capteurs) sont présentés dans les figures 22 et 23.

Sur la figure 22, on observe une prédominance marquée des fongicides suivie des herbicides et une détection très faible d'insecticides. Ceci correspond aux pratiques qui utilisent peu d'insecticides. Néanmoins, on n'observe pas une tendance très marquée d'augmentation des concentrations entre septembre et novembre et entre mars et mai, comme cela avait pu être observé dans les capteurs passifs et les poussières. On observe plutôt une contamination moyenne avec des concentrations légèrement plus élevées pendant les mois de janvier, février, avril et septembre. Une baisse peut également être observée entre août et septembre 2018. On est donc dans une situation, en termes de variabilité des concentrations comparable avec celles observées dans les capteurs passifs mais celle-ci est nettement moins marquée.

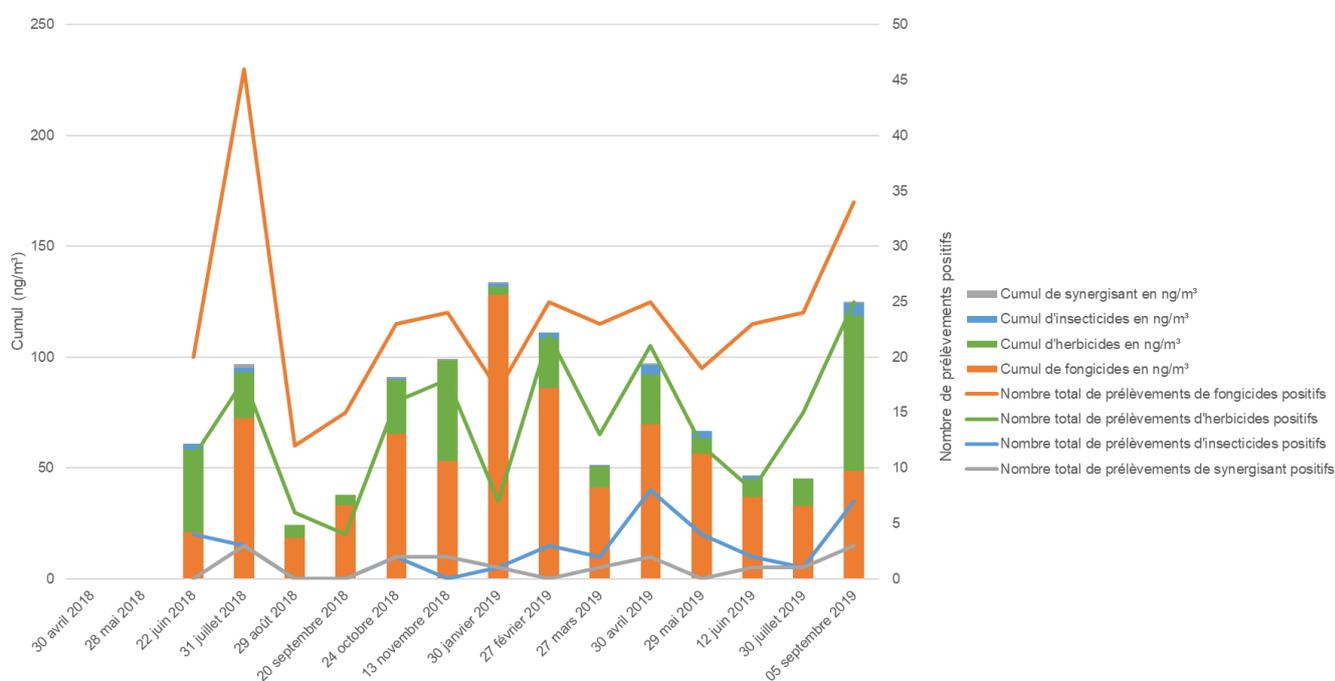


Figure 22 : Concentrations ((gaz+ particules) en ng/m^3) du cumul des pesticides analysés sur le site vigne entre juin 2018 et septembre 2019.

Dans la figure 23 qui regroupe les résultats observés sur le site de la mairie, on peut voir que les tendances observées sur le site de la vigne sont identiques avec toutefois des concentrations cumulées légèrement supérieures, ce qui pourrait être en faveur d'un transport à faible distance des sites de traitement vers le village. On observe également un léger décalage en termes de « pics » puisque les concentrations mesurées en janvier sont plus faibles sur le site de la mairie que sur celui de la vigne et inversement pour le mois de février. Ceci peut être dû à une variabilité analytique ou encore à un phénomène de transport lié à un processus de transfert sol/air au niveau des sites traités, voir un changement de direction des vents entre les mois de janvier et février. Cette différence est donc assez difficile à interpréter avec les données actuellement disponibles.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Ce qu'il faut retenir des mesures de l'air ambiant, c'est que la saisonnalité, bien que moins marquée, peut être visualisée et que les grandes cultures, avec les traitements d'hiver, sont à considérer au même titre que les traitements de printemps et sur les grandes cultures et sur le vignoble.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

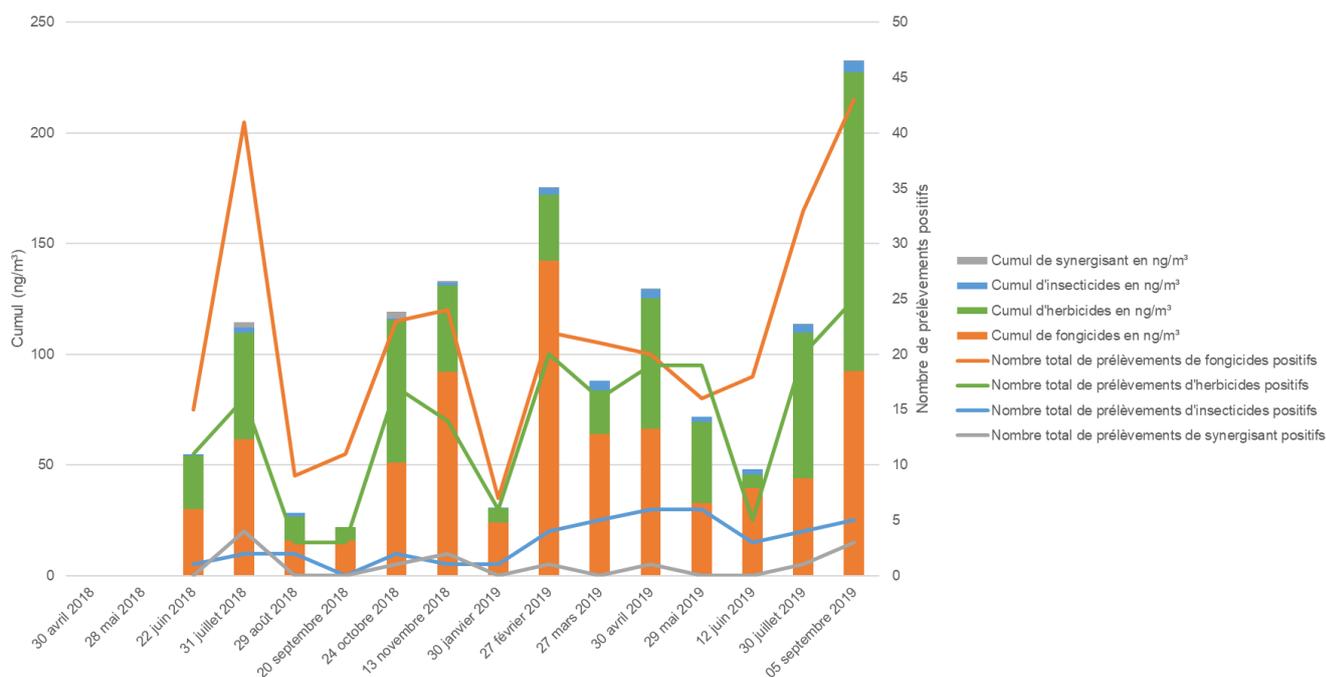


Figure 23 : Concentrations ((gaz+ particules) en ng/m^3) du cumul des pesticides analysés sur le site mairie entre juin 2018 et septembre 2019.

V. CAS DES CHEVEUX

Les cheveux sont aujourd'hui considérés comme un outil de biométrie simple à mettre en œuvre, non invasif et permettant d'évaluer un niveau d'exposition moyen sur une période de plusieurs mois.

Lorsqu'une personne est exposée à un xenobiotique (inhalation, ingestion, contact cutané), il va passer dans la circulation sanguine. Les cheveux sont synthétisés dans le cuir chevelu au niveau du bulbe. Des vaisseaux sanguins irriguent le bulbe et apportent les composants nécessaires à la synthèse des cheveux. En même temps, les xenobiotiques présents dans la circulation sanguine s'incorporent dans la structure des cheveux au moment de leur synthèse.

Une étape de lavage des cheveux avant l'analyse est souvent appliquée dans la littérature afin d'éliminer une éventuelle contamination externe. Cependant les meilleurs solvants de lavage sont également les meilleurs solvants d'extraction et il n'est pas exclu que cette étape puisse induire une perte d'information.

L'influence d'une étape de lavage des cheveux a été évaluée sur plusieurs échantillons analysés avec et sans lavage. Le protocole se compose du lavage rapide de la mèche de cheveux avec de l'eau ultrapure puis du méthanol avant séchage à 50°C et broyage. Les résultats montrent une diminution de la concentration mesurée limitée à 10%. Il a été décidé de réaliser les analyses sans lavage préalable.

Un total de 63 échantillons de cheveux provenant de 14 participants a été analysé pour la recherche et la quantification de 37 pesticides. La liste des pesticides analysés est présentée dans Annexe 4. Les concentrations sont exprimées en pg/mg (picogramme de substance par milligramme de cheveux). Les limites de

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

quantification (LQ) sont comprises entre 4 et 200 pg/mg et les limites de détection sont égales à LQ/3,3.

Dans leur globalité, les résultats montrent :

- 73% des échantillons présentent des traces d'au moins un des pesticides recherchés ;
- Les échantillons contiennent jusqu'à 5 résidus de pesticides et une concentration de 2096 pg/mg ;
- Les échantillons contiennent en moyenne 1,8 pesticides et 1 échantillon sur deux (médiane) présente au moins 2 résidus de pesticides dont un est quantifiable ;
- La concentration moyenne de pesticide dans les échantillons est de 90,2 pg/mg et 1 échantillon sur deux (médiane) contient au moins 41,7 pg/mg de pesticides ;
- 15 des pesticides recherchés n'ont jamais été détectés (Acetochlore, Pendimethaline, Allethrine, Deltamethrine, Cypermethrine, Dimethomorphe, Epoxiconazole, Tetraconazole, Lenacil, Mandopropamid, Metamitrone, Phenmediphame, Pyridate, Cyphenothrin et Prallethrin) ;
- Les 5 pesticides présentant des occurrences supérieures à 10% sont des fongicides ;
- Les échantillons présentent un nombre de pesticides plus important entre mars et août 2018 (nombre moyen compris entre 3 et 3,6) ;
- Les échantillons présentent des concentrations moyennes plus élevées entre avril et août 2018 (254 pg/g) et entre mai et août 2019 (524 pg/mg) ;

Les informations concernant les échantillons (identifiant, date du prélèvement, longueur du segment analysé, date de début et de fin de la période d'exposition évaluée) sont présentées dans l'annexe 5.

Les dates de début et de fin de période d'exposition ont été déterminées en considérant une croissance de 1 cm par mois et une longueur de 0,5 cm non accessible lors du prélèvement capillaire (partie du cheveu dans le cuir chevelu).

L'occurrence de présence des pesticides est déterminée en divisant le nombre d'échantillon présentant des traces de pesticides (détecté ou quantifié) par le nombre total d'échantillon. L'occurrence des pesticides recherchés sur la totalité de la période d'étude est présentée dans le tableau VIII. Pour des raisons de clarté, seuls les pesticides détectés au moins une fois sont rapportés.

Tableau IXIII : Occurrence des pesticides sur la totalité de la période d'étude. Les pesticides détectés ou quantifiés dans plus de 10% des échantillons sont en gras.

Nom	Occurrence		Nom	Occurrence	
Diflufenican	1,6%	1/63	Tebuconazol	6,3%	4/63
Piperonyl butoxide	7,9%	5/63	Trifloxystrobin	9,5%	6/63
Azoxystrobin	30,2%	19/63	Ametoctradine	28,6%	18/63
Cyproconazole	3,2%	2/63	Dimoxystrobin	3,2%	2/63
Cyprodinil	11,1%	7/63	Fluopicolide	1,6%	1/63
Isoproturon	1,6%	1/63	Fluopyram	4,8%	3/63
Kresoxim-methyl	1,6%	1/63	Thiaclopride	4,8%	3/63
Metolachlor	3,2%	2/63	Carbendazime	34,9%	22/63
Propiconazole	11,1%	7/63	Emamectine benzoate	4,8%	3/63
Pyraclostrobin	3,2%	2/63	Ethofumesate	1,6%	1/63

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Spiroxamine	1,6%	1/63	Imiprothrin	1,6%	1/63
-------------	------	------	-------------	------	------

Le nombre moyen de pesticide par échantillon en fonction de la date de prélèvement est présenté dans la figure 24.

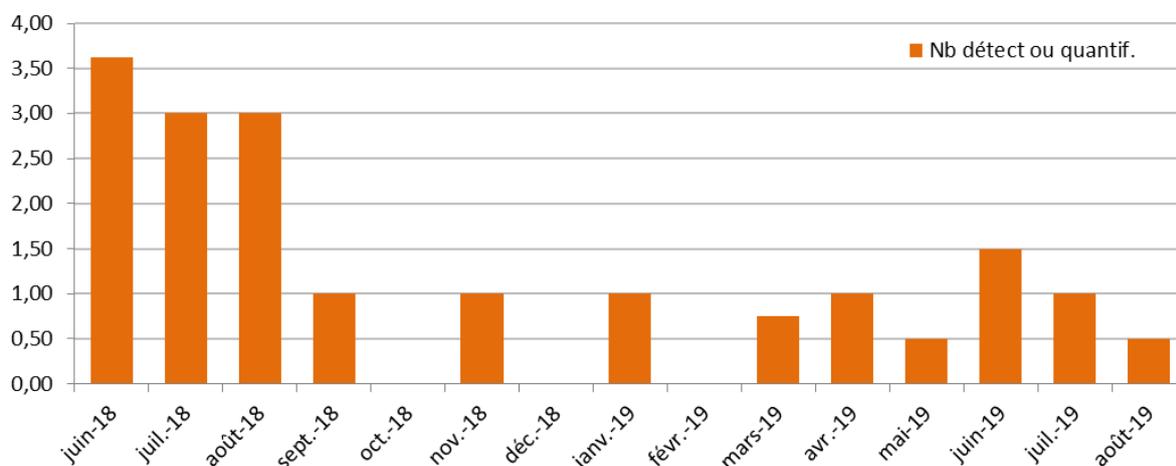


Figure 24 : Nombre moyen de pesticide (détecté ou quantifié) par échantillon par date de prélèvement.

La moyenne de la somme des concentrations de pesticides par échantillon en fonction de la date de prélèvement est présentée dans la figure 25

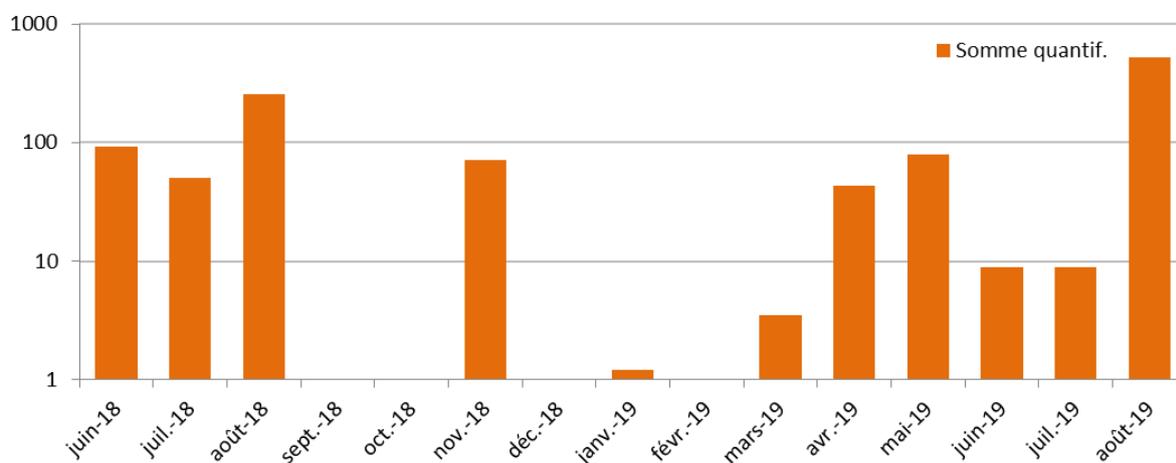


Figure 25 : Moyenne de la somme des concentrations de pesticides par échantillon en pg/g et par date de prélèvement. Echelle logarithmique.

La présence de résidus de pesticides dans les cheveux atteste, avec une très forte probabilité, de l'exposition de la personne à la substance détectée sur la période d'évaluation considérée.

Même s'il n'existe pas de relation établie entre la concentration mesurée dans les cheveux et la dose à laquelle la personne a été exposée, les concentrations mesurées dans les cheveux peuvent être considérées comme proportionnelles à l'intensité de l'exposition (Hair analysis for the biomonitoring of pesticide exposure: comparison with blood and urine in a rat model, Arch Toxicol, 2017 91(8):2813-2825, M.R. Appenzeller *et al.*).

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

L'analyse de cheveux ne permet pas de distinguer l'origine de l'exposition : inhalation, ingestion ou contact cutané, ou s'il s'agit d'une exposition aiguë ou chronique.

Des analyses de l'environnement domestique des participants ont été réalisées dans le cadre du projet et permettent d'obtenir des informations essentielles et uniques sur la contribution de l'exposition environnementale dans les résultats des analyses des cheveux.

Les résultats des analyses de cheveux ont été comparés aux résultats des analyses environnementales (échantillons de poussière (EP), d'air extérieur mairie (EAAM), d'air extérieur vigne (EEAV), d'air passif intérieur (EAP int) et d'air passif extérieur (EPA ext)) considérés comme 5 indicateurs environnementaux de présence des pesticides.

Un total de 22 pesticides est commun entre les analyses de cheveux et les analyses environnementales : acetochlore, pendimethaline, allethrine, diflufenican, piperonyl butoxide, cyproconazole, cyprodinil, dimethomorph, epoxiconazole, s-metolachlor, spiroxamine, tebuconazole, tetraconazole, trifloxystrobin, dimoxystrobin, fluopyram, metamitron, phenmedipham, ethofumesate, cyphenothrin et prallethrin.

La méthodologie de comparaison s'est appuyée sur la présence de résidus de pesticide dans les cheveux et la recherche d'une corrélation avec la présence de résidus de pesticides dans les échantillons environnementaux sur la période de temps évaluée par l'analyse de cheveux.

Pour les pesticides communs, 32 résultats d'analyse de cheveux avec des résultats supérieurs à la limite de détection ont pu être mis au regard des résultats des analyses environnementales.

Les pesticides concernés sont : cyproconazole (2 résultats), cyprodinil (6), diflufenican (1), dimoxystrobin (2), ethofumesate (1), fluopyram (3), metolachlor(1), piperonyl butoxide (5), spiroxamine (1), tebuconazole (4), trifloxystrobin (6). Il s'agit principalement de fongicides.

Les résultats montrent que :

- 87,5% des résultats d'analyse de cheveux présentent une corrélation avec la présence de résidus de pesticide dans au moins un des échantillons environnementaux : 4 résultats d'analyses de cheveux ne sont pas corrélés à la présence du pesticide dans l'environnement ;
- 7 résultats d'analyse de cheveux sont corrélés avec la présence de pesticide dans 1 prélèvement environnemental ;
- 8 résultats d'analyse de cheveux sont corrélés avec la présence de pesticide simultanément dans 2 prélèvements environnementaux ;
- 8 résultats d'analyse de cheveux sont corrélés avec la présence de pesticide simultanément dans 3 prélèvements environnementaux ;
- 3 résultats d'analyse de cheveux sont corrélés avec la présence de pesticide simultanément dans 4 prélèvements environnementaux ;
- 2 résultats d'analyse de cheveux sont corrélés avec la présence de pesticide simultanément dans les 5 prélèvements environnementaux.

Ce sont les indicateurs environnementaux liés à l'air extérieur mairie (EAAM, 25/32) et l'air extérieur vigne (EEAV, 21/32) qui sont les plus fréquents suivi de l'échantillon de poussière (EP, 11/32). Les prélèvements d'air passif intérieur (EAP int) et d'air

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

passif extérieur (EPA ext) ne couvraient pas la totalité des périodes évaluées par les analyses de cheveux.

Pour les 4 résultats ne présentant pas de corrélation avec les données environnementales, une exposition par ingestion ou une exposition dans un autre environnement (milieu de travail) est fortement probable.

Pour les 28 autres résultats, la présence de résidus de pesticide dans l'environnement contribue à l'exposition des participants reflétée par l'analyse des cheveux. Celle-ci est d'autant plus probable que le nombre d'indicateurs environnementaux est élevé.

Il aurait été intéressant de réaliser ces comparaisons sur les substances les plus détectées dans les cheveux (azoxystrobine, propiconazole, ametoctradine et carbendazime) mais qui n'ont pas pu être analysés dans les échantillons d'air et de poussière pour des raisons techniques.

Les résultats obtenus confirment que les cheveux constituent un outil de biométrie simple, non invasif et économique permettant d'évaluer l'exposition humaine à la pollution environnementale et notamment celle des riverains de zones agricoles traités par des produits phytosanitaires.

Globalement les résultats des analyses de cheveux mettent en évidence les mêmes tendances que celles observées pour les échantillons d'air et de poussières à savoir une augmentation forte en novembre ainsi qu'une augmentation graduelle allant de mars à juin.

Les résultats tendent à valider ceux obtenus avec les échantillons d'air et de poussières, en particulier le pic observé en automne d'autant plus que les cheveux sont une matrice biologique indépendante et que la méthode d'analyse et le laboratoire sont différents.

La présence de PPP simultanément dans les cheveux et l'environnement des volontaires a pu être mise en évidence. Ces résultats suggèrent un lien entre la présence des PPP dans l'environnement proche des vignes et une exposition des riverains. Cependant, il n'est pas possible de l'affirmer avec certitude car les PPP présents dans les cheveux peuvent provenir d'autres sources d'exposition (lieu de travail, activité professionnelle, alimentation). La pollution de l'air extérieur et des logements des riverains constatée dans cette étude contribue à l'exposition globale des volontaires. Il est néanmoins difficile d'aller plus loin dans l'interprétation et des analyses statistiques englobant l'ensemble des matrices environnementales et biologiques permettraient certainement de confirmer les tendances évoquées.

Conclusion générale

L'étude qui s'est déroulée dans le cadre du projet TRANSPOPEST visant à mettre en évidence une surexposition des populations riveraines aux cultures viticole a montré :

- que l'échantillonnage passif d'air aussi bien en extérieur qu'en intérieur est une méthodologie simple et efficace pour mettre en évidence une variabilité spatiale et temporelle des niveaux de contamination en pesticides,
- que l'un des objectifs du projet, à savoir l'utilisation de l'échantillonnage passif, et la calibration de ces capteurs est réalisé,
- qu'il va falloir mettre en place des campagnes de prélèvements spécifiques en air intérieur avec des préleveurs actifs et des capteurs passifs afin de déterminer les débits d'échantillonnage en air intérieur et les comparer à ceux obtenus dans cette étude,
- qu'il est important dans une étude de ce type de réaliser des campagnes d'échantillonnage régulières et sur toute l'année afin d'identifier la variabilité des niveaux de concentrations de manière efficace,
- que l'échantillonnage de l'air et des poussières de manière simultanée semble important car les deux matrices donnent, à priori, des informations différentes mais complémentaires. En effet, il semble que les poussières apportent en plus des informations sur les usages domestiques de pesticides,
- qu'il est important pour une zone d'étude donnée de bien considérer l'ensemble des pratiques culturelles de cette zone. En effet, il semble de manière claire que les traitements sur les grandes cultures, pas forcément à proximité directe des logements, pourraient jouer un rôle non négligeable sur l'exposition potentielle des riverains aux pesticides,
- que l'exposition potentielle des riverains semble légèrement supérieures pendant les périodes de traitement mais que l'exposition n'est pas nulle hors des périodes d'application,
- que les logements dits « blancs » montrent des niveaux de contamination inférieurs aux logements directement exposés mais là aussi que l'exposition n'est pas nulle. Il convient donc, dans des études futures, de choisir des logements qui seraient à part égale à la fois en zone de « proximité » et en zones plus éloignées,
- que l'analyse des cheveux semble confirmer les résultats obtenus avec l'air et les poussières et démontre l'intérêt de cette matrice biologique pour la surveillance de l'exposition humaine aux résidus de pesticides

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Implications pratiques, recommandations, réalisations pratiques, valorisation

Implications pratiques

L'échantillonnage passif semble être une méthode qui peut être utilisée dans une démarche d'évaluation de l'exposition des riverains aux pesticides. Cette technique simple, silencieuse et peu onéreuse permet de plus un échantillonnage à très grande échelle. De plus, sa simplicité d'utilisation permet de mettre à contribution rapidement les habitants après une formation rapide qui ne demande aucune compétence technique importante.

Il semble important de ne pas se cantonner uniquement à l'étude de l'air mais également de considérer les poussières du fait de leurs complémentarités.

Un échantillonnage régulier sur un pas de temps relativement court semble également important si l'on veut pouvoir visualiser avec certitude l'influence de telle ou telle pratique ou période de l'année sur l'exposition des riverains aux pesticides.

Un choix de « blancs » très éloigné des pratiques culturales n'est pas forcément obligatoire car il semble que les logements qui ne sont pas directement à proximité des cultures ou qui sont protégés par des barrières (habitations, bosquets, ...)) suffisent à montrer une différence en termes de niveau d'exposition.

Recommandations

Il convient de tenir compte, dans des études ultérieures d'exposition des riverains, de considérer l'ensemble des pratiques culturales et pas seulement celles qui sont à proximité directe des riverains.

De même, il faudrait prévoir des campagnes de prélèvement spécifique pour confirmer les débits d'échantillonnage obtenus.

Il serait bon de ne pas se cantonner à une liste bien définie de molécules mais de réaliser une analyse très large des diverses molécules susceptibles d'être appliquées sur les cultures. Ceci afin de ne pas perdre d'informations et de ne pas avancer de conclusions qui finalement seraient erronées.

Limites ou généralisations éventuelles des résultats

Il convient, dans le cas présent de pousser encore plus loin l'analyse des résultats et de relier ces derniers aux pratiques culturales et aux itinéraires techniques (type de molécules appliquées sur telle ou telle période). Ceci a été réalisé avec l'aide de la DRAAF Grand-est. Les données sont en attente.

Réalisations pratiques et valorisation

Les résultats présentés ici seront valorisés par des publications scientifiques, des présentations à des congrès internationaux et par des conférences grand public, en particulier destinées aux riverains qui ont participé à l'étude TRANSPOPEST.

Partenariats mis en place, projetés, envisagés

DRAAF Grand-Est.

Pour en savoir plus (quelques références)

- A. SCHEYER, S. MORVILLE, Ph. MIRABEL & M. MILLET (2007) Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. *Atmospheric Environment* 41, 3604-3618.
Bulletin RSEIN n°34 (<https://rsein.ineris.fr/liste-des-bulletins.html?cp=2>).
- C. LIAUD, J.-J. SCHWARTZ & M. MILLET (2017) Comparison of atmospheric concentrations of current-used pesticides and lindane between urban and rural areas during intensive application period in Alsace (France) by using XAD-2® based passive samplers. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, , 52(7), 458-465.
- C. LIAUD, M. BRUCHER, Cl. SCHUMMER, Cl. COSCOLLÀ, H. WOLFF, J.-J. SCHWARTZ, V. YUSÀ & M. MILLET (2016) Application of long duration high-volume sampling coupled to SPME-GC-MS/MS for the assessment of airborne pesticides variability in an urban area (Strasbourg, France) during agricultural application. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, , 51, 703-714.
- C. PERSOON & K.C. HORNBUCKLE (2009) Calculation of passive sampling rates from both native PCBs and depuration compounds in indoor and outdoor environments. *Chemosphere*, **74**(7), p. 917-923.
- C. RAEPPEL, G. SALQUEBRE, M. MILLET & B.M.R. APPENZELLER (2016) Comparison of hair pesticides contamination of inhabitants from contrasted houses. *Science Total Environment* 544, 845-852.
- C. RAEPPEL, M. FABRITIUS, M. NIEF, B.M.R APPENZELLER, M MILLET (2014) Coupling ASE, silylation and SPME-GC/MS for the analysis of current-used pesticides in atmosphere. *Talanta* 121, 24-29.
- C. RAEPPEL, M. FABRITIUS, M. NIEF, B.M.R APPENZELLER, O. BRIAND, L. TUDURI & M. MILLET (2015) Analysis of airborne pesticides from different chemical classes adsorbed on Radiello□ Tenax□ passive tubes by thermal-desorption-GC/MS. *Environmental science and Pollution Research* 22, 2726-2734.
- C. RAEPPEL, M. NIEF, M. FABRITIUS, L. RACAULT, B.M.R. APPENZELLER & M. MILLET (2011) Simultaneous analysis of pesticides from different chemical classes by using a derivatisation step and GC-MS. *Journal of Chromatography A* 1218, 8123-8129.
- Cl. SCHUMMER, G. SALQUÈBRE, O. BRIAND, M. MILLET & B.M.R. APPENZELLER (2012) Determination of farm workers' exposure to pesticides by hair analysis. *Toxicology Letters* 210(2), 203-210.
- Cl. SCHUMMER, M. SADIKI, Ph. MIRABEL & M. MILLET (2006) Analysis of t-Butyldimethylsilyl Derivatives of Chlorophenols in the Atmosphere of Urban and Rural Areas in East of France. *Chromatographia* 63, 189–195.
- Cl. SCHUMMER, O. DELHOMME, B. M APPENZELLER, R. WENNIG & M. MILLET (2009) Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis. *Talanta*, 77, 1473-1482.
- E. MOTHIRON, Cl. SCHUMMER, A.-L. RIZET, B.M.R. APPENZELLER, R. WENNIG & M. MILLET (2010) Temporal variations of concentrations of currently used

- pesticides in the atmosphere of an urban area (Strasbourg, France). *Environmental Pollution*, , 158. 576-584.
- F. JABER, Cl. SCHUMMER, J. AL CHAMI, Ph. MIRABEL & M. MILLET (2007) Analysis of phenols and nitrophenols as their t-butyldimethylsilyl derivatives in rainwater using solid-phase microextraction and gas chromatography mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, 2527–2535.
- F. WANIA, L. SHEN, Y. DUAN, I. LE, C. TEIXEIRA, D.C.G. MUIR (2003) Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, p 1352-1359.
- L. MEYLMUK, M. ROBSON, P.A. HELM & M.L. DIAMOND (2011) Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. *Atmospheric Environment*, 45, 1867-1875.
- M. LÉVY, J. AL-ALAM, C. RIDACKER, S. MASSEMIN & M. MILLET (2018) The use of XAD®-2 passive air samplers for monitoring environmental trends of PAHs, PCBs and pesticides in three different sites in Strasbourg and its vicinity (east of France). *Atmospheric Environment*, 195, 12-23.
- P. BOHLIN, K.C. JONES, H. TOVALIN & BO. STRANDBERG (2008) Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers. *Atmospheric Environment*, 42, 7234–7241
- S. MORVILLE, A. SCHEYER, Ph. MIRABEL & M. MILLET (2004) A multiresidue method for the analysis of phenols and nitrophenols in the atmosphere. *Journal of Environmental Monitoring* 6, 963-966.
- S.J. HAYWARD, T. GOUIN & F. WANIA (2010) Comparison of Four Active and Passive Sampling Techniques for Pesticides in Air. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3410–3416.
- T. GOUIN, F. WANIA, C. RUEPERT & L.E. CASTILLO (2008) Field testing passive air samplers for current use pesticides in a tropical environment. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6625-6630.
- W. XIAO-PING, G. PING, Y. TAN-DONG, K.C. JONES (2010) Passive air sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers across the Tibetan plateau. *Environmental Science & Technology* **44**, p 2988-2993.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Liste des opérations de valorisations issues du contrat (articles de valorisation, participation à des colloques, enseignement et formation, communication, expertises...)

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES	
Publications scientifiques parues	
Publications scientifiques à paraître	
Publications scientifiques prévues	3
COLLOQUES	
Participations passées à des colloques	
Participations futures à des colloques	2-3
THÈSES	
Thèses passées	
Thèses en cours	
ARTICLES DE VALORISATION/ VULGARISATION	
Articles de valorisation parus	
Articles de valorisation à paraître	
Articles de valorisation prévus	
AUTRES ACTIONS VERS LES MÉDIAS	
Actions vers les médias (interviews...) effectuées	
Actions vers les médias prévues	
ENSEIGNEMENT/ FORMATION	
Enseignements/formations dispensés	
Enseignements/formations prévus	
EXPERTISES	
Expertises menées	
Expertises en cours	
Expertises prévues	
MÉTHODOLOGIES (GUIDES...)	
Méthodologies produites	
Méthodologies en cours d'élaboration	Guide pour « bien vivre » à proximité de cultures (élaboré par l'APPA Grand-Est)
Méthodologies prévues	
AUTRES	Conférence de restitution aux participants des résultats du projet (organisé et géré par l'APPA Grand-Est)

Résumés

Résumé court

Le projet TRANPOPEST a eu pour objectif de mettre en évidence une exposition des riverains habitants à proximité d'un vignoble. Neuf logements et un « blanc » ont ainsi été choisis et une campagne de prélèvements d'échantillons de poussières, d'air et de cheveux a été effectuée entre mars 2018 et décembre 2019 à Ergersheim (Bas-Rhin, 67). Les résultats semblent montrer que les contaminations des différentes matrices (air int/ambient, poussières, cheveux) présentent une temporalité liée aux pratiques avec une présence également l'hiver et que l'exposition des riverains ne semble pas liée uniquement à la culture de la vigne mais possiblement aux grandes cultures (traitements d'hiver et de printemps notamment).

Abstract

The TRANPOPEST project aimed to highlight an exhibition of local residents living near a vineyard. Nine dwellings and a "white" were thus chosen and a campaign of dust, air and hair samples was carried out between March 2018 and December 2019 in Ergersheim (Bas-Rhin, 67). The results seem to show that the contaminations of the different matrices (indoor/ambient air, dust, hair) present a temporality linked to practices with a presence also in winter and that the exposure of local residents does not seem to be linked is not linked only to the culture of the vine but possibly to field crops (winter and spring treatments in particular).

Résumé long

• Contexte général et enjeux scientifiques et techniques

Le projet TRANPOPEST s'inscrit dans la problématique de la contamination de l'air par les produits phytosanitaires et de l'évaluation de l'exposition potentielle des populations vis-à-vis de cette contamination. Parmi la population générale, ce seront les riverains des zones agricoles soumises à des traitements par des produits phytosanitaires (PPs) qui seront étudiés. Cette catégorie de la population est particulièrement importante car elle va être directement impactée par les transferts de PPs lors des applications par dérive et volatilisation suivie de transport sur de courtes distances. Caractériser de manière fine les expositions des riverains aux PPs est une thématique prioritaire vis-à-vis de l'impact potentiel de l'agriculture sur la qualité de l'air.

• Objectifs

Le présent projet s'inscrit dans l'axe 1 et l'axe 2 de l'appel à projet PRIMEQUAL 2016 puisqu'il intègre à la fois une évaluation du transfert des PPs des zones cultivées vers les zones non-cibles, en particulier dans ce cas les zones habitées (axe 1), et une évolution des expositions des populations riveraines (axe 2). Une approche globale allant de la mesure de contaminants vers l'évaluation de l'impact de ces derniers est ainsi proposée.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Dans ce projet, il est proposé de mettre en place une méthodologie expérimentale associant à la fois des mesures de concentrations atmosphériques, de poussières et des mesures de biomonitoring humain (cheveux) afin de mettre en évidence l'exposition des riverains aux PPs. Actuellement, le couplage entre ces deux approches est quasiment inexistant que ce soit pour les PPs ou pour d'autres polluants, et constitue ainsi le premier point novateur.

• Méthodologie

Neuf logements dont un « blanc » de la commune d'Ergersheim (Bas-Rhin) ont ainsi été choisis pour y effectuer des prélèvements de poussières, d'air (en intérieur et extérieur) et de cheveux entre mars 2018 et décembre 2019.

Les prélèvements d'air pour quantifier des PPs atmosphériques se sont fait à l'aide de système actif de prélèvement sur filtre et adsorbants.

Les molécules analysées au cours de cette étude incluent à la fois les molécules qui nous ont été fournies par les viticulteurs et celles couramment utilisées en viticulture et en grande culture.

• Principaux résultats obtenus

Les résultats globaux semblent montrer que l'exposition potentielle des riverains semble légèrement supérieure pendant les périodes de traitement mais que l'exposition n'est pas nulle hors des périodes d'application et que les logements dits « blancs » montrent des niveaux de contamination inférieurs aux logements directement exposés mais là aussi que l'exposition n'est pas nulle. Il convient donc, dans des études futures, de choisir des logements qui seraient à part égale à la fois en zone de « proximité » et en zones plus éloignées.

L'analyse des cheveux semble confirmer les résultats obtenus avec l'air et les poussières.

L'étude qui s'est déroulée dans le cadre du projet TRANSPOPEST visant à mettre en évidence une surexposition des populations riveraines aux cultures viticole a montré que l'échantillonnage passif semblait être une méthode qui peut être utilisée dans une démarche d'évaluation de l'exposition des riverains aux pesticides. Cette technique simple, silencieuse et peu onéreuse permet de plus un échantillonnage à très grande échelle. De plus, sa simplicité d'utilisation permet de mettre à contribution rapidement les habitants après une formation rapide qui ne demande aucune compétence technique importante. Enfin, des valeurs de débits d'échantillonnage ont été acquises et elles doivent être confirmées.

Aussi, il semble important de ne pas se cantonner uniquement à l'étude de l'air mais également de considérer les poussières car ces deux matrices apportent des informations complémentaires.

Un échantillonnage régulier sur un pas de temps relativement court semble également important si l'on veut pouvoir visualiser avec certitude l'influence de telle ou telle pratique ou période de l'année sur l'exposition des riverains aux pesticides.

Un choix de « blancs » très éloignés des pratiques culturales n'est pas forcément obligatoire car il semble que les logements qui ne sont pas directement à proximité des cultures ou qui sont protégés par des barrières (habitations, bosquets, ...) suffisent à montrer une différence en termes de niveau d'exposition.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

- Sorties opérationnelles pour décideurs, applications éventuelles
- Recommandations

Il conviendra de tenir compte dans des études ultérieures d'exposition des riverains de considérer l'ensemble des pratiques culturales et pas seulement celles qui sont à proximité directe des riverains.

Il serait bon de ne pas se cantonner à une liste bien définie de molécules mais de réaliser une analyse très large des diverses molécules susceptibles d'être appliquées sur les cultures. Ceci afin de ne pas perdre d'informations et de ne pas avancer de conclusions qui seraient erronées.

Enfin, il serait intéressant dans le cas présent de pousser encore plus loin l'analyse des résultats et de relier ces derniers aux pratiques culturales et aux itinéraires techniques (type de molécules appliquées sur telle ou telle période).

Summary

- Context, scientific and technic issues

The project TRANSPOPEST is dealing with the issue of the contamination of the air from crop protection products and the evaluation of a potential exposure of residents from those contaminations. Here, residents from a vineyard area have been studied. Indeed, from the general population, residents living closed to farming area who are more prone to be contaminated by crop protection products.

This population group is very important because they will directly be impact by a potential transfer of products during applications by leeway and volatilization followed by transportation on short distances. Pinpoint those expositions of crop protection products on residents is mandatory to demonstrate a potential impact of the agriculture on air contamination

- Objectives

This project is part of the axe 1 and 2 from the PRIMEQUAL project of 2016 including both an evaluation of the transfer of crop protection products from agricultural area to residents' area (axe 1) and an evolution of residents' exposure (axe 2).

A global approach from the measurement of contaminants to the evaluation of the impact is proposed.

In this project, it is proposed to set up an experimental methodology including measurement of atmospheric and dust contaminations but also human biomonitoring contaminations (hair) to demonstrate a potential residents' exposure to crop protection products.

Nowadays, this combination of approach is quite inexistant for the evaluation ox exposure to crop protection products but also other contaminant making the first innovative point to this project.

- Methodology

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Nine housing including one as “reference” were chosen to perform dust, air and hair sampling between March 2018 and December 2019 in Ergersheim (Bas-Rhin, 67).

Air sampling to quantify atmospheric contamination have been done using an active system of sampling with filters and adsorbents.

Molecules analyzed during this study were molecules used by vine-grower but also used in field crops.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

• Results

Main results of this study seem to show that the potential exposure of residents is a bit more important during application of crop protection products period but also that this exposition is not totally over outside those periods. Also, the resident chosen as “reference” showed inferior levels of contamination than other resident but still a positive exposition. It will be mandatory in future studies to choose more housings in location more distant from the fields to complete those data.

Hair sample analysis seem to consolidate results obtained by analyzing air and dusts.

This study demonstrated that passive sampling seems to be a good methodology to access a potential exposure of residents to crop protection products. This easy, quiet and cheap sampling technic allowed a large-scale sampling with an easy residents’ participation. Some new campaigns should be done in order to confirm the sampling rates obtained.

Also, it seems important to note that including dust sampling bring complementary information to air sampling.

A regular sampling with a short time frame between two appears to be important if we want to identify an influence of contamination according to the year period.

A choice of “reference” housings far away from fields is not necessarily mandatory. Indeed, it seems that housings not directly closed to fields or protected by other houses or copses for instance, are sufficient to show a difference in terms of the level of exposure.

• Recommendations

In the future, it should be ensured to considerate all farming practices and not just those that are in direct proximity to residents.

Also analyze a diverse range of molecules likely to be used on crops seems to be mandatory to not jump to conclusions.

Finally, it should be interesting to analyze more in detail those results to link them to cultivation practice (molecule type and period of application).

Mots-clés

Produits Phytosanitaires – Riverains – Viticulture – Air extérieur – Air intérieur - Poussières – Capteurs passifs – Pratiques culturelles – Cheveux

Keywords

Crop protection products – Residents – Vineyard –Exterior air– Interior air- Dust – Passive’s sensors – Cultivation practice – Hair

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines



Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

**Appel PRIMEQUAL « Agriculture et qualité de l'air :
évaluation, impacts, gestion et décisions »**

Rapport final V5 [MILLET]

Date de la version du rapport : 27/04/2022.

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES)
UMR 7515 CNRS – Université de Strasbourg
25 rue Becquerel
67087 Strasbourg Cedex 3
Web : icpees.unistra.fr
Prof. Maurice MILLET (coordinateur du projet)
Tél : 03 68 85 28 66
E-mail : mmillet@unistra.fr

Action pilotée par les Ministères chargé du développement durable (MTE), de l'agriculture (MAA), de la santé (MSS), et de la recherche (MESRI), avec l'appui financier de l'Office Français pour la Biodiversité (OFB) via les crédits issus de la redevance pour pollutions diffuses attribués au plan Écophyto II+, et en partenariat avec l'Agence de la transition écologique (ADEME) au titre de la co-animation du programme PRIMEQUAL.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Annexe : textes des publications

- Publications scientifiques parues

L'ensemble des réalisations seront envoyées au fur et à mesure de leurs publications.

- Publications scientifiques à paraître
- Publications scientifiques prévues

Accelerated solvent extraction coupled to thermal desorption gas chromatography tandem mass spectrometry for the quantification of pesticides in dust and in active and passive air samples.

A. Rodrigues, O. Delhomme, M. Millet

En préparation pour la revue « Journal of Chromatographic Science »

Pesticides in ambient and indoor air and dust in the vicinity of vineyard crops

A. Rodrigues, O. Delhomme, M. Millet

En préparation pour la revue « Atmospheric Environment »

Seasonal and temporal variabilities of ambient air pesticides in an agricultural area.

A. Rodrigues, O. Delhomme, M. Millet

En préparation pour la revue « Atmospheric Environment »

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Annexe 1 : Courrier de prise de contact avec les riverains + questionnaire

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (CNRS)
25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg

13 Décembre 2017

Madame, Monsieur,

J'ai eu vos coordonnées par l'intermédiaire de Mr Maxime BRAND, maire de Ergersheim, et je me permets de vous adresser ce courrier afin de vous proposer de participer au projet TRANSPOPEST qui vise à évaluer l'exposition aux produits phytosanitaires des riverains des zones des cultures.

Je suis professeur à la faculté de chimie de l'Université de Strasbourg et coordinateur d'un projet de recherche financé par le programme PRIMEQUAL (www.primequal.fr) dont le but est d'examiner et d'améliorer la qualité de l'air intérieur. Ce projet de recherche nommé TRANSPOPEST a pour objectif d'étudier les transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées afin de déterminer l'exposition à ces substances des populations riveraines. Vous trouverez en annexe de ce courrier, le résumé et les objectifs de ce projet.

Ainsi, pour mener à bien nos recherches, il nous est nécessaire de trouver des riverains des zones de cultures qui seraient susceptibles de nous accueillir et de nous aider. La localisation de votre habitation correspond aux critères nécessaires à notre étude.

Votre participation, qui je l'espère, vous accepterez, sera de nous autoriser à installer dans votre logement des prélèvements d'air et de poussières, **Figure1**, ainsi qu'à effectuer des prélèvements des cheveux, **Figure2**. Ces prélèvements ne présentent aucun gêne ni risques pour la sécurité et la santé des habitants du logement.

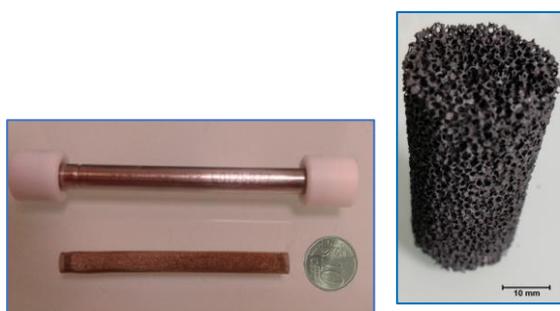


tableau1. Capteurs de prélèvement d'air intérieur et de poussier.



Figure2. Kit de prélèvement des cheveux par KudzuScience.

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

Bien entendu, tout sera confidentiel dans le respect de l'anonymat et aucunes informations ne seront communiquées sans votre accord.

Je vous laisse mes coordonnées téléphoniques et mail pour une réponse à ce courrier, qui je l'espère, sera positive, et je me permettrai de vous recontacter et de prendre rendez-vous pour venir directement vous exposer notre projet et nos attentes dans le courant du mois de janvier 2018.

Je vous remercie pour vos temps et considération et je vous prie d'agréer, Madame, Monsieur, mes salutations distinguées.

Bonnes fêtes et mes meilleurs vœux pour l'année 2018,

Pr. Maurice MILLET

Transferts de produits phytosanitaires des zones de cultures vers les zones habitées et exposition des populations riveraines

VI. QUESTIONNAIRE POUR LES PARTICIPANTS DE PROJET TRANSCOPEST

Ce document vise à établir la constitution de la structure et les habitudes de vie de ses habitants au moyen de questions qui pourront être complétées par des remarques ou toute autre observation utile.

Date :/...../.....

VII. CIVILITE

Nom :

Prénom :

Sexe (F ou M):.....

Age :

Adresse :

.....

Téléphone :

Adresse mail :

VIII. TRAVAIL & HABITUDES DE VIE

1. Votre travail est lié aux produits phytosanitaires : oui non

si « oui », préciser : _____

2. Vous appliquez des produits phytosanitaires à la maison :

- | | | | |
|------------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| - plus qu'une fois / semaine | <input type="checkbox"/> | - une fois / an | <input type="checkbox"/> |
| - une fois / semaine | <input type="checkbox"/> | - jamais | <input type="checkbox"/> |
| - une fois / mois | <input type="checkbox"/> | | |
| - une fois / six mois | <input type="checkbox"/> | | |

si possible préciser le(s) nom(s) des produits utilisés : _____

3. Fumez-vous :

- très fréquemment (≥ 1 cigarette/jour)
- fréquemment (1-3 cigarettes / semaine)
- peu fréquemment (1-3 cigarettes / mois)
- rarement (1-3 cigarettes / 6mois)
- jamais

4. Nombre, sexe et âge des personnes vivant régulièrement dans le logement :

IX. LOCALISATION

1. Votre logement se trouve dans ___ mètres des zones de cultures.
2. Trafic routier : Très dense Dense Peu dense Inexistant
3. Proximité d'infrastructures : Station-service Gare routière Autoroute

X. LOGEMENT

1. Type de logement : Appartement Maison Autre :

2. Age du bâtiment :

3. Si rénové, préciser :

.....

4. Surface habitable : m²

5. Nombre de pièces :

(Si possible, réaliser un rapide croquis de la disposition des pièces dans le cadre de droite. Ne pas hésiter à faire figurer le maximum d'informations utiles, telles que : fenêtre, aération, cheminée, poêle...)

6. Matériaux employés : Brique, parpaings Panneaux Bois

Autre :

7. Poutres : Apparentes Chaulées
8. Boiseries : Lambris Parquet
9. Ventilation : Mécanique (VMC) Naturelle Absente

Remarques :

.....

.....

.....

XI. PIECES DU LOGEMENT

Le tableau suivant vise à synthétiser les informations relatives à la constitution de chaque pièce échantillonnée. Ne pas hésiter à y faire figurer un maximum d'informations.

		Pièce 1	Pièce 2	Pièce 3	Pièce 4	Pièce 5
Généralités	Temps moyen estimé passé dans la pièce par jour					
	Fréquence du nettoyage					
	Aération					
Revêtement	Mur					
	Sol					
	Plafond					
Mobilier	Bois massif					
	Bois aggloméré					
	Textiles					
	Rembourrage					
	Tapis					
Appareils et décoration	Plastiques					
	Electronique					
	Plantes d'intérieur					
Habitudes de vie	Usage de pesticides					
	Encens, parfums, bougies					
	Animaux					
	Chauffage, cuisson					

Annexe 2 : Traitements effectués sur les vignes à proximité des logements (données collectées)

Nom de produit	Date de traitement	Masse	Composition	Compagnie
Idaho	12-mai-18	0,45kg/ha	330 g/kg Zoxamide/ 330g/kg Cymoxanil	Philagro
Thiovit	12-mai-18	10kg/ha	Soufre micronisé	Syngenta
Profiler	26-mai-18	3kg/ha	Fosétyl-Al 666.7g/kg Fluopicolide 44.4 g/kg	Bayer
Vivando	26-mai-18	0,2L/ha	Métrafénone 500g/L	BASF
Revoluxio	08-juin-18	0,5kg/ha	250 g/kg Mandipropamid/ 240 g/kg Zoxamide	Syngenta
Spirox	08-juin-18	0,6L/ha	500g/l Spiroxamine	Arysta
Enervin	17-mai-19	2.5kg/ha	440g/kg Metirame/ 120g/kg Ametoctradine	BASF
Thiovit Jet	17-mai-19	10kg/ha	Soufre micronisé	Syngenta
Profiler	03-juin-19	3kg/ha	Fosétyl-Al 666.7g/kg Fluopicolide 44.4 g/kg	Bayer
Vivando	03-juin-19	0.2L/ha	Métrafénone 500g/L	BASF
Revoluxio	17-juin-19	0.5kg/ha	250 g/kg Mandipropamid/ 240 g/kg Zoxamide	Syngenta
Thiovit	17-juin-19	10kg/ha	Soufre micronisé	Syngenta
Analine Flow	02-juil-19	2,8L/ha	Zoxamide 40 g/L/ sulfate de cuivre tribasique 100% Brochantite 26	Nufarm
Thiovit	02-juil-19	9kg/ha	Soufre micronisé	Syngenta
Bouillie Bordelaise	11-juil-19	2.5kg/ha	Cuivre 200g/kg	Caffaro
Thiovit	11-juil-19	10kg/ha	Soufre micronisé	Syngenta
Bouillie Bordelaise	30-juil-19	1,6kg/ha	Cuivre 200g/kg	RSR
Thiovit	30-juil-19	10kg/ha	Soufre micronisé	Syngenta

Ces données ne sont parcellaires. En effet, il a été très difficile de dialoguer avec les viticulteurs et d'avoir ainsi leur calendrier de traitement pour toute la zone d'étude.

Annexe 4 : Liste des pesticides analysés dans les cheveux.

Nom	CAS	Catégorie	Limite de Détection (LD) pg/mg	Limite de Quantification (LQ) pg/mg
Acetochlore	34256-82-1	H	12	40
Pendimethaline	40487-42-1	H	12	40
Allethrine	584-79-2	I	61	200
Diflufenican	83164-33-4	H	3,0	10
Piperonyl butoxide	51-03-6	S	30	100
Deltamethrine	52918-63-5	I	61	200
Cypermethrine	52315-07-8	I	30	100
Azoxystrobin	131860-33-8	F	1,2	4,0
Cyproconazole	94361-06-5	F	1,2	4,0
Cyprodinil	121552-61-2	F	1,2	4,0
Dimethomorph	110488-70-5	F	1,2	4,0
Epoxiconazole	133855-98-8	F	3,0	10
Isoproturon	34123-59-6	H	1,2	4,0
Kresoxim-methyl	143390-89-0	F	6,1	20
Metolachlor	51218-45-2	H	1,2	4,0
Propiconazole	60207-90-1	F	6,1	20
Pyraclostrobin	175013-18-0	F	1,2	4,0
Spiroxamine	118134-30-8	F	1,2	4,0
Tebuconazol	107534-96-3	F	1,2	4,0
Tetraconazole	112281-77-3	F	1,2	4,0
Trifloxystrobin	141517-21-7	F	1,2	4,0
Ametoctradine	865318-97-4	F	1,2	4,0
Dimoxystrobin	149961-52-4	F	6,1	20
Fluopicolide	239110-15-7	F	6,1	20
Fluopyram	658066-35-4	F	6,1	20
Lenacil	2164-08-1	H	6,1	20
Mandipropamid	374726-62-2	F	6,1	20
Metamitron	41394-05-2	H	12	40
Phenmedipham	13684-63-4	H	6,1	20
Thiaclopride	111988-49-9	I	6,1	20
Carbendazime	10605-21-7	F	1,2	4,0
Emamectin benzoate	155569-91-8	I	3,0	10
Pyridat	55512-33-9	H	6,1	20
Ethofumesate	26225-79-6	H	6,1	20
Cyphenothrin	39515-40-7	I	61	200
Imiprothrin	72963-72-5	I	61	200
Prallethrin	23031-36-9	I	61	200

I : Insecticide, H : Herbicide, F : Fongicide, S : Synergisant

Annexe 5 : Informations concernant les échantillons de cheveux (identification, date du prélèvement, longueur du segment analysé, date de début et de fin de la période d'exposition évaluée).

Identifiant	Date prélèvement	Longueur analysée	Date début exposition	Date fin exposition
EC1 CS-F	27/06/2018	3 cm	12/03/2018	12/06/2018
EC1 CS-E2	27/06/2018	3 cm	12/03/2018	12/06/2018
EC1 MK-F	27/06/2018	3 cm	12/03/2018	12/06/2018
EC1 GH-H	27/06/2018	3 cm	12/03/2018	12/06/2018
EC1 HF-H	27/06/2018	3 cm	12/03/2018	12/06/2018
EC2CS-E1	23/07/2018	3 cm	09/04/2018	08/07/2018
EC2 MK-F	23/07/2018	3 cm	09/04/2018	08/07/2018
EC1 CS-	27/06/2018	3 cm	12/03/2018	12/06/2018
EC1 MK-H	27/06/2018	3 cm	12/03/2018	12/06/2018
EC1 GH-F	27/06/2018	3 cm	12/03/2018	12/06/2018
EC2 CS-F	23/07/2018	3 cm	09/04/2018	08/07/2018
EC2 CS-	23/07/2018	3 cm	09/04/2018	08/07/2018
EC2 MK-H	23/07/2018	3 cm	09/04/2018	08/07/2018
EC2 AK-F	23/07/2018	3 cm	09/04/2018	08/07/2018
EC2 HF-H	23/07/2018	3 cm	09/04/2018	08/07/2018
EC2 TJS-F	23/07/2018	3 cm	09/04/2018	08/07/2018
EC2 GH-H	23/07/2018	3 cm	09/04/2018	08/07/2018
EC2 GH-F	23/07/2018	3 cm	09/04/2018	08/07/2018
EC3 CS-F	20/08/2018	4 cm	07/04/2018	05/08/2018
EC3 CS-E1	20/08/2018	4 cm	07/04/2018	05/08/2018
EC3 GH-F	20/08/2018	4 cm	07/04/2018	05/08/2018
EC3 GH-H	20/08/2018	4 cm	07/04/2018	05/08/2018
EC3 TJS-F	20/08/2018	4 cm	07/04/2018	05/08/2018
EC3 AK-F	20/08/2018	4 cm	07/04/2018	05/08/2018
EC4 CS-E2	17/09/2018	3 cm	04/06/2018	02/09/2018
EC4 CS-F	17/09/2018	4 cm	05/05/2018	02/09/2018
EC4 GH-F	17/09/2018	4 cm	05/05/2018	02/09/2018
EC4 GH-H	17/09/2018	4 cm	05/05/2018	02/09/2018
EC5 MS-F	04/11/2018	2 cm	29/08/2018	20/10/2018
EC5 AK-F	04/11/2018	2 cm	29/08/2018	20/10/2018
EC6 AK-F	21/01/2019	2 cm	07/11/2018	06/01/2019
EC6 GH-F	21/01/2019	3 cm	08/10/2018	06/01/2019
EC6 GH-H	21/01/2019	2,5 cm	23/10/2018	06/01/2019
EC7 AK-F	04/03/2019	1 cm	18/01/2019	17/02/2019
EC7 CS-E2	04/03/2019	3 cm	19/11/2018	17/02/2019
EC7 CS-F	04/03/2019	4 cm	20/10/2018	17/02/2019
EC7 GH-F	04/03/2019	4 cm	20/10/2018	17/02/2019
EC7 GH-H	04/03/2019	4 cm	20/10/2018	17/02/2019
EC7 HF-H	04/03/2019	2 cm	19/12/2018	17/02/2019
EC7 MS-E2	04/03/2019	3 cm	19/11/2018	17/02/2019
EC7 MS-H	04/03/2019	2 cm	19/12/2018	17/02/2019
EC6-MK-H	21/01/2019	3 cm	08/10/2018	06/01/2019
EC8-TJS-F	01/04/2019	4 cm	17/11/2018	17/03/2019
EC8-GH-F	01/04/2019	5 cm	18/10/2018	17/03/2019
EC8-GH-H	01/04/2019	3 cm	17/12/2018	17/03/2019

Identifiant	Date prélèvement	Longueur analysée	Date début exposition	Date fin exposition
EC8-AK-F	01/04/2019	1,5 cm	31/01/2019	17/03/2019
EC8-MK-H	01/04/2019	3 cm	17/12/2018	17/03/2019
EC8-MS-H	01/04/2019	1,5 cm	31/01/2019	17/03/2019
EC9-AK-F	13/05/2019	2 cm	27/02/2019	28/04/2019
EC9-MS-E2	13/05/2019	2 cm	27/02/2019	28/04/2019
EC9-MS-H	13/05/2019	1 cm	14/03/2019	28/04/2019
EC9-MS-F	13/05/2019	1 cm	14/03/2019	28/04/2019
EC10-TJS-	12/06/2019	5 cm	29/12/2018	28/05/2019
EC10-MS-	12/06/2019	3 cm	27/02/2019	28/05/2019
EC10-GH-F	12/06/2019	3 cm	27/02/2019	28/05/2019
EC10-GH-	12/06/2019	4 cm	28/01/2019	28/05/2019
EC11-CS-	10/07/2019	5 cm	26/01/2019	25/06/2019
EC11-McK-	10/07/2019	3 cm	27/03/2019	25/06/2019
EC11-AK-F	10/07/2019	1,5 cm	11/05/2019	25/06/2019
EC12-GH-	27/08/2019	2 cm	13/06/2019	12/08/2019
EC12-GH-F	27/08/2019	3 cm	14/05/2019	12/08/2019
EC12-AK-F	27/08/2019	1 cm	28/06/2019	12/08/2019
EC12-TJS-	27/08/2019	2 cm	29/05/2019	12/08/2019