

Siège social et site de Liège :

Rue du Chéra, 200

B-4000 Liège

Tél : +32(0)4 229 83 11

Fax : +32(0)4 252 46 65

Site web : <http://www.issep.be>

Site de Colfontaine :

Zoning A. Schweitzer

Rue de la Platinerie

B-7340 Colfontaine

Tél : +32(0)65 61 08 11

Fax : +32(0)65 61 08 08

ARRETE DE SUBVENTION

**Objectivation de l'exposition des populations aux pulvérisations de produits
phytopharmaceutiques en Wallonie et des mesures de protection destinées à limiter cette
exposition – Etude PROPULPPP**

Volet 1

Rapport n°04460/2018 – part 1

Mars 2019

I. Ruthy

Attachée,

Cellule Environnement et Santé,

Direction des Risques Chroniques.

S. Remy

Responsable,

Cellule Environnement et Santé,

Direction des Risques Chroniques.



Wallonie

Pour toute information complémentaire, merci de prendre contact avec l'ISSEP avec les moyens et adresses mentionnés ci-dessous :

ISSEP (Institut Scientifique de Service Public)
Rue du Chéra, 200
B-4000 Liège
Tél. : +32 4 229 83 11
Fax : +32 4 252 46 65

Courriels :

s.remy@issep.be

i.ruthy@issep.be

Table des matières

Avant-propos.....	4
1 Introduction et objectifs du volet 1.....	5
2 Méthodologie	5
2.1 Sélection des pesticides	5
2.2 Choix des sites expérimentaux et programme des essais.....	8
2.3 Description du dispositif de mesures et du protocole expérimental.....	11
2.3.1 Capteurs	11
2.3.2 Configuration du site de mesure	12
2.3.3 Plan d'échantillonnage	14
2.4 Méthodes d'analyse des échantillons	15
2.4.1 Analyses.....	15
2.4.2 Qualité de la mesure	16
3 Résultats et interprétation	18
3.1 Impact de la barrière sur l'exposition des riverains.....	18
3.2 Impact de la distance à la source sur l'exposition des riverains	23
3.3 Impact du temps écoulé depuis la pulvérisation sur l'exposition des riverains	30
3.4 Analyse des concentrations cumulées dans le temps (cinétique des dépôts).....	36
3.5 Impact des paramètres physico-chimiques des pesticides sur l'exposition des riverains	41
3.6 Impact des quantités totales de pesticides appliquées sur l'exposition des riverains	43
3.7 Comparaison des résultats 'Air' avec l'étude EXPOPESTEN	45
4 Conclusions.....	48
5 Bibliographie.....	50
Annexe.....	53

Avant-propos

Ont collaboré au projet PROPULPPP, entre autres sur le terrain ou en laboratoire :

ISSeP :

Olivier Lemièrre, Guy Gérard, Thomas Rollo, Yves Deswaef, Christophe Fripiat, Anne Galloy, Caroline Nadin, Stéphanie Bémelmans, Mathieu Veschkens, Léa Champon, Matthieu Hémar

CRA-W :

Jean-Luc Herman, Bruno Huyghebaert, Nathalie Ducat, Sébastien Fourmanoir, Dimitri Villette

ULiège (Agro-BioTech Gembloux)

Bruno Schiffers, Guillaume Bergiers

Ce rapport constitue le livrable du volet 1 du projet PROPULPPP, ayant pour objet l'objectivation de l'exposition des populations aux pulvérisations de produits phytopharmaceutiques en Wallonie et la formulation de recommandations de mesures de protection destinées à la limiter en bordure des champs traités.

Les avis, opinions et recommandations délivrés dans le cadre de ce rapport sont établis sur base de données scientifiques et techniques et d'informations disponibles. Dans la mesure du possible, la source de ces données est clairement mentionnée. Dans certains cas, les données sont également reprises intégralement en annexe. Bien que l'ISSeP procède à une vérification minutieuse de leur fiabilité, l'ISSeP ne pourra être tenu responsable de toute erreur éventuellement présente dans ces données et informations.

Les avis, opinions et recommandations délivrés par l'ISSeP dans le cadre de ce rapport ne constituent qu'une aide à la décision fournie aux pouvoirs publics, et ne préjugent en rien de l'utilisation finale qui en sera faite.

1 Introduction et objectifs du volet 1

Les phénomènes de dérive de pesticides, durant l'application et directement après ou ceux liés à la volatilisation post-application peuvent être importants. Selon les conditions météorologiques et les techniques d'application, 25 à 75 %, voire 90 % dans certaines situations des pesticides épandus se retrouvent dans l'air (der Werf & Zimmer, 1998; Bedos et al, 2002; Ravier et al, 2005 ; Jensen & Olesen, 2014). Une fois dans l'air, les pesticides volatils peuvent être transportés à plus ou moins longue distance. Les aérosols et les pesticides associés aux particules vont se déposer dans un voisinage plus proche, à la surface du sol ou d'objets. Des études de plus en plus nombreuses indiquent la présence de nombreux pesticides dans l'air ambiant, que ce soit en ville ou à la campagne (Aulagnier *et al.*, 2008 ; Coscolla *et al.*, 2010 ; Hart *et al.*, 2012 ; Schummer *et al.*, 2010 ; ISSeP, 2018). Des concentrations en pesticides sont détectées tout au long de l'année avec toutefois une saisonnalité prononcée : présence quasi nulle en hiver, très importante au printemps et plus modérée en automne et en été. L'exposition par inhalation est donc bien réelle et les doses par inhalation s'ajoutent aux doses ingérées. Contrairement à l'exposition par l'alimentation et l'eau, l'exposition par voie aérienne est tributaire des usages des pesticides dans l'environnement plus ou moins proche des lieux de vie des populations. Ainsi, EXPOPESTEN (ISSeP, 2018) a montré que les populations qui vivent dans les communes de typologie agricole sont 2 à 8 fois plus exposées aux pesticides dans l'air que les Wallons qui vivent dans des localités plus éloignées de l'agriculture. L'importance de cette exposition, notamment pour les habitants en bordure de champs, reste encore peu documentée (Galea *et al.*, 2015 ; UK : Defra Projet PS2620 ; NL : OBO-project). A l'occasion d'études d'évaluation des risques précédant la mise sur le marché de ces substances, l'exposition de la population est souvent estimé de manière théorique, plus rarement elle est quantifiée à travers des campagnes de mesures en situation réelle.

Le premier volet consiste en un plan d'expérience général pour mesurer, quantitativement et qualitativement les pesticides (dérive et volatilisation, vapeur et particules) en bordure de champs cultivés et traités selon la législation wallonne. Ses objectifs spécifiques sont (i) l'évaluation de la dispersion des pesticides en bordure des champs dans les 24h/48h après l'application, (ii) l'évaluation de l'influence d'une barrière physique sur la réduction de la dérive et de la volatilisation des pesticides et (iii) l'évaluation de la dispersion des pesticides en fonction de l'éloignement à la source.

2 Méthodologie

2.1 Sélection des pesticides

En Belgique, plus de 300 substances actives (S.A.) sont agréées par le SPF Santé publique, Sécurité de la Chaîne Alimentaire et Environnement. Ne pouvant toutes les étudier dans le cadre du projet PROPULPPP, une vingtaine de S.A. (13 herbicides, 4 fongicides et 1 insecticide (Tableau 2.2) ont été sélectionnées sur base des critères suivants :

- l'utilisation des produits phytopharmaceutiques (PPP) via les ventes annuelles (niveau national, SPF-santé) et les quantités utilisées (niveau régional, SPW-DAEA) ;
- les paramètres physico-chimiques des S.A. via la pression de vapeur et la constante d'Henry ;

- les cultures majoritaires en Wallonie (superficie cultivée)(Tableau 2.1) ;
- la capacité analytique des laboratoires, partenaires du projet et les techniques de prélèvements ;

Le critère de toxicité des molécules n'a pas été pris en compte.

Les différentes classes de volatilité sont représentées. Cinq classes ont été définies, essentiellement, sur base de la pression de vapeur, basées sur les recommandations de l'ESFA (2014) et du FOCUS Air Group de la Commission Européenne (Focus, 2008). Ces molécules «traceurs» dont les caractéristiques physico-chimiques sont variées (plus ou moins volatiles) permettront de couvrir une large gamme de comportement des pesticides dans l'air. Cette présélection représentative a été affinée par la suite en fonction du programme des épandages.

Tableau 2.1: Superficie agricole utilisée (SAU) en Wallonie (SPW-Agriculture, 2018)

<u>Cultures</u>	<u>Superficie [ha] en 2016</u>
Céréales	197 533
Dont froment d'hiver	136 340
Cultures industrielles	64 089
Dont betteraves sucrières	36 830
Pommes de terre	38 519
Fourrages de terres	95 451
Dont maïs fourrager	51 183
Légumes de plein air	-
Jachères	6 498
Praires permanentes	308 273
Autres	31 207
<i>Superficie agricole utilisée</i>	<i>731 570</i>

Source : SPF Economie, Direction Générale Statistique

Note pour lecture du Tableau 2.2 : Code couleur S.A. : S.A. plus volatile en rouge à S.A. moins volatile en blanc. Constante d'Henry : S.A. les plus volatiles en bleu

Tableau 2.2: Liste des substances actives sélectionnées

Substance Active	Rang ventes Belgique-2016 (SPF Santé Pub)	Ventes, Belgique, kg, 2016 (SPF Santé Pub)	Quantités utilisées, RW, kg, 2016 (DAEA)*estimation	PPP classe	PPP famille	n° CAS	Poids mol. (g/mol)	Solubilité dans eau (mg/l)	Pression de vapeur (Pa)	Constante d'Henry (Pa.m ³ /mol)
GLYPHOSATE	2	431028	8006/130000*	Herbicide	Phosphonoglycine	1071-83-6	169,08	10500	$1,31 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-7}$
PROSULFOCARBE	10	156840	40476	Herbicide	Thiocarbamate	401-730-6	251,4	13	$7,9 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^{-2}$
CYMOXANIL	19	90515	35161	Fongicide	Cyanoacetamide oxime	57966-95-7	198,2	780	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-5}$
PENDIMETHALINE	20	81540	19806	Herbicide	Dinitroaniline	40487-42-1	281,3	0,33 à 0,54	$1,94 \times 10^{-3}$	2,728
MCPA	21	81018	8357	Herbicide	Aryloxyacide	94-74-6	200,6	29390	4×10^{-4}	$5,5 \times 10^{-5}$
ACLONIFEN	22	76083	40071	Herbicide	Diphenyl ether	74070-46-5	264,7	1,4	$1,6 \times 10^{-5}$	$3,03 \times 10^{-3}$
TERBUTHYLAZINE	30	50742	22749	Herbicide	Triazine	5915-41-3	229,72	6,6	$1,5 \times 10^{-4}$	4×10^{-3}
FLUFENACET	35	41016	23050	Herbicide	oxycétamide	142459-58-3	363,34	56	9×10^{-5}	9×10^{-4}
FLUROXYPYR	48	25731	4899	Herbicide	Pyridine	69377-81-7	255	125 à 7300 (fct pH)	$3,8 \times 10^{-9}$	$1,69 \times 10^{-10}$
EPOXICONAZOLE	55	21187	12107	Fongicide	Triazole	135319-73-2	329,76	7,1	1×10^{-5}	$4,7 \times 10^{-4}$
PYRACLOSTROBINE	68	16696	6526	Fongicide	Strobilurine	175013-18-0	387,82	1,9	$2,6 \times 10^{-8}$	$5,307 \times 10^{-6}$
METRIBUZINE	71	15544	9012	Herbicide	Triazine	21087-64-9	214,3	1165	$1,21 \times 10^{-4}$	2×10^{-5}
MESOTRIONE	73	15206	2738	Herbicide	tricétone	104206-82-8	339,3	160 à 2200	$5,7 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-7}$
METOBROMURON	81	12965	2046	Herbicide	Urée	3060-89-7	259,1	328	$2,19 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$
FENPROPIDINE	89	10007	6354	Fongicide	Pipéridine	67306-00-7	273,5	530	$1,7 \times 10^{-2}$	10,7
PIRIMICARBE	96	9006	1574	Insecticide	Carbamate	23103-98-2	238,3	3100	$4,3 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-5}$
CLOPYRALIDE	97	8981	2140	Herbicide	Pyridine	1702-17-6	191,96	118 à 7850	$1,36 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-11}$
CLOMAZONE	112	6559	2585	Herbicide	Isoxazolidinone	81777-89-1	239,7	1102	$1,92 \times 10^{-2}$	$4,18 \times 10^{-3}$

2.2 Choix des sites expérimentaux et programme des essais

Situés à Gembloux, les sites expérimentaux (Figure 2.1) sont constitués de parcelles appartenant au CRA-W où sont cultivés du maïs, de froment et des pommes de terre, trois des quatre cultures majoritaires en Wallonie (en termes de surface totale cultivée) et pour lesquelles le programme de pulvérisation prévoyait le recours aux S.A. retenues.



Figure 2.1: Localisation des parcelles expérimentales du volet 1 - PROPULPPP

Sept épandages ont été étudiés. Le planning prévisionnel initial des essais de pulvérisation n'a pu être mis en œuvre pour des raisons techniques et climatiques. En effet, les conditions climatiques de cette saison culturale ont été particulières (pluies abondantes en mars-avril retardant les mises en culture, températures élevées et absence de pluies dès mai). Le bilan climatique saisonnier de l'IRM de l'été 2018 classe cette saison en très anormale (pour les précipitations) à exceptionnelle (pour les températures) (IRM, 2018). Initialement, il était prévu un démarrage à la mi-avril avec deux épandages sur la pomme de terre et sur le maïs, trois sur le froment, afin d'essayer de couvrir au mieux les pratiques culturales de chaque culture. L'étude du second traitement sur le maïs (M/E2) n'a pas pu être réalisée. Dès lors, le suivi d'un troisième épandage sur la pomme de terre (P/E3) a été ajouté. Le programme d'épandage, finalement, réalisé dans l'étude PROPULPPP, est présenté dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3: Epanrages suivis dans l'étude PROPULPPP

Culture	Pulvé	Date pulvé-éch	PPP Classe	PPP Formulation (type ; dose ha)	PPP S.A.
<u>Pomme de Terre</u>	P/E1*	14-16 mai	H	Proman (SC ; 2L/ha)	metobromuron
				Centium (CS ; 0.18L/ha)	clomazone
				Defi (EC ; 4L/ha)	prosulfocarbe
				Mistral (WG ; 0.3kg/ha)	metribuzine
	P/E2	5-7 juillet	F	Cymopur (WG ; 0.26kg/ha)	cymoxamil
	P/E3	17-19 juillet	I	Pirimor (WG ; 0.4kg/ha)	pirimicarbe
			F	Cabrio-Duo (EC ; 2.5(2.7)L/ha)	pyraclostrobine
<u>Maïs</u>	M/E1	9-11 mai	H	Stomp (CS ; 2L/ha)	pendimethaline
				Aspect T (SC ; 2L/ha)	terbuthylazine
					flufenacet
	M/E2 (non étudié)	Juin	H	Vivendi	clopyralide
				Calaris	terbuthylazine mesotrione
<u>Froment</u>	F/E1	3-5 mai	H	Bofix (ME ; 3L/ha)	fluroxypyr
					clopyralide
					MCPA
			F	Epox Top (EC ; 2L/ha)	fenpropidine epoxyconazole
	F/E2	26-28 mai	F	Cerix (EC ; 3L/ha)	pyraclostrobine epoxyconazole
			I	Pirimor (WG ; 0.25kg/ha)	pirimicarbe
			H	Round Up (SL ; 6L/ha)	glyphosate
	F/E3	3-5 sept	H	Round Up (SL ; 6L/ha)	glyphosate
Code couleur S.A. : S.A. plus volatile en rouge à S.A. moins volatile en blanc					
*une alternative P/E1 'Novitron (aclonifen et clomazone) - Sencor – Defi' a été envisagée (fonction des conditions météorologiques) mais non retenue					

Les caractéristiques techniques des pulvérisations suivies sont reprises dans le Tableau 2.4. La parcelle de pommes de terre est louée au CRA-W par un agriculteur qui a effectué les différentes applications avec son matériel. Les épandages sur les champs de maïs et de froment sont réalisés par les techniciens agricoles du CRA-W avec le matériel du centre.

Tableau 2.4: Caractéristiques techniques des pulvérisations - Volet 1 - PROPULPPP

Culture	n° épandage	Date épandage	Matériel de pulvérisation (buses et rampe)			Paramètres de pulvérisation			
			Nombre de buses	Réduction de dérive	Longueur Rampe	Hauteur*	Vitesse	Volume ha	Pression
Pomme de terre	P/E1	14-mai	72	50%	36 m	1 m	9-10 km/h	200 L/ha	2,5 bars
	P/E2	05-juil				1 m	9-10 km/h	200 L/ha	2,5 bars
	P/E3	17-juil				1,2 m	9-10 km/h	200 L/ha	3 bars
Maïs	M/E1	09-mai	48	0%	24 m	0,7 m	8,2 km/h	200 L/ha	2,1 bars
Froment	F/E1	03-mai	48	0%	24 m	0,5 m	8,2 km/h	200 L/ha	2,1 bars
	F/E2	26-mai				0,7 m	8,2 km/h	200 L/ha	3,1 bars
	F/E3	03-sept				1 m	10 km/h	200 L/ha	2,5 bars

* Hauteur de la rampe au-dessus de la culture

2.3 Description du dispositif de mesures et du protocole expérimental

Les essais du volet 1 sont menés sur 3 cultures selon un dispositif de mesure et des modalités de prélèvements définis pour répondre aux objectifs visés. Plusieurs capteurs sont positionnés simultanément à différentes distances et relevés à différents temps après la pulvérisation.

2.3.1 Capteurs

Deux catégories de collecteurs sont utilisées: capteurs actifs et collecteurs passifs. Ils ont permis, respectivement, d'intercepter la dérive sous forme gazeuse (volatilisation) et sous forme de particules et gouttelettes en suspension.

Capteurs actifs:

Les prélèvements de pesticides dans l'air (Figure 2.2 & Figure 2.3) ont été réalisés avec un échantillonneur (Total Suspended Particulate (TSP) High Volume Sampler, ThermoFisher scientific, Breda, Pays-Bas) aspirant l'air à un débit de 4m³/h. L'air aspiré passe par un filtre en quartz (Pallflex, PallLife Science, Hoegaarden, Belgique) qui retient les pesticides associés aux matières particulaires et une cartouche constituée de mousse et de résine (ORBO 2500 precleaned large PUF/Amberlite® XAD®-2/PUF, Supelco, USA) qui capture les molécules à l'état gazeux. Ces cartouches sont conformes aux normes US-EPA (1980) et ASTM relatives à l'analyse de pesticides dans l'air. La méthode de prélèvement des pesticides employée dans le projet s'appuie sur la norme AFNOR XP X43-058 relative au dosage des substances phytosanitaires dans l'air ambiant et repose sur l'expérience acquise lors du projet EXPOPESTEN.

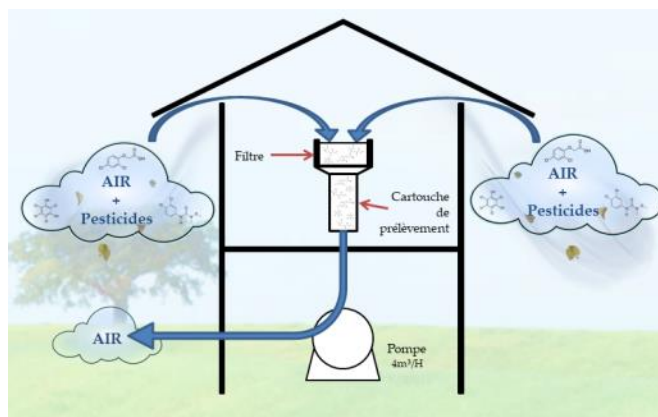


Figure 2.2: Schéma représentant le principe d'échantillonnage



Figure 2.3 (a & b): Echantillonneur d'air & Tête de prélèvement (Capteur actif 'Air')

Collecteurs passifs:

Deux types de collecteurs passifs, verticaux et horizontaux, ont été mis en œuvre. Tous les deux sont en papier de cellulose (Feuille Grade 50, 46/57 cm, GE Healthcare Whatman).

Les collecteurs verticaux mesurent 10 cm sur 1 m et ont été placés sur des supports dont la base est à 50 cm du sol (Figure 2.4). Ils sont destinés à collecter les aérosols à la hauteur des cibles potentielles c'est-à-dire les personnes pouvant être présentes (hors opérateurs) à proximité des champs traités (riverains, spectateurs (bystanders), promeneurs...), adultes et enfants.

De dimensions 46/57 cm (dimensions fournisseurs, initialement il était prévu 50/50 cm), les collecteurs horizontaux sont fixés sur des supports métalliques, haut d'environ 40 cm (Figure 2.5). Ils sont destinés à collecter les dépôts.



Figure 2.4: Collecteur passif vertical



Figure 2.5: Collecteur passif horizontal

2.3.2 Configuration du site de mesure

Les sites expérimentaux ont été choisis aussi en fonction de leur orientation. La parcelle traitée et le site de mesure doivent être dans l'axe des vents dominants, les équipements de mesure devant se trouver sous le vent (downwind), donc à l'aval de la parcelle traitée (par rapport au vent). Idéalement, il faut que, durant tout l'essai, le vent souffle du champ traité vers le site de mesure. Un mât météo, appartenant au CRA-W, a été placé sur le site afin de mesurer en continu les conditions météorologiques pendant l'essai. Il s'agit d'une station météorologique mobile de marque Pessl (modèle : iMetos 2 imt300+).

Deux zones sont distinguées sur chaque site expérimental: une **zone sans barrière** (notée X) et une zone **avec barrière** (notée B) (Figure 2.6). Ces zones sont espacées, entre elles, d'une cinquantaine de mètres. La barrière est un filet anti-insectes (Howicover, HDPE, 50 g/m², Howitec Netting). Pour les essais au champ, ce filet est mis en double couche. Les caractéristiques du filet ont été testées en tunnel à vent à Gembloux AgroBioTech. Les résultats obtenus pour la modalité '2 couches' indiquent une porosité de 60 % et une réduction de la vitesse du vent d'environ 21%. La description complète

et les résultats détaillés des tests en tunnel sont repris dans le volet 2 du projet (rapport en annexe). Longue de 50 m et haute de 2 m, la barrière est placée à 1 m du bord du champ traité (Figure 2.7).

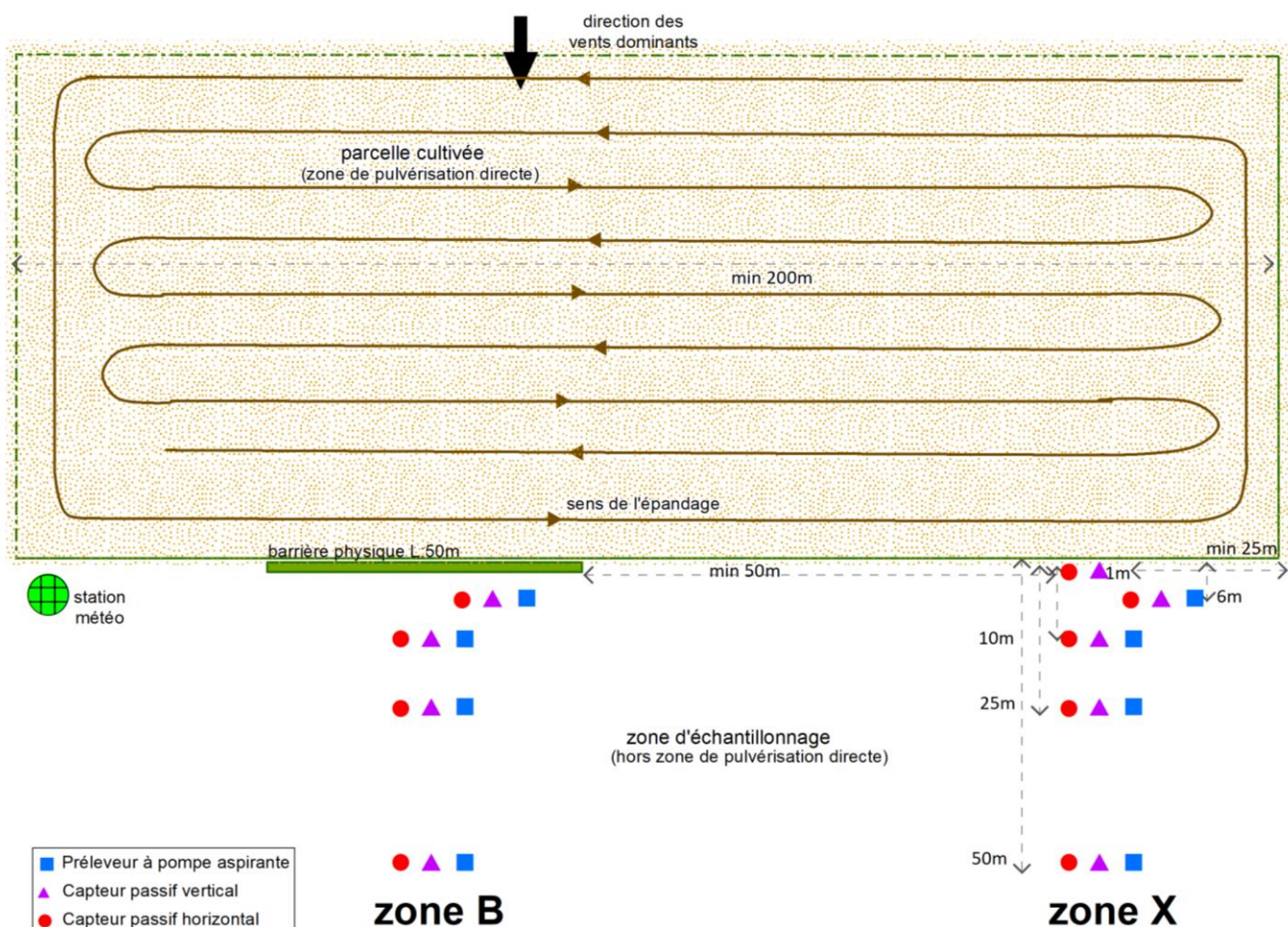


Figure 2.6: Schéma du site expérimental

Les capteurs sont placés sur plusieurs lignes parallèles situées à différentes distances **depuis le bord du champ : 1 m, 6 m, 10 m, 25 m et 50 m**. La ligne '1 m' n'existe pas sur la zone 'B' puisqu'elle correspondrait à cet endroit à la barrière (Figure 2.7). Les capteurs des deux premières lignes sont décalés afin de limiter au maximum les éventuelles interférences entre capteurs de dimensions différentes (Figure 2.8).

Chaque ligne comporte les trois capteurs, distants de 5 m ; excepté sur la ligne '1m' où le capteur actif 'Air' est absent. En effet, vu la proximité du champ, le risque de saturation directe de la cartouche est grand à ajouter au risque de condensation de la phase liquide du produit (très présente dans cette zone très rapprochée du champ).

Ce dispositif doit permettre l'étude de l'évolution de l'exposition en fonction de l'éloignement à la source.



Figure 2.7: Volet 1 - Illustration de la zone de mesure avec barrière (B)



Figure 2.8: Volet 1 - Illustrations de la zone de mesure sans barrière (X)

2.3.3 Plan d'échantillonnage

Les collecteurs placés sur le site de mesure sont relevés à différents moments : **2h, 12h, 24h, 48h après la pulvérisation**. A chaque relève, les filtres en cellulose et les cartouches 'Air' sont remplacés par des collecteurs vierges. Afin de réduire le temps de collecte pour conserver un temps d'exposition similaire pour tous les capteurs, deux équipes assurent les relèves sur le terrain (site X et site B). Les relèves démarrent de la ligne la plus éloignée du champ (50 m) vers le bord du champ. Pour les capteurs passifs, où le préleveur est directement en contact avec le papier collecteur, des gants de laboratoire sont utilisés (une paire par ligne). Les filtres en cellulose sont roulés et stockés dans des flacons en verre brun. Le conditionnement des cartouches 'Air' se fait dans un local au CRA-W. Tous les échantillons sont stockés en chambre froide avant d'être acheminés vers l'ISSEP pour l'extraction (étape préalable à l'analyse proprement-dite).

Le jour précédent la pulvérisation, des 'blancs' de terrain (h0) sont réalisés pour les 3 types de capteurs. Leur durée d'exposition est de minimum 5 h.

Ce dispositif doit permettre l'étude de l'évolution de la dérive et de la volatilisation en fonction du temps écoulé depuis l'épandage.

2.4 Méthodes d'analyse des échantillons

2.4.1 Analyses

Après prélèvement, les filtres en cellulose et les cartouches ont été acheminés au laboratoire et stockés à 4°C, à l'abri de la lumière, avant extraction.

Les pesticides sont extraits par immersion dans un bain de 700 ml de solvant (mélange d'hexane/acétone/méthanol, 50 :40 :10, v :v :v) pendant 4 heures dans un soxhlet, dans le cas des cartouches et par 200 ml du même mélange pendant 2 heures dans le cas des filtres. Les extraits sont ensuite concentrés dans un évaporateur de type Büchi jusqu'à obtenir un volume de 10 ml. Le glyphosate quant à lui a été extrait à l'eau. Une dérivatisation au FMOC et une concentration SPE (OASIS HLB) ont été nécessaires avant analyse par LC-MS/MS (Quattro Micro).

Ces extraits sont destinés soit à l'analyse par chromatographie liquide haute performance couplée à un spectromètre de masse (LC-MS/MS) au sein de l'ISSEP soit au CRA-W en fonction des pesticides analysés (Tableau 2.2).

L'extrait destiné à l'analyse par LC-MS/MS au sein de l'ISSEP est évaporé jusqu'à 1 ml sous azote et dilué dans 10 ml d'un mélange eau/méthanol (80/20). Les pesticides sont séparés en utilisant un Acquity H-class (Waters, Zellik, Belgique). Cinq microlitres de l'extrait sont injectés sur une colonne UPLC BEH-C18 (1.7 µm, 2.1 x 100 mm) (Waters, Zellik, Belgique) gardée à 45°C. Le flux de solvant est de 350 µl/min. Les pesticides sont détectés par MS/MS en utilisant un Triple Quadrupole XEVO TQ-S (Waters, Zellik, Belgique). Le glyphosate est séparé quant à lui en utilisant une Alliance (Waters, Zellik, Belgique). Vingt microlitres de l'extrait sont injectés sur une colonne Atlantis dC18 (3 µm, 2.1 x 150 mm) (Waters, Zellik, Belgique) gardée à 40°C. Le flux de solvant est de 250 µl/min. Le glyphosate est détecté par MS/MS en utilisant un Quattro Micro (Waters, Zellik, Belgique). La confirmation de l'identité du pic est assurée par la comparaison de son temps de rétention avec celui de l'étalon interne mais aussi surtout par l'utilisation de la détection par spectrométrie de masse (triple quadripôle) qui permet le criblage de l'ion précurseur du constituant et la recherche de ses 2 ions filles caractéristiques dans une fenêtre d'élution précise.

L'étalonnage se fait par la méthode de l'étalonnage interne en utilisant des substances deutérées correspondantes aux pesticides à analyser ou avec une configuration proche. Les courbes d'étalonnage quadratiques en 1/x (sur une gamme allant de 0,5 à 40 pg/µl) ont été établies avec une solution de pesticides certifiée (Riedel-de Haën, Seelze, Allemagne) et une bonne corrélation ($r = 0,99$) a été obtenue pour chaque pesticide.

L'extrait (méthanol) destiné à l'analyse par LC-MS/MS au sein du CRA-W est soit dilué 10 fois dans l'eau, 100 ou 1000 fois dans un mélange eau / méthanol (90/10) soit évaporé jusqu'à sec sous azote et dissous dans 1 ml d'un mélange eau/méthanol (90/10). Les pesticides sont séparés en utilisant un UHPLC Nexera (Shimadzu, USA). Un, cinq ou 10 microlitres de l'extrait sont injectés sur une colonne

Phenomenex LCTM Kinetex Biphenyl, (100 mm x 2.1 mm i.d., 2.6 µm taille des particules) (Phenomenex, USA) gardée à 40°C. Le flux de solvant est de 500 µl/min. Les pesticides sont détectés par MS/MS en utilisant un Triple Quadripôle ABSciex 5500QTRAP (ABSciex, Singapour). La confirmation de l'identité du pic est assurée par la comparaison de son temps de rétention avec celui de l'étalon mais aussi surtout par l'utilisation de la détection par spectrométrie de masse (triple quadripôle) qui permet le criblage de l'ion précurseur du constituant et la recherche de ses 2 ions fils caractéristiques dans une fenêtre d'élution précise.

La quantification se fait par la méthode de l'étalonnage externe. Les droites d'étalonnage (0,01 à 50 pg/µl) ont été réalisées avec une solution de pesticides certifiés (Pestanal, Sigma-Aldrich, Allemagne et Dr Ehrenstorfer, LGC, Allemagne). Les échantillons et la droite leur correspondant sont dans des proportions en matrice et en solvant identiques. Le calcul de la concentration des molécules dans les échantillons utilise des portions linéaires de droite d'au-moins 3 points encadrant cette concentration. Les coefficients de détermination (R^2) sont ≥ 0.99 dans la gamme de concentration utilisée et ce, pour chaque pesticide.

Tableau 2.5: Substances actives retenues et méthode d'analyse correspondante

<u>Pesticides</u>	<u>Méthode analytique</u>	<u>Laboratoire en charge analyse</u>	<u>Appareil utilisé</u>	<u>LOQ (ng)</u>
clomazone	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap	0.1
clopyralide	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S	20
cymoxanil	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S	20
epoxiconazole	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S	10
epoxiconazole	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap	0.3
fenpropidine	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S	10
flufenacet	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap	0.1
fluroxypyr	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S	20
glyphosate	HPLC-MS/MS	ISSeP	Quattro Micro	20
MCPA	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S	20
metobromuron	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap	0.2
metribuzine	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap	0.2
pendimethaline	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap	1
pirimicarbe	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap	0.3
prosulfocarbe	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap	1
pyraclostrobine	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap	0.1
terbuthylazine	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap	1

2.4.2 Qualité de la mesure

Les limites de quantification (LOQ) ont été déterminées et validées lors du projet EXPOPESTEN (ISSeP, 2018). Les LOQ obtenues étaient de 10 ng pour 2 pesticides et de 20 ng pour les 5 autres. Les LOQ peuvent différer d'une S.A. à l'autre. En effet, elles dépendent de la réponse que l'on obtient par rapport au bruit (rapport S/N) et sont propres à chaque substance. Un meilleur rapport S/N pour un composé permet de donner une LOQ plus faible et inversement. A noter que les LOQ ne sont pas ramenées à des quantités par surface ou par volume car celles-ci étaient variables en fonction de la durée du prélèvement ou du type de filtre utilisé. Les limites de quantification (LOQ) pour les pesticides recherchés sont présentées dans le Tableau 2.5.

Afin de vérifier l'absence de contamination des supports de prélèvement lors de la préparation et du transport, des « blancs terrains » ont été analysés. Une série de « blancs terrains » consiste en une cartouche de prélèvements et deux filtres horizontaux et verticaux, préparés de manière identique aux supports de prélèvement des échantillons (conditionnement pour le transport sur site, blanc à jour J-1)(voir Annexe). Les blancs sont transportés sur un site d'échantillonnage, placés dans le préleveur dans le cas de la cartouche et placés sur site dans le cas des filtres. Ils sont ensuite laissés sur place en moyenne 5 heures (avec conditionnement d'air pour la cartouche), retirés et conditionnés pour le retour en laboratoire. Une série de « blancs terrains » a été préparée pour chaque épandage.

Un contrôle de la réponse (QC) du système chromatographique est réalisé toutes les 10 injections afin de vérifier la qualité des méthodes d'analyse au cours des différents épandages.

Le diméthoate-d6, le MCPA-d6, le tébuconazole-d6 et la déséthylatrazine-d6 dans le cas des pesticides et le glyphosate-d6 pour l'analyse du glyphosate, ont servi d'étalons internes « analytiques ». Au terme des procédures de mesure, les concentrations de ces composés permettent d'estimer les pertes pouvant avoir lieu lors de l'extraction.

Au niveau du CRA-W, la qualité des résultats est assurée au cours d'une séquence par l'encadrement des échantillons par la droite de référence, l'injection des échantillons en double et la concordance entre les résultats calculés sur l'ion fils de quantification et ceux calculés sur l'ion fils de confirmation. Seuls les résultats sur l'ion de quantification sont rapportés. De plus, en cas de doute sur le résultat d'un échantillon, celui-ci est recommencé.

3 Résultats et interprétation

Le nombre de résultats obtenus lors des essais sur le terrain est très important. 107 échantillons ont été collectés par campagne pour lesquels entre 1 et 5 substances actives (S.A.) sont dosées. Ils sont analysés globalement afin de dégager les grandes tendances.

Dans cette phase d'interprétation, les conditions météorologiques, vu leur caractère local et difficilement extrapolable, ne sont pas explicitement prises en considération. A l'exception de l'épandage F/E1 mentionné ci-dessous, la situation météorologique était favorable à la dérive et volatilisation vers le site de prélèvement. En effet, généralement, pendant toute la durée de ces essais, le vent était orienté du champ traité vers le site de mesure, ce qui correspond à une situation 'worst-case', en termes d'exposition.

Le premier épandage sur le champ de froment (F/E1) n'a pas été intégré dans l'analyse globale. En effet, un très faible taux de restitution a été observé. Les conditions météorologiques, et spécifiquement la direction du vent, en sont la cause principale. Durant ce premier essai, le vent a, majoritairement, soufflé du site de mesures vers le champ traité.

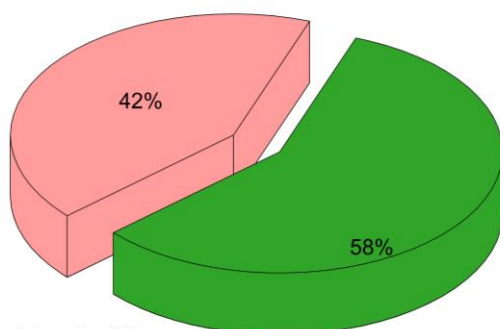
Le glyphosate, molécule très polaire, ne peut être extrait des cartouches PUF-XAD employées pour la captation des S.A. via les méthodes classiques 'Pesticides' (voir méthodes d'analyse). Dès lors, le glyphosate ne sera pas étudié via les capteurs actifs 'Air'.

3.1 Impact de la barrière sur l'exposition des riverains

Afin de définir l'impact de la présence de la barrière sur la dispersion des pesticides dans l'air, les concentrations mesurées sur l'ensemble des capteurs, à tous les pas de temps et distances d'échantillonnage des deux configurations (zone avec barrière 'B' et zone sans barrière 'X') ont été respectivement comparées. Tous les cas où les concentrations mesurées sur la zone protégée par une barrière se sont révélées supérieures à celles constatées sur la zone qui en était dépourvue ont été comptabilisés ('B>X'), quelle que soit l'importance du différentiel de concentration.

Dans 6 cas sur 10, la barrière a un impact positif sur la réduction des pesticides, toutes observations confondues (Figure 3.1). On constate donc que dans la majorité des cas les quantités de pesticides mesurés sur les capteurs disposés dans les zones protégées par la barrière (zone B) sont inférieures à celles mesurées au niveau des zones sans barrière (zone X). Quantitativement, la différence entre les concentrations mesurées au niveau des zones avec barrière 'B' et celles relevées au droit des sites sans barrière 'X' varie de quelques % à 100% (Figure 3.2). Les réductions totales (100 %) relèvent, essentiellement, de cas où les échantillons de la zone avec barrière 'B' sont inférieures à la limite de quantification (<LOQ), alors que le pesticide a été observé et mesuré sur la zone sans barrière 'X'. La majorité des concentrations des échantillons des zones 'B' sont diminuées d'une dizaine de % à 50 % par rapport à celles des échantillons des zones sans barrière 'X'. Ce premier constat est affiné, par la suite, via une analyse par catégorie, selon la distance d'échantillonnage, le temps, le type de capteurs.

Impact positif de la barrière (X>B)
Pas d'impact de la barrière (B>X)



Nombre d'observations: 652
(P/E1, P/E2, P/E3, M/E1, F/E2, F/E3)

Figure 3.1: Impact de la barrière sur l'exposition des riverains - Situation globale

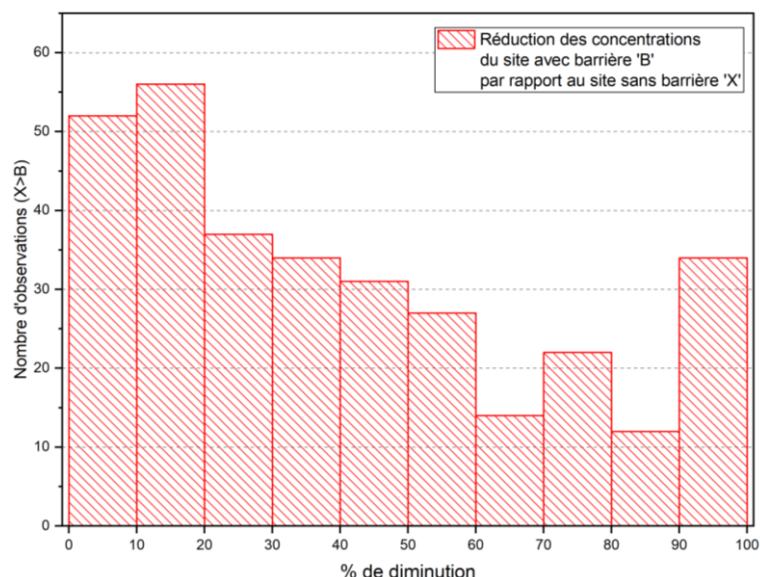


Figure 3.2: Histogramme illustrant la diminution des quantités de S.A. collectées par les capteurs placés dans les zones avec barrière par rapport à celles récoltées par les capteurs installés dans les zones sans barrière

La somme des dépôts, à toutes les distances et tous les temps, a été effectuée par S.A. pour chaque capteur passif. De ces valeurs de concentrations cumulées (sur 50 m et 48 h), le % de dérive¹ totale des dépôts est calculé pour les collecteurs horizontaux et verticaux (Tableau 3.1). Sur le site sans barrière (X), pour quelques S.A., la dérive sédimentaire totale est supérieure à 8 % (valeur à rapporter à la quantité appliquée au m²). Elle atteint même plus de 40 % pour le cymoxanil. Sur le site avec barrière (B), le % de dérive sédimentaire totale est, pour chaque S.A. nettement inférieur à celui calculé dans l'autre configuration, confortant l'observation de l'impact positif de la présence de la barrière.

Tableau 3.1: % de dérive sédimentaire totale par capteur passif pour chaque substance active

Substance Active	Dose SA appliquée (g/m ²)	% dérive totale - Collecteurs horizontaux	% dérive totale - Collecteurs verticaux	% dérive totale - Site <u>sans</u> barrière	% dérive totale - Collecteurs horizontaux	% dérive totale - Collecteurs verticaux	% dérive totale - Site <u>avec</u> barrière
		Site sans barrière X*			Site avec barrière B		
Clomazone	0,00648	3,88	4,19	8,08 (2,85)	0,65	0,76	1,41
Terbutylazine	0,0666	1,06	0,26	1,32 (0,28)	0,1	0,06	0,16
Pyraclostrobine F	0,01998	0,27	0,05	0,32 (0,01)	0,004	0,002	0,006
Epoxyconazole	0,01248	0,4	0,11	0,51 (0,07)	0,03	0,05	0,07
Pirimicarbe F	0,0125	0,25	0,14	0,39 (0,17)	0,1	0,17	0,27
Glyphosate	0,216	0,17	0,01	0,18 (0,03)	0,01	0,002	0,012
Metribuzine	0,021	2,53	3,10	5,63 (2,01)	0,41	0,57	0,97
Metobromuron	0,1	4,01	4,91	8,93 (3,57)	0,86	0,84	1,7
Prosulfocarbe	0,32	4,22	4,54	8,76 (3,67)	1,02	1,09	2,12
Cymoxanil	0,0091	18,4	22,78	41,18 (8,48)	3,71	7,04	10,75
Pirimicarbe PDT	0,02	1,28	1,68	2,95 (1,6)	0,3	0,5	0,8

¹ Le pourcentage de dérive est le rapport entre la quantité de S.A. collectée par unité de surface et la dose appliquée de S.A. (quantité pulvérisée à l'hectare).

Pyraclostrobine PDT	0,01088	1,71	1,57	3,29 (0,64)	0,03	0,02	0,05
Flufenacet	0,04	1,1	0,25	1,36 (0,28)	0,1	0,04	0,14
Pendimethaline	0,091	0,88	0,27	1,14 (0,27)	0,09	0,14	0,23

*Les chiffres entre parenthèse représentent le % de dérive sédimentaire totale sur le site sans barrière sans les capteurs à 1 m (absence de la zone avec barrière)

Impact de la barrière en fonction de la distance (Figure 3.3). Globalement, l'impact de la barrière est positif sur la réduction de la dispersion des pesticides, quelle que soit la distance. A toutes les distances échantillonnées, plus de la moitié des résultats indiquent une quantité moindre mesurée sur les capteurs placés dans les zones avec barrière. Cependant, l'influence de la barrière sur la réduction de la dispersion des pesticides est plus importante dans les zones proches du champ. Les 2/3 des observations réalisées à 6 m du bord du champ traité montrent en effet des concentrations en pesticides inférieures sur les zones avec barrière par rapport à celles relevées dans les zones sans barrière. La réduction de dispersion des pesticides attribuable aux barrières reste toujours relativement bien marquée à 50 m du bord du champ traité.

La distribution du % de réduction des concentrations en fonction de la distance est assez similaire d'une ligne de capteurs à l'autre (6-10-25-50 m du champ). La majorité des échantillons ont un taux de réduction < 50 % (Figure 3.4).

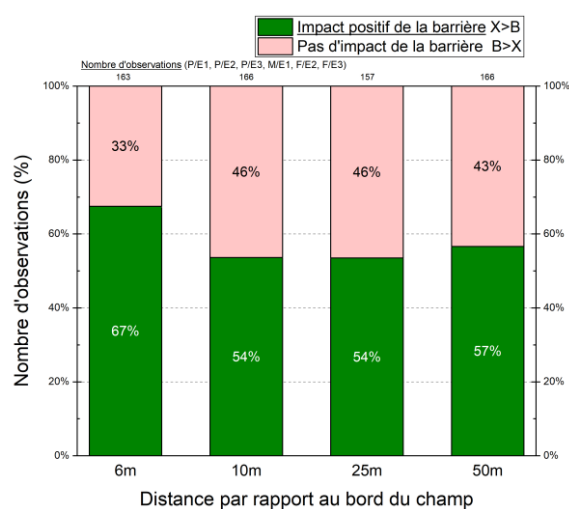


Figure 3.3: Impact de la barrière en fonction de la distance par rapport au champ

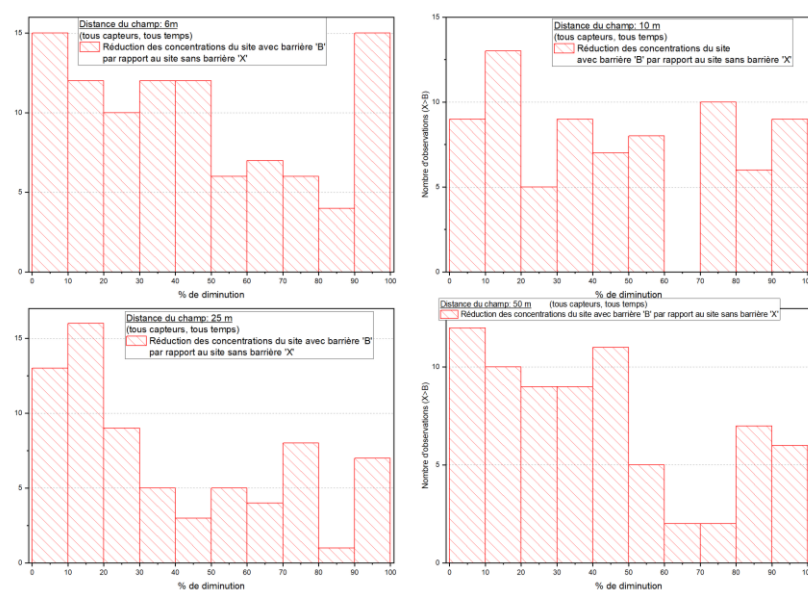


Figure 3.4: Histogrammes illustrant la diminution des quantités de S.A. collectées par les capteurs placés dans les zones avec barrière par rapport à celles récoltées par les capteurs installés dans les zones sans barrière en fonction de la distance par rapport au champ

Impact de la barrière en fonction du temps (Figure 3.5). Globalement, les résultats montrent que la présence d'une barrière contribue à réduire les pesticides quel que soit le moment après la pulvérisation considéré. Dans les moments qui suivent directement l'épandage (h+2), le recours à

une barrière permet de réduire les quantités de substances actives de pesticides récoltées sur les capteurs dans 70 % des observations. Cet impact positif est toujours bien observé dans les 12 heures qui suivent l'épandage. Par contre, au-delà de 12 h après la pulvérisation, on est amené à constater que les quantités de pesticides récoltées sur les zones dotées d'une barrière sont moins d'une fois sur deux inférieures à celles relevées dans les zones sans barrière. L'impact de la barrière s'estompe.

Les histogrammes (Figure 3.6) reprenant le % de réduction des quantités de S.A. en fonction du temps écoulé depuis la pulvérisation confirment l'analyse qualitative. La réduction des concentrations au-delà de 12 h est moins importante que dans les premières heures qui suivent l'épandage. Après 2 h d'exposition, le taux de réduction est relativement important et variable. Pour les périodes d'échantillonnage suivantes, la majorité des échantillons présentent un taux de diminution plus faible, souvent < 40 %, voire < 20 %. L'impact de la barrière après 12 h est donc très faible.

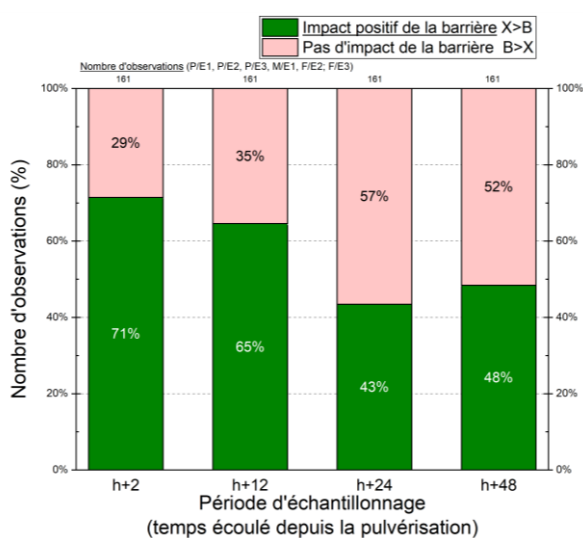


Figure 3.5: Impact de la barrière en fonction du temps écoulé depuis la pulvérisation

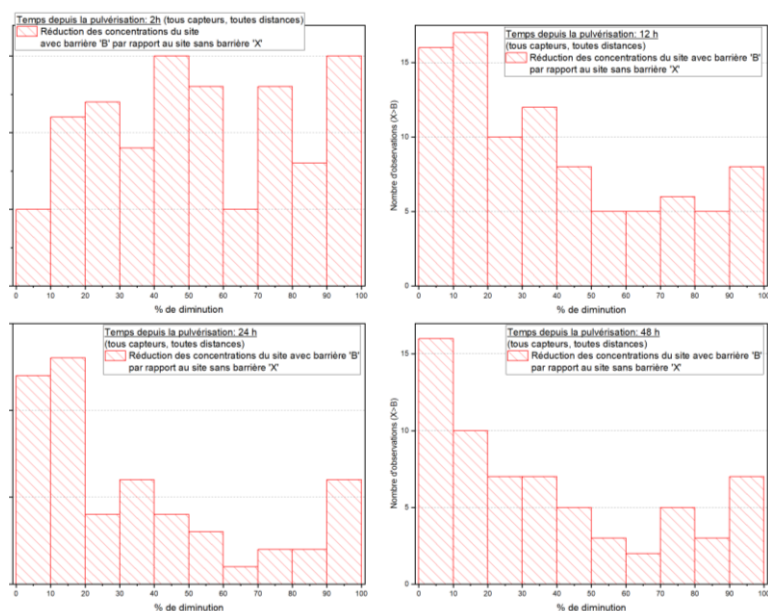


Figure 3.6: Histogrammes illustrant la diminution des quantités de S.A. collectées par les capteurs placés dans les zones avec barrière par rapport à celles récoltées par les capteurs installés dans les zones sans barrière en fonction du temps

Impact de la barrière en fonction du capteur (Figure 3.7). Globalement, l'utilisation d'une barrière permet de réduire la quantité de S.A. récoltée, quel que soit le type de capteur. La réduction semble plus importante pour les capteurs actifs 'Air', c'est-à-dire pour la fraction gazeuse de la dérive. Pour ce type de capteur, dans 71 % des observations, la quantité de S.A. collectée sur la zone avec barrière est inférieure à celle mesurée dans la zone sans barrière. Pour ce qui est des capteurs passifs, tant horizontaux que verticaux, la présence de la barrière permet de réduire la quantité de S.A. captées dans environ un cas sur deux (respectivement 50 % et 54 %).

Pour les capteurs actifs 'Air', le % de diminution est variable (Figure 3.8). Le nombre d'échantillons par classes retenues pour tracer l'histogramme est relativement constant, excepté pour la tranche 90-100 %. La fréquence importante des valeurs '<LOQ' dans les résultats des échantillons des capteurs actifs 'Air' de la zone avec barrière peut expliquer l'importance de cette classe. La présence de la barrière peut expliquer que ces S.A. soient présentes en quantités en trop faibles pour être mesurées (voire détectées). Cependant, ces faibles taux sont aussi explicables par des volatilités faibles. En ce qui concerne les collecteurs passifs, pour la majorité des observations, le taux de réduction est inférieur à 50 % (Figure 3.8). Néanmoins, on note de plus fortes réductions sur les capteurs passifs verticaux.

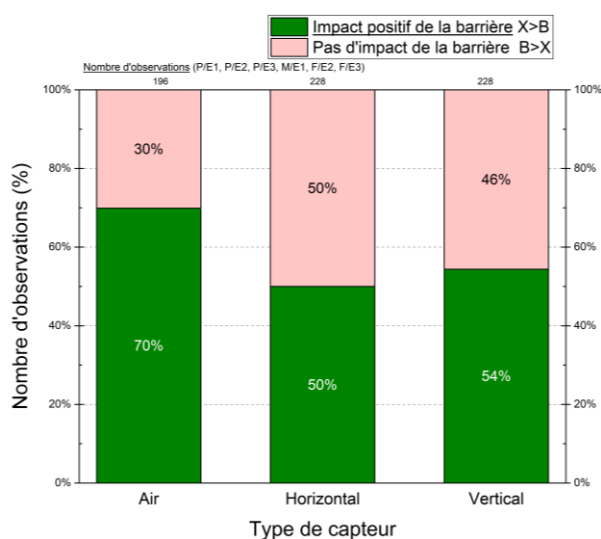


Figure 3.7: Impact de la barrière en fonction du type de capteur

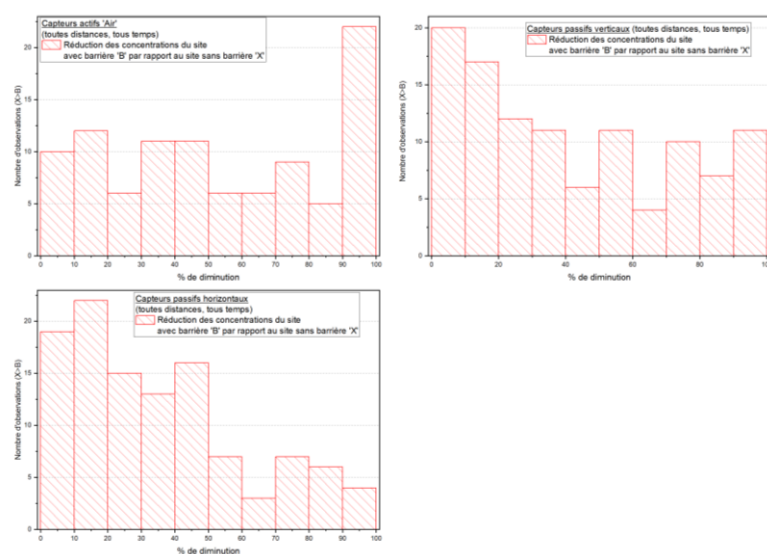


Figure 3.8: Histogrammes illustrant la diminution des quantités de S.A. collectées par les capteurs placés dans les zones avec barrière par rapport à celles récoltées par les capteurs installés dans les zones sans barrière en fonction du type de capteur

Impact de la barrière : conclusion

Lors des essais réalisés dans le projet PROPULPPP, dans 60% des observations, la barrière a un impact positif sur la réduction des pesticides. Cet impact se marque aussi dans l'analyse du % de dérive totale par substances active. La barrière est davantage efficace dans les zones proches du champ (6 m), sans pour autant devenir inefficace à plus longue distance (50 m). Ces observations ont également été reportées dans d'autres études (Butler Ellis *et al*, 2010a sur la modélisation des vapeurs de pesticides; Hewitt *et al*, 2010 sur le spray drift, étude des dépôts sur collecteurs passifs verticaux). On note, donc, un impact positif appréciable de la barrière dans les heures qui suivent l'épandage. La barrière continue avoir un impact positif sur la quantité de pesticides retrouvés dans l'air, la journée (ou la nuit) qui suit. Au-delà, l'effet positif se réduit. Les taux de réduction mesurés entre les configurations sans barrière et avec barrière sont majoritairement compris entre quelques % et 50 %.

3.2 Impact de la distance à la source sur l'exposition des riverains

Pour étudier l'impact de la distance au champ traité sur l'exposition des riverains, les concentrations mesurées sont présentées en fonction de la distance au champ. Ces graphiques sont dressés pour les zones sans barrière (X) et avec barrière (B) et regroupent toutes les substances actives épandues dans les essais de terrain.

Pour chaque S.A., les concentrations mesurées à chacune des périodes d'échantillonnage, sur les capteurs passifs positionnés aux distances retenues sont additionnées. En d'autres mots, les concentrations en métribuzine, par exemple, des échantillons prélevés, à toutes les périodes retenues (h+2, h+12, h+24, h+48), sur le capteur passif horizontal positionné à 10 m dans la zone sans barrière 'X' sont agrégées en une seule valeur. On obtient ainsi la quantité cumulée par surface unitaire (m²) sur les 2 jours de l'essai pour toutes les S.A., à toutes les distances en distinguant le type de capteur passif.

Pour les échantillons issus des capteurs actifs 'Air', les laboratoires ont fourni des concentrations (quantité de S.A. par unité de volume d'air). Ces valeurs sont le quotient des quantités dosées par le volume d'air aspiré par la pompe durant la période de prélèvement. Par la suite, la moyenne pondérée est calculée sur l'ensemble de la période considérée et est reportée en fonction de la distance.

$$Cm_{Ti} = (C1 * T1 + C2 * T2 + C3 * T3 + C4 * T4 + + Ci * Ti) / \sum Ti$$

Avec

Ci = concentration en S.A. dans l'air ng/m³ ; pendant la période Ti ;

Ti = période en h pendant laquelle la concentration de pesticide dans l'air = Ci (durée du prélèvement)

Pour les échantillons des capteurs 'Air', certains résultats n'ont pas été pris en considération (ces données sont dites censurées ou 'nondetect data'). Il s'agit de cas où les S.A. n'ont pu être quantifiées (<LOQ, limit of quantification) ou même détectées (<LOD, limit of detection). Dans ces cas, pour le calcul de la moyenne pondérée, on attribue respectivement la valeur de 0.5*LOQ ou de 0.5*LOD (EPA, 2006 ; AQUILA, 2011). Les valeurs de ces limites sont calculées et fournies par les laboratoires (voir chapitre 'Analyses'). Cependant, si plus de 50 % des valeurs sont '<LOQ', la concentration moyenne pondérée n'a pas été calculée. Cette valeur est estimée non représentative. Ainsi, la courbe des concentrations de certaines substances actives n'a pas été reportée sur les graphiques 'Capteurs actifs Air' ou que partiellement : pyraclostrobine et pirimicarbe (épandages froment et pomme de terre) et époxiconazole. Sur les graphiques des Figure 3.9, Figure 3.10, Figure 3.11, Figure 3.12 et Figure 3.13, les évolutions des concentrations mesurées sur les différents collecteurs passifs des zones sans barrière 'X' et des zones avec barrière 'B' sont présentées. Globalement, quels que soient les zones, les capteurs ou les substances actives considérés, les quantités cumulées (sur toute la période d'observation) diminuent en fonction de la distance au champ. Cette décroissance se marque davantage dans les zones proches du champ, comme le démontre la comparaison des gradients des courbes d'évolution. A mesure que l'on s'éloigne du champ traité, la décroissance devient, généralement, plus linéaire.

Sur les capteurs passifs horizontaux, une nette diminution de concentration est observée, pour toutes les S.A. : (a) avec la distance (particulièrement les 6 premiers mètres) et (b) entre les sites sans

barrière X et avec barrière B. L'évolution des teneurs est relativement conforme à ce qui est attendu (décroissance en fonction de la distance). Cependant, pour le glyphosate, des augmentations de quantités relevées par surface unitaire sont, parfois, observées à mesure que l'on s'éloigne du champ. Cette augmentation de la concentration s'observe, en fait, avec les échantillons prélevés à h+6. Durant cette période, la vitesse moyenne du vent était légèrement plus élevée par rapport à la période précédente (h+2), avec un vent de même secteur (du champ traité vers le site de mesure). Les particules en suspension ont donc pu être transportées plus loin de la source.

Les tendances sur les capteurs verticaux sont similaires à celles observées sur les capteurs horizontaux. Cependant, le comportement de l'évolution de ces concentrations est plus atypique pour quelques S.A. En effet, à 10 m du champ (voire à 25 m), les teneurs en S.A. augmentent (à toutes les périodes d'échantillonnage). Toutes ces S.A. dont le mode d'évolution se révèle atypique, ont été épandues lors du même épandage (P/E1). L'hypothèse d'une influence de la météo est probable.

A partir des échantillons collectés via les capteurs actifs, c-à-d les pompes à air, des courbes d'évolution des concentrations en S.A. mesurées dans l'air en fonction de l'éloignement à la source sont présentées pour deux périodes de mesure : 0-2h et 0-48h (Figure 3.13, Figure 3.14). Elles sont construites à partir des concentrations moyennes pondérées, calculées sur l'ensemble de la période considérée, respectivement 2h et 48h.

L'examen global de ces courbes montre que la décroissance en fonction de l'éloignement au champ n'est pas systématique et régulière.

Sur la première période de prélèvement (0-2h), la tendance à la diminution de la quantité de S.A. présente dans l'air en fonction de la distance au champ traité est chaotique. Certes, le pic de concentration est souvent mesuré à 6 m. Mais cela ne se vérifie pas pour toutes les situations, notamment sur les échantillons provenant des capteurs de la zone avec barrière. Sur cette période (0-2h), des quantités de pesticides plus importantes sont mesurées sur les capteurs plus éloignés du champ traité, tant dans la zone sans barrière (X) qu'avec barrière (B). Entre autres, avec les S.A. épandues sur le champ de maïs (M/E1), pendimethaline, terbuthylazine et flufenacet. Ces deux dernières ont des courbes d'évolution des concentrations en fonction de la distance assez similaires. Un pic de concentration, mesurée sur les capteurs de la zone sans barrière (X), est observé à 10 m du champ. Un léger pic est constaté pour la pendimethaline à 25 m du champ traité. Les S.A. épandues sur le champ de pomme de terre, prosulfocarbe, metobromuron, clomazone et metribuzine, présentent aussi des pics de concentrations mesurées dans l'air à distance éloignée du champ traité.

Les courbes illustrant l'évolution sur l'ensemble de la période de mesure (0-48h) (Figure 3.14) incluent évidemment les observations faites à la période 0-2h. On retrouve donc les pics susmentionnés. Ils sont lissés. Le taux de lissage est lié à l'importance de la part de la première période par rapport à la quantité totale volatilisée et captée.

Ainsi, les valeurs importantes, à 10 m, en flufenacet et surtout en terbuthylazine sont toujours visibles sur la courbe 0-48h mais dépassées par d'autres pics à 25 m ou 50 m. D'après les renseignements collectés sur les parcelles voisines, il n'y a pas eu d'épandage déclaré de ces S.A. durant la période de l'essai. Les conditions météorologiques peuvent peut-être en partie expliquer ces observations. En effet, durant les 48 h de mesures, le vent a parfois été faible (voire nul) et a

parfois tourné (direction modérément variable). Dès lors, les S.A. présentes dans l'air se déplacent peu et restent au-dessus de la parcelle. Il faut aussi envisager une possible remobilisation des S.A. déposées sur le sol.

Impact de la distance : conclusion

Globalement, les concentrations en pesticides mesurées sur les collecteurs passifs (dépôts) diminuent avec l'éloignement de la zone de pulvérisation. Cette tendance est bien moins marquée avec les mesures via les capteurs actifs 'air' (fraction gazeuse de la dérive). Cette réduction est souvent nette dans les premiers mètres. Les résultats des échantillons collectés sur les collecteurs passifs verticaux, permettant de collecter les aérosols entre 50 cm et 1 m du sol, et sur les capteurs actifs 'Air' montrent des décroissances en fonction de la distance irrégulières. Ceci pourrait s'expliquer par un phénomène de stagnation des pesticides mis en suspension et présents sous forme gazeuse dû aux conditions météorologiques (entre autres, vent faible à nul et de direction parfois changeante).

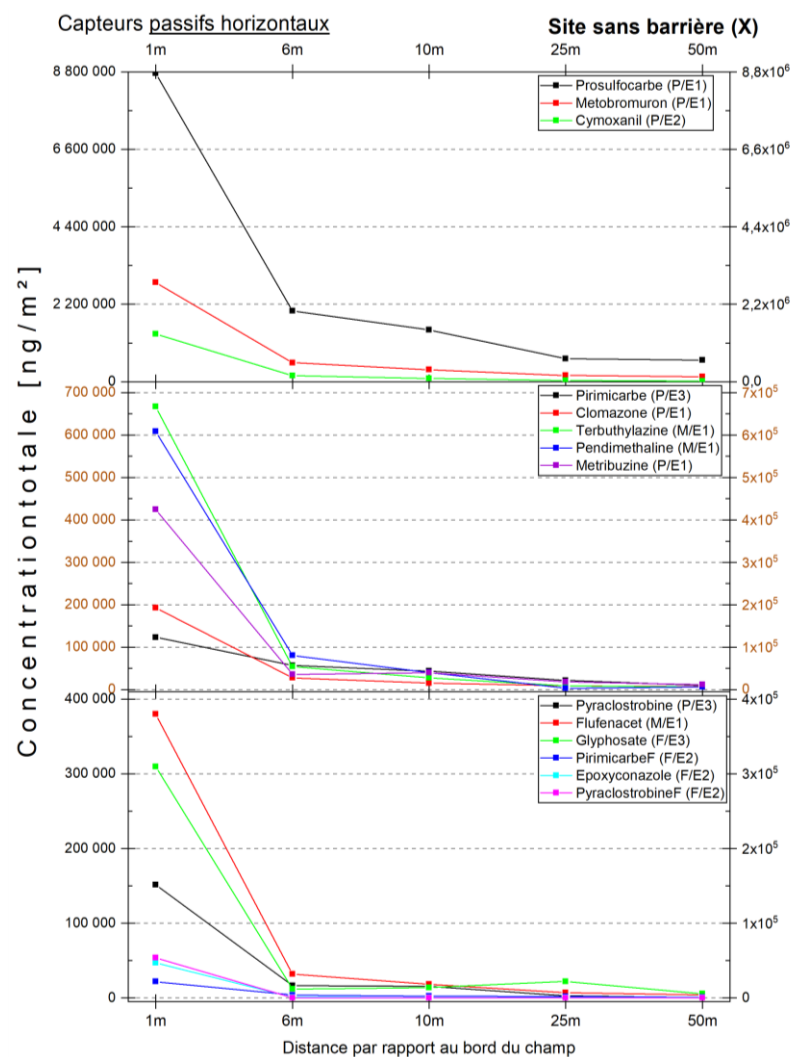


Figure 3.9: Evolution des quantités de S.A. cumulées sur 48h après l'épandage, captées en fonction de la distance au champ traité – Capteurs horizontaux, Zone sans barrière

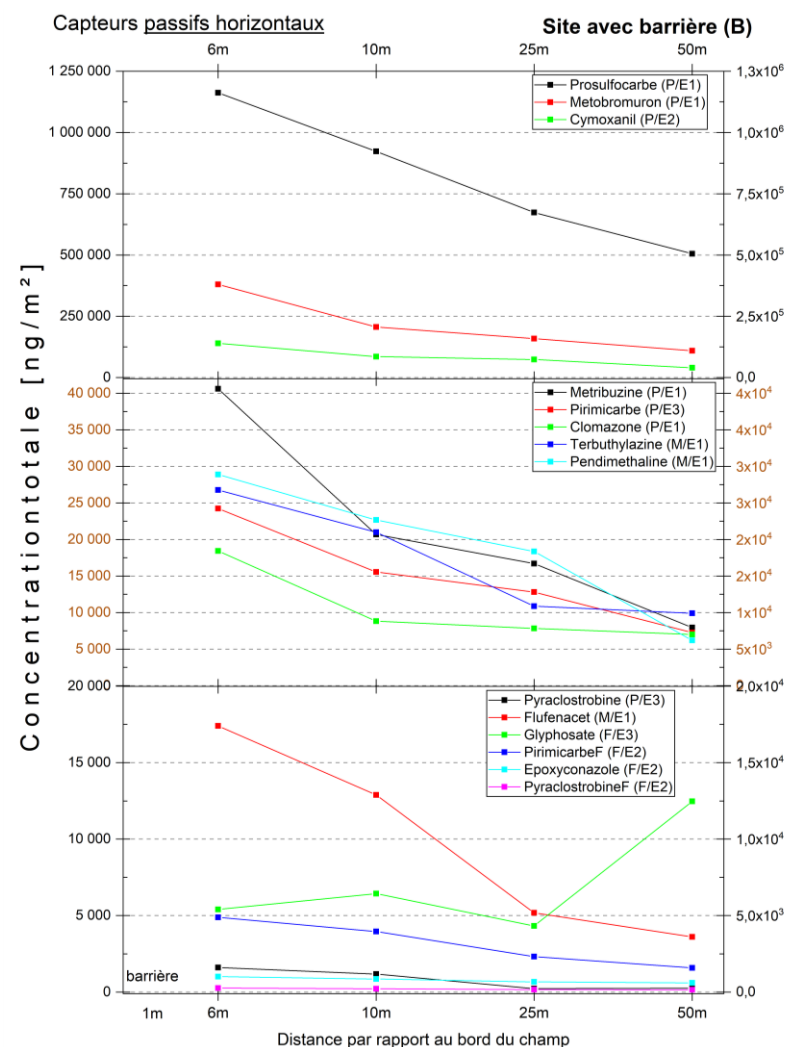


Figure 3.10: Evolution des quantités de S.A. cumulées sur 48h après l'épandage, captées en fonction de la distance au champ traité – Capteurs horizontaux, Zone avec barrière

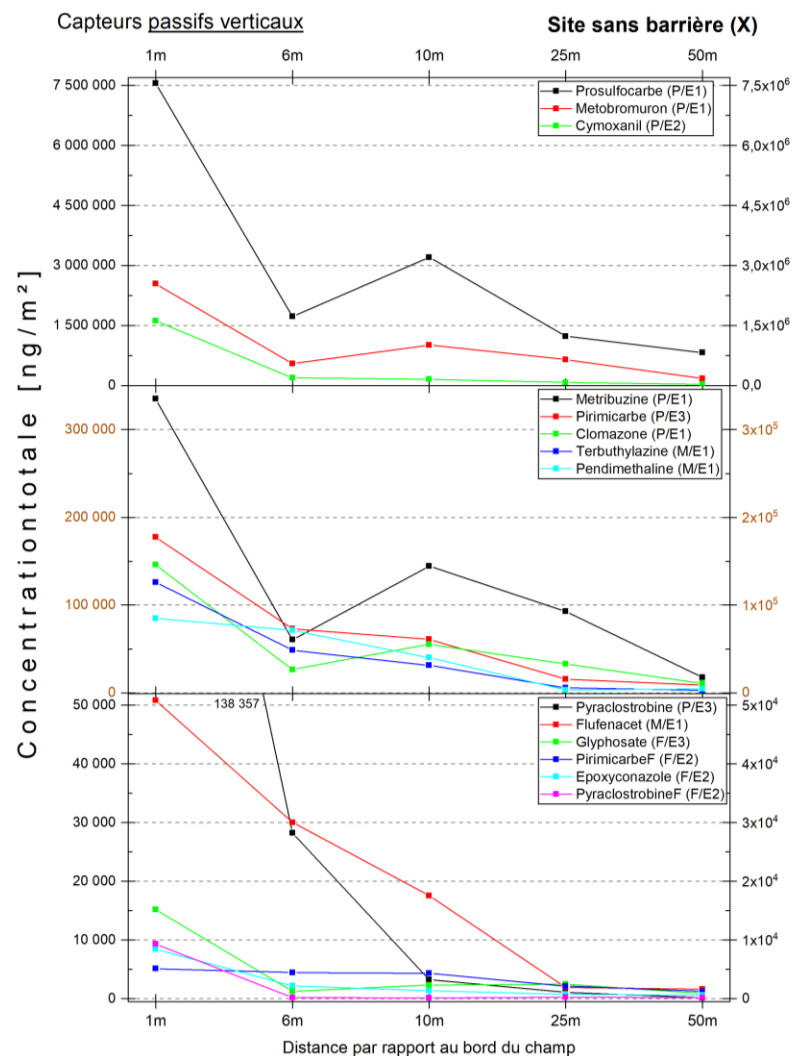


Figure 3.11: Evolution des quantités de S.A. cumulées sur 48h après l'épandage, captées en fonction de la distance au champ traité – Capteurs verticaux, Zone sans barrière

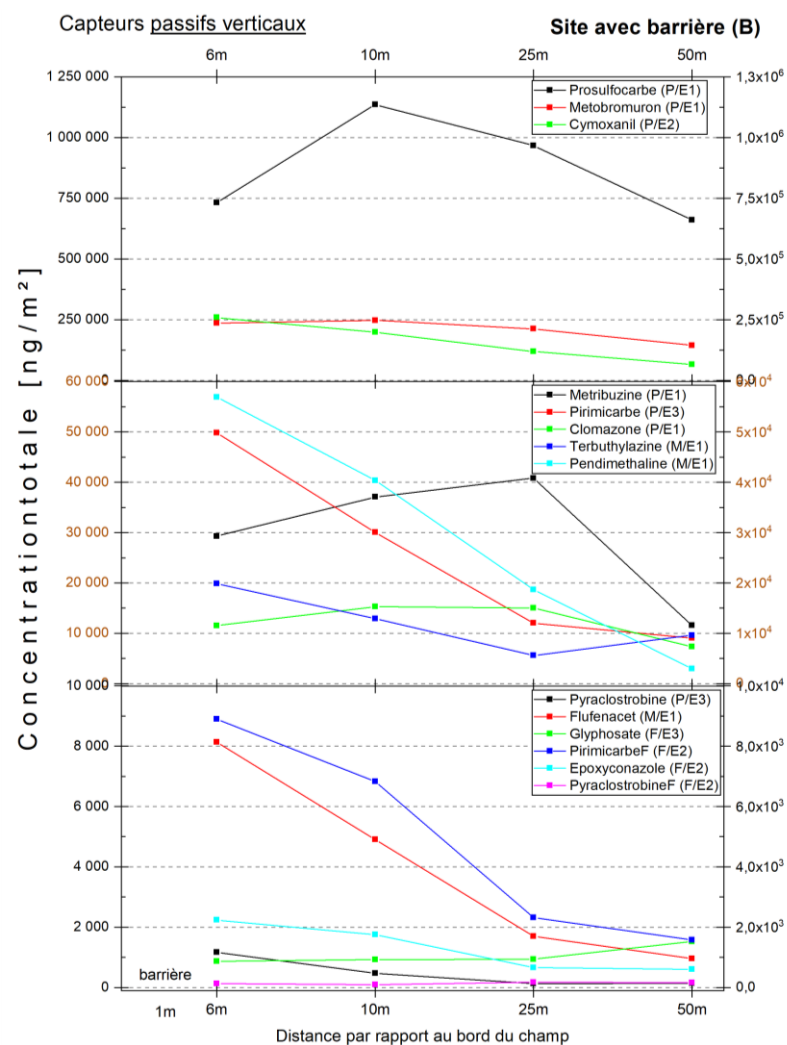


Figure 3.12: Evolution des quantités de S.A. cumulées sur 48h après l'épandage en fonction de la distance au champ – Capteurs verticaux, Site avec barrière

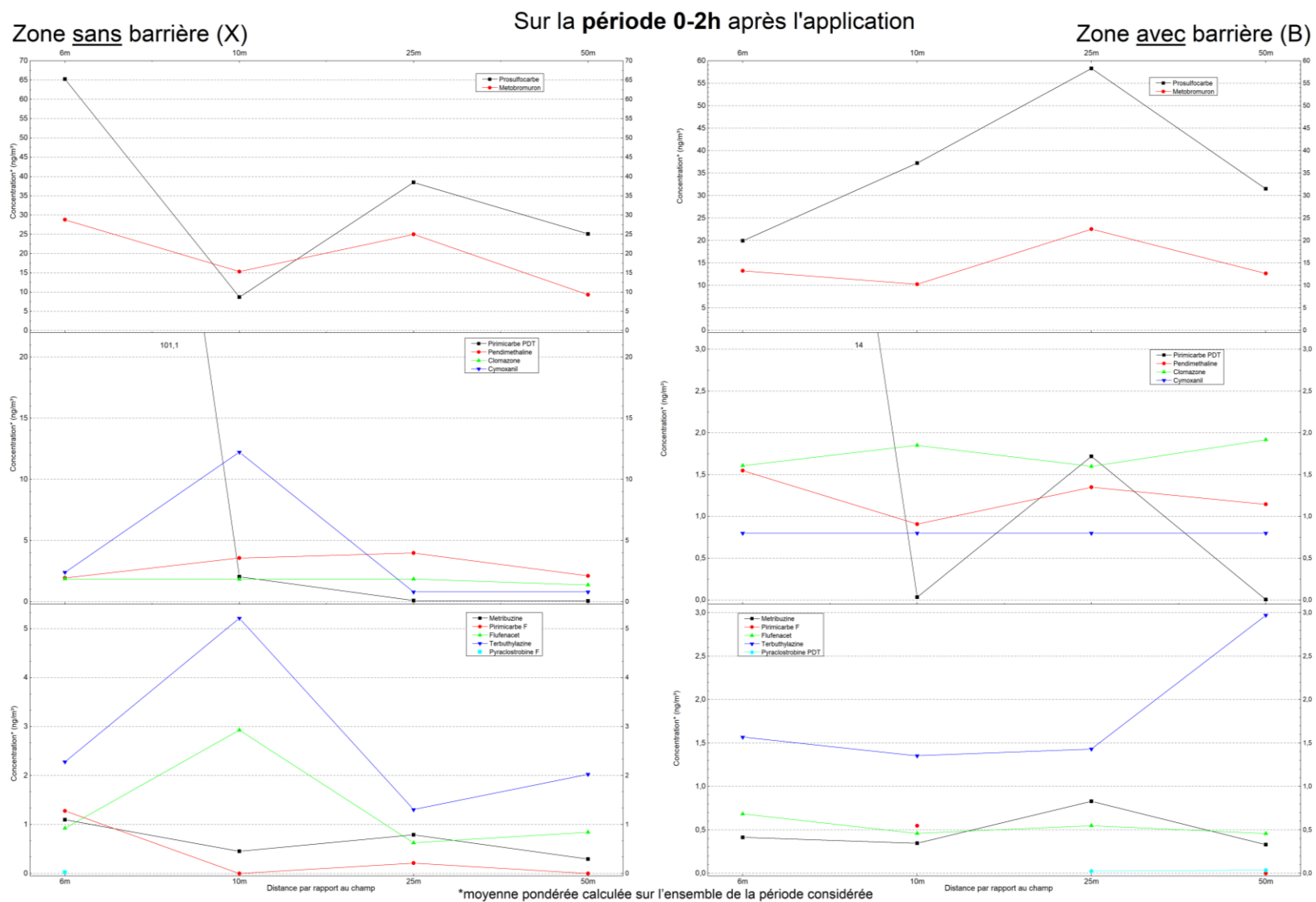


Figure 3.13: Evolution des concentrations de S.A. épandues mesurées dans l'air en fonction de la distance au champ traité – Capteurs actifs Air, Période 0-2h

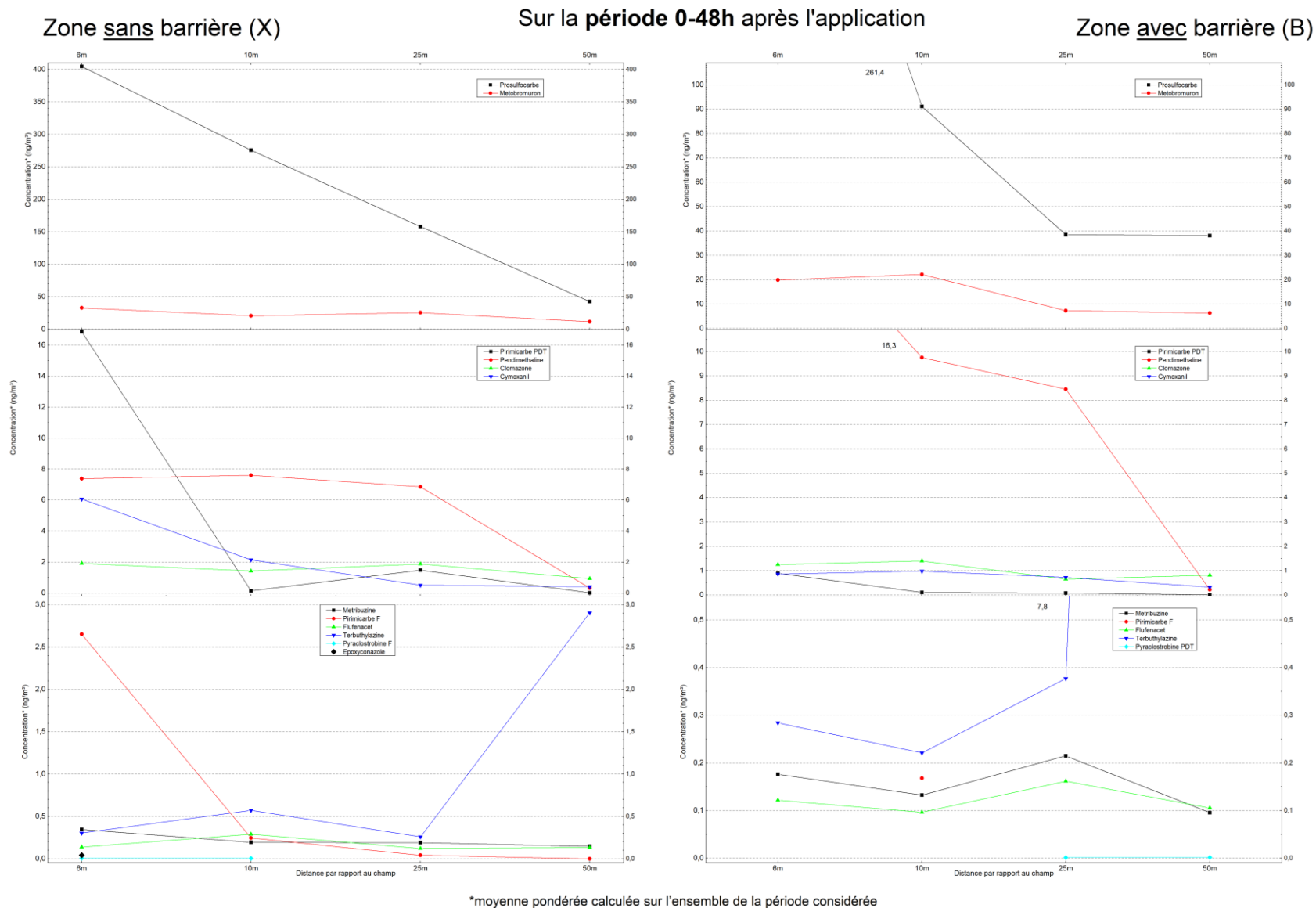


Figure 3.14: Evolution des concentrations de S.A. épandues, mesurées dans l'air en fonction de la distance au champ traité – Capteurs actifs Air, Période 0-48h

3.3 Impact du temps écoulé depuis la pulvérisation sur l'exposition des riverains

Pour approcher l'impact du temps écoulé depuis la pulvérisation sur l'exposition des riverains, les concentrations mesurées sont présentées en fonction du temps. Ces graphiques sont dressés pour les zones sans barrière (X) et avec barrière (B) et regroupent toutes les substances actives épandues lors des essais de terrain. Pour chaque S.A. et pour chaque temps de prélèvement retenu, les concentrations mesurées sur l'ensemble des capteurs passifs, soit horizontaux, soit verticaux, d'une même rangée sont additionnées. Cela signifie donc que, par exemple, les concentrations en cymonaxil des échantillons prélevés à h+24 sur tous les capteurs passifs horizontaux d'une même rangée des zones sans barrière 'X' (c-à-d ceux placés à 1-6-10-25-50 m de la bordure du champ traité) sont agrégées en une seule valeur. On obtient ainsi, pour chaque S.A. et par capteur passif, les quantités cumulées se rapportant à une période spécifique de prélèvement (c-à-d 0 à 2h, 2 à 12h, 12 à 24h, 24 à 48h après l'épandage). Ces quantités totales par surface unitaire intègrent ainsi toutes les distances de prélèvements (de 0 à 50 m du bord du champ).

Dans ce chapitre, il a été choisi de représenter l'évolution, en fonction du temps, des concentrations en S.A. dans les échantillons collectés par les préleveurs d'air en portant, en abscisse, le temps écoulé depuis la pulvérisation ($\sum_1^n T_i$) et en ordonnée, les concentrations moyennes pondérées calculées sur le temps écoulé considéré ($(\sum_1^n C_i T_i) / \sum_1^n T_i$). Pour interpréter correctement ces graphes, il convient de garder à l'esprit que les concentrations pondérées associées à une période $\sum_1^{n+1} T_i$ sont liées aux concentrations relevées sur l'ensemble des n périodes précédentes.

L'analyse des résultats des mesures sur les collecteurs passifs, regroupés en fonction du laps de temps écoulé depuis la pulvérisation montrent que les concentrations agrégées en S.A. diminuent avec le temps. Ces données sont synthétisées graphiquement dans les Figure 3.15, Figure 3.16, Figure 3.17 et Figure 3.18. Généralement, les segments constitutifs des courbes de décroissance présentent la plus forte pente dans les heures qui suivent l'épandage (entre h+2 et h+12). Les concentrations mesurées sont, en général, plus importantes sur les capteurs installés dans les zones sans barrière. Tous capteurs confondus, pour beaucoup de S.A., les concentrations observées à h+48 (c-à-d. celles qui résultent de la compilation des mesures durant le deuxième jour suivant l'épandage) restent, souvent, encore du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le pas de temps h+24 (plus précisément sur les 12 dernières heures des premières 24 h après l'épandage). Pour certaines S.A., on observe, sans équivoque, une concentration plus élevée à h+48. Les concentrations des S.A. épandues lors du premier essai sur le champ de pommes de terre (P/E1) augmentent à h+48, légèrement sur les collecteurs horizontaux (dépôt) et de manière plus marquée sur les collecteurs verticaux et les échantillons 'Air. Durant cette dernière période de mesure, le vent d'abord très faible a augmenté progressivement. Ainsi, l'hypothèse d'une stagnation des pesticides dans l'air et ensuite d'un déplacement de la masse d'air chargée en S.A. peut expliquer la capture par les collecteurs verticaux et les pompes à air, et non sur les collecteurs horizontaux.

Pour les collecteurs passifs, la diminution des quantités en S.A. collectées en fonction du temps est très marquée directement après l'épandage, tant sur les zones sans barrière 'X' qu'avec barrière 'B'. Ensuite, cette décroissance ralentit très fort et les quantités captées restent non négligeables (de plusieurs centaines de ng/m² à plusieurs dizaines de µg/m²). Le pic de concentration est donc observé après 2 heures d'exposition à quelques exceptions près (où le maximum de concentration est mesuré à h+12, voire h+24). Un pic de cymoxanil, S.A. épandue sur le champ de pomme de terre

(P/E2), se présente à h+12 sur les collecteurs horizontaux et verticaux du site avec barrière. Cette hausse n'est pas observée sur les échantillons 'Air'. Par rapport à la période h+2, et la direction du vent est restée relativement stable mais son intensité a augmenté (vent moyen le plus élevé de tout l'essai), générant peut-être une remobilisation des dépôts au sol ou sur les plants du champ pulvérisé ou du site de mesures (parcelle de betteraves).

L'évolution des concentrations de S.A. mesurées dans l'air, via les capteurs actifs 'Air', est atypique. Globalement, les teneurs décroissent mais presque jamais de manière continue. Des augmentations de concentrations, parfois importantes sont observées au niveau de certain pas de temps de prélèvement. Les concentrations des S.A. appliquées lors de l'épandage M/E1, mesurées par les capteurs 'Air' augmentent à h+24, surtout sur la zone avec barrière, sans raison apparente. Les conditions météorologiques sont relativement identiques pour les 4 périodes de prélèvement. Peut-être que le vent plus faible sur les dernières heures de l'essai peut expliquer les concentrations encore élevées dans l'air en pendiméthaline (stagnation), aussi sans doute en raison de son caractère volatil (par rapport à la terbuthylazine et au flufecanet). D'après le recensement sur les parcelles voisines, il n'y a pas eu d'épandage similaire pendant l'essai. Une hypothèse à vérifier serait peut-être un phénomène de relargage des S.A. piégées un temps au niveau de la barrière. En effet, une hausse de la concentration en pendiméthaline mais aussi en terbuthylazine est constatée sur les collecteurs passifs, horizontaux et verticaux, du site où est posée la barrière. Ce phénomène n'a cependant pas été relevé lors des autres campagnes.

Impact du temps: conclusion

La diminution des concentrations en pesticides en fonction du temps écoulé depuis la pulvérisation est bien observée pour les collecteurs passifs, essentiellement pour les capteurs horizontaux (dépôts). La chute des concentrations est principalement marquée dans les premières heures qui suivent l'épandage (h+2). Par la suite, les teneurs continuent de décroître mais moins significativement. Dans l'air (via les capteurs actifs), la diminution des pesticides en fonction du temps n'est pas généralisable. Certaines S.A. présentent des pics bien au-delà des premiers instants après la pulvérisation. Ce constat est aussi posé pour les collecteurs verticaux (qui captent, entre autres, les aérosols). Les conditions météorologiques (vent faible à nul favorisant la stagnation des produits dans l'air ; vent élevé favorisant, ensuite, la dispersion) peuvent en partie expliquer ces observations. La température et l'humidité relative sont aussi des facteurs à considérer. Des températures élevées et une faible humidité relative de l'air contribuent généralement à une plus grande dérive des gouttelettes (De Schampheleire *et al*, 2008).

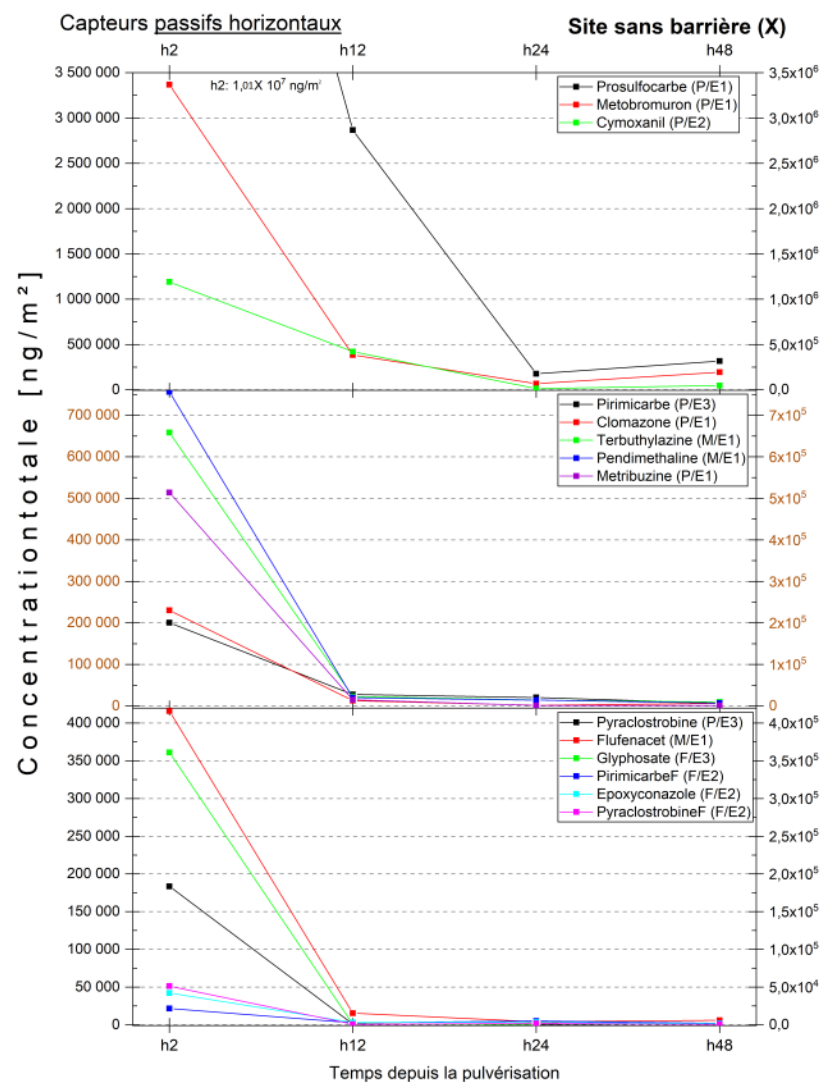


Figure 3.15: Evolution des quantités collectées de S.A. épanchées en fonction du temps écoulé depuis l'épandage – Capteurs passifs horizontaux, Zone sans barrière

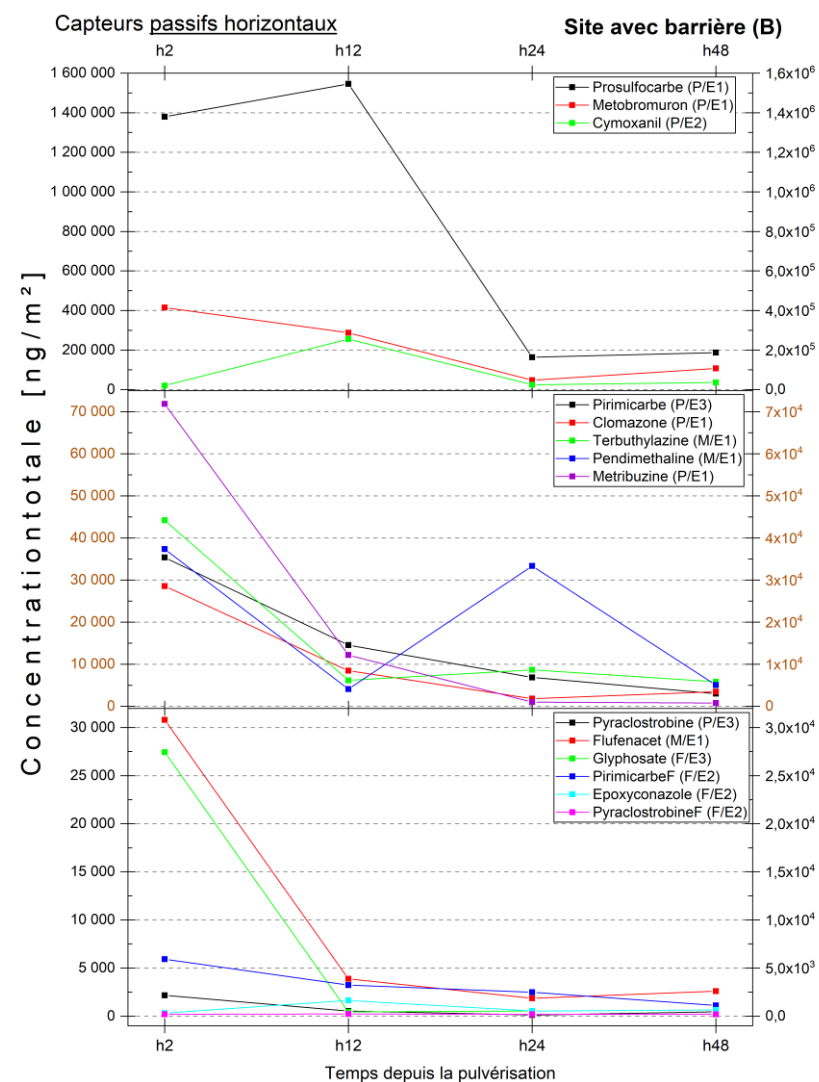


Figure 3.16: Evolution des quantités collectées de S.A. épanchées en fonction du temps écoulé depuis l'épandage – Capteurs passifs horizontaux, Zone avec barrière

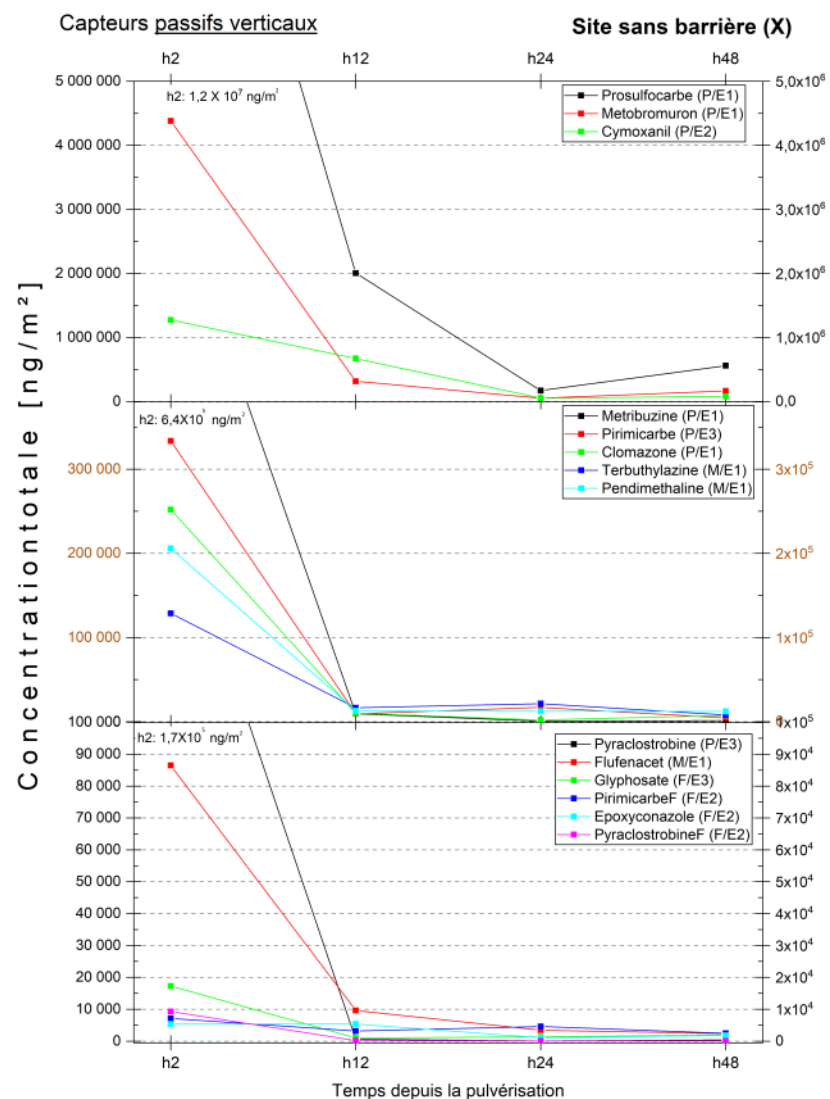


Figure 3.17: Evolution des quantités collectées de S.A. épandues en fonction du temps écoulé depuis l'épandage – Capteurs passifs verticaux, Zone sans barrière

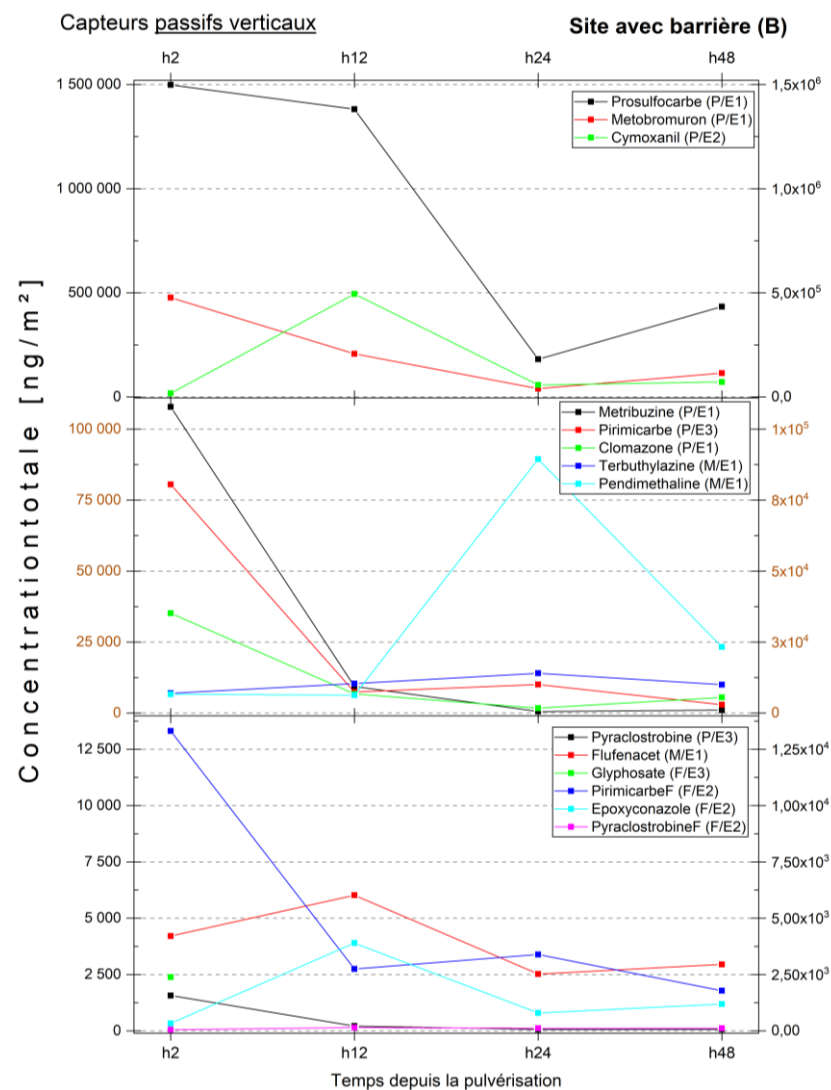


Figure 3.18: Evolution des quantités collectées de S.A. épandues en fonction du temps écoulé depuis l'épandage – Capteurs passifs verticaux, Zone avec barrière

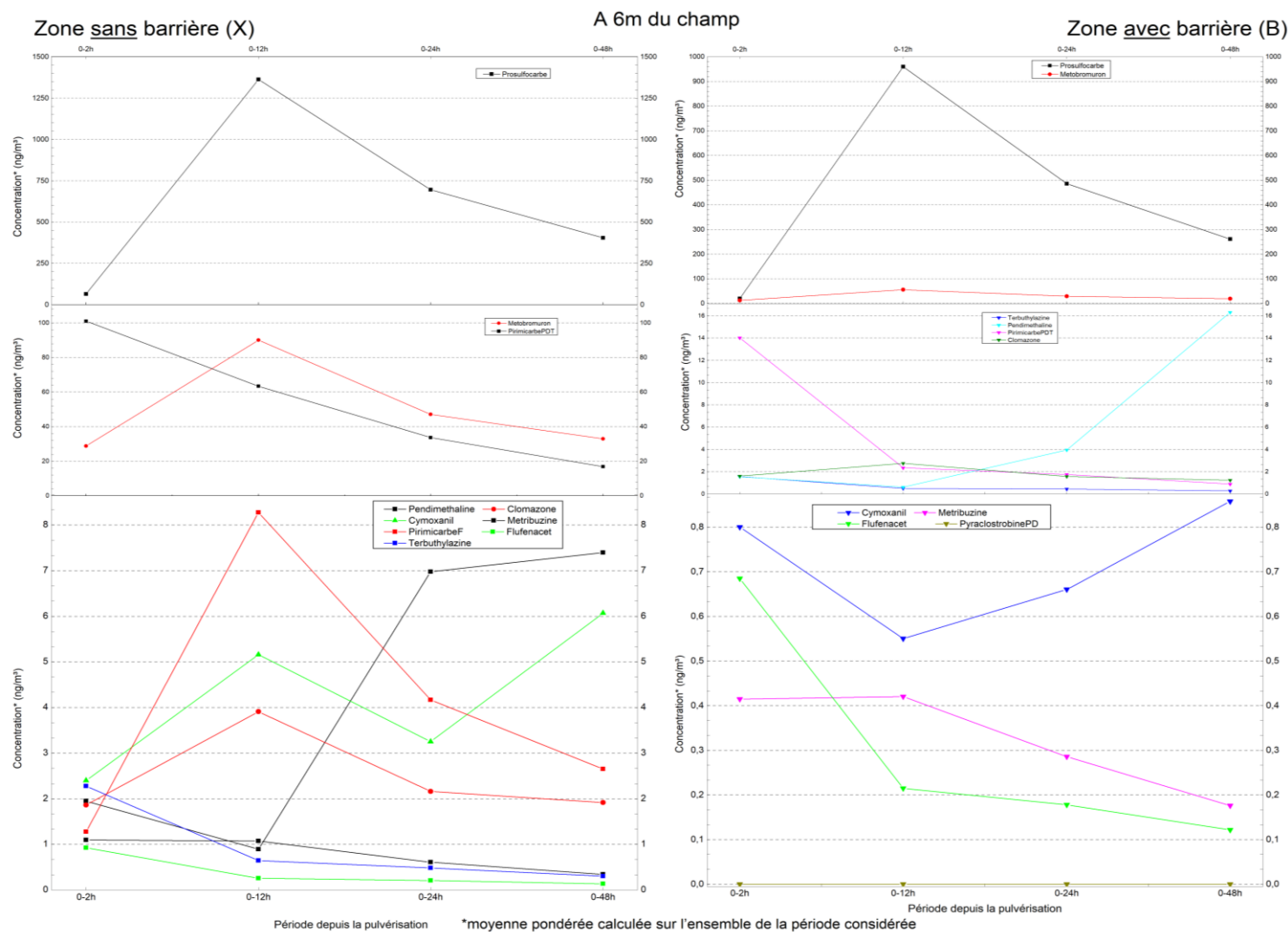


Figure 3.19: Evolution des concentrations (moyennes pondérées) de S.A. épandues en fonction du temps écoulé depuis l'épandage – Capteurs actifs Air, situés à 6 m du champ traité

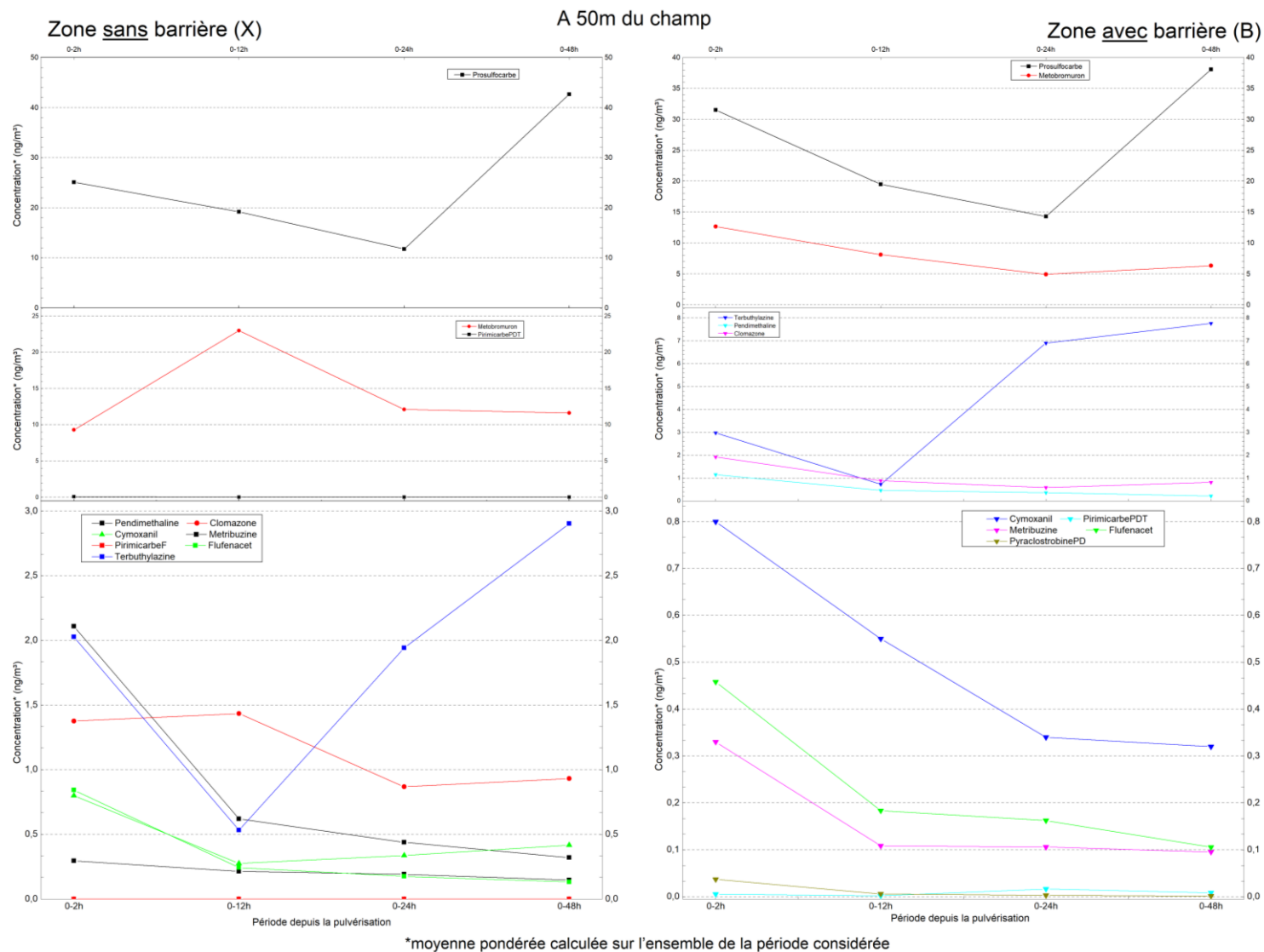


Figure 3.20: Evolution des concentrations (moyennes pondérées) de S.A. épandues en fonction du temps écoulé depuis l'épandage – Capteurs actifs Air, situés à 50 m du champ traité

3.4 Analyse des concentrations cumulées dans le temps (cinétique des dépôts)

Pour mettre en évidence l'influence du temps sur les quantités de pesticides dispersés dans l'air, les résultats obtenus peuvent être examinés et analysés suivant différentes perspectives. Dans ce paragraphe, nous présentons les quantités cumulées en fonction du temps par substance active, agrégées pour les capteurs passifs positionnés à une distance déterminée. Chaque bâton des histogrammes représente 100 % de S.A. collectée au cours de la durée totale de l'essai sur les capteurs passifs à une distance donnée. Un histogramme différent en fonction de la zone et du type de capteur considérés est construit. D'une substance active à l'autre, la quantité totale récupérée peut varier fortement et, *a fortiori* par période d'échantillonnage. La quantité totale, par surface unitaire, en valeur absolue des S.A. est indiquée au sommet de chaque bâton (Figure 3.21 et Figure 3.22).

Pour les mesures via les capteurs actifs 'Air', les histogrammes permettant de définir la contribution des différentes périodes sont établis sur base de la quantité totale inhalable (Q). La contribution inhalable de chaque période de prélèvement par rapport à l'ensemble est calculée en fonction de la concentration mesurée et de la durée du prélèvement, soit le ratio entre Q_i et Q.

$$Q = C1*T1*0,6 + C2*T2*0,6 + C3*T3*0,6 + C4*T4*0,6 + + Ci*Ti*0,6$$

Avec

C_i = concentration en S.A. dans l'air ng/m^3 ; pendant la période T_i ;

T_i = période en h pendant laquelle la concentration de pesticide dans l'air = C_i

0,6 = volume d'air moyen inhalé par heure par un adulte (m^3/h).

Au sommet de chaque bâton, la quantité totale inhalable par un adulte situé à x m du champ pendant 48 h est mentionnée pour chacune des S.A. Quelques S.A. ne figurent pas sur les graphiques de la Figure 3.23 représentant les contributions des différentes périodes à la quantité totale de S.A. mesurée dans l'air sur toute la durée de l'essai (2 jours). Ces S.A. n'ont pu être quantifiées, voire détectées.

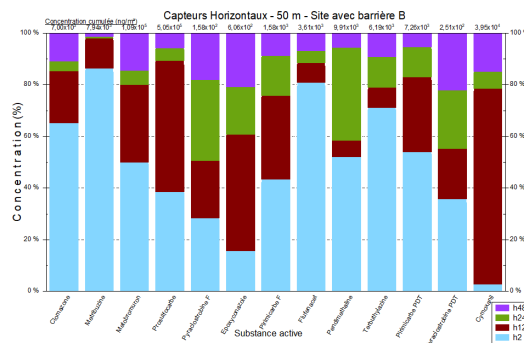
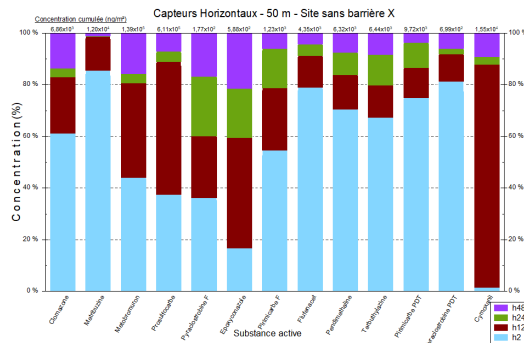
Cette présentation des données permet de mettre en évidence, pour les capteurs passifs, la quantité totale déposée, entre autres, un jour après l'épandage (cumul de h+2, h+12, h+24) et deux jours (cumul complet), en d'autres termes la cinétique des dépôts. Ainsi, sur les Figure 3.21, Figure 3.22, on peut observer que globalement, pour la majorité des S.A. étudiées, plus de 80 % de la quantité totale, collectée sur les 48 h de mesure, sont captées dans le premier jour qui suit la pulvérisation (h+2 à h+24) sur les collecteurs passifs (dérive des particules et des gouttelettes en suspension).

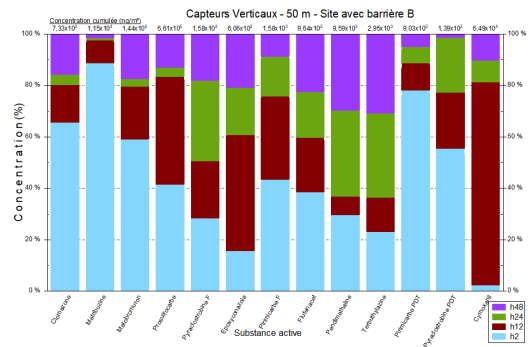
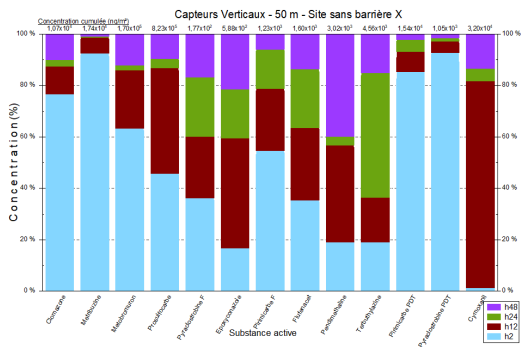
Sur les capteurs passifs horizontaux placés à 1 m du champ (zone sans barrière), la totalité (ou presque) des S.A. collectées est captée directement après l'épandage (dans les deux premières heures) pour toutes les pesticides épandus. En effet, excepté pour le pirimicarbe (qu'il ait été épandu sur le froment ou la pomme de terre), 90% à 95% du dépôt de S.A. s'est effectué dans les 12 premières heures qui suivent l'épandage. Cette observation ne peut être intégralement reproduite pour les capteurs passifs verticaux positionnés à 1 m. Les graphes pour les capteurs établis aux autres distances (6-10-25-50 m) sont quant à eux relativement similaires, pour les deux types de capteurs passifs. Les barres représentant une même S.A. se ressemblent. Cela signifie que, quelle que soit la S.A., le rapport entre les quantités collectées durant chaque pas de temps retenu et la quantité

totale captée pendant toute la durée de l'essai reste le même et qu'il est en outre spécifique au pas de temps considéré. Il est intéressant de constater que plus on s'éloigne du champ traité, plus le rapport entre la quantité captée pendant le pas de temps 'h+2' et celle échantillonnée pendant toute la durée de l'essai est petit. Néanmoins, pour plusieurs S.A., la quantité collectée pendant le premier pas de temps reste la contribution majoritaire dans le % total du dépôt. Pour beaucoup de S.A., la répartition dans le temps des dépôts sur les collecteurs horizontaux et verticaux, est relativement homogène quelle que soit la distance au champ traité considéré (Figure 3.21 - Figure 3.22).

Contrairement aux collecteurs passifs où, pour plus de la moitié des S.A., la part la plus importante se dépose dans les deux heures qui suivent l'épandage, la majorité des concentrations mesurées avec les capteurs actifs 'Air' ne l'est pas nécessairement immédiatement après la pulvérisation. En effet, les histogrammes (Figure 3.23) illustrant, proportionnellement les contributions des 4 périodes considérées à la quantité totale inhalable ont une allure assez différente. En zone rapprochée de champ traité (0 à 10 m), pour la majorité des S.A. étudiées, la quantité captée la plus élevée s'observe durant les 12 heures qui suivent l'épandage.

En zone éloignée, le rapport entre les contributions 0-12h et les contributions 12-48h s'inverse, avec une nette contribution du second jour après l'application (24-48h) à la quantité totale captée par les échantillonneurs d'air placés à 25 et 50 m du bord du champ traité (Figure 3.23). Plus on s'éloigne du champ traité, plus les contributions des pas de temps 12-24h et 24-48h sont importantes.





rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord de l'Institut

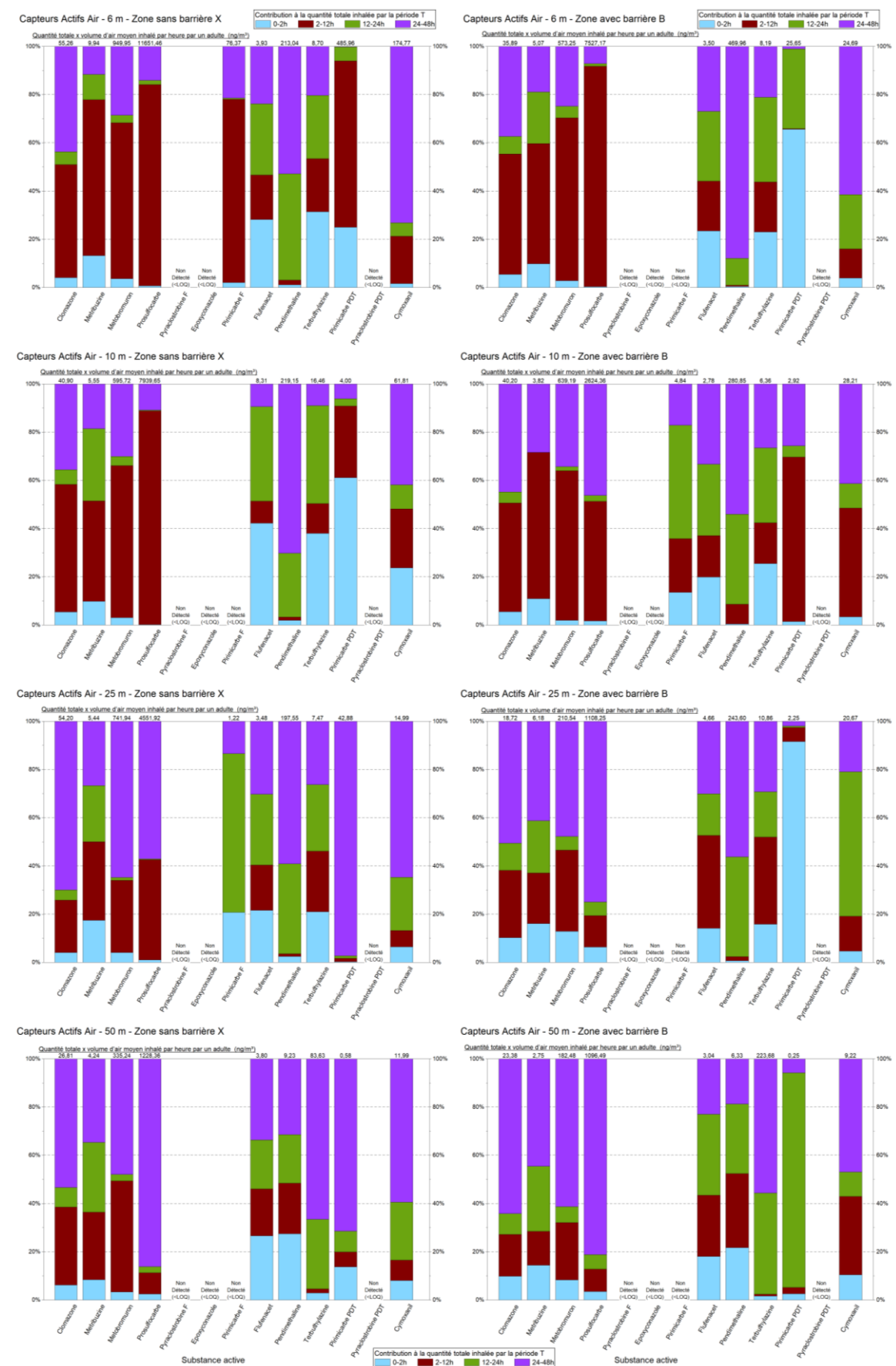


Figure 3.23: Quantité totale de SA captée dans l'air au cours du temps, pour chaque distance – Capteurs actifs 'Air'

3.5 Impact des paramètres physico-chimiques des pesticides sur l'exposition des riverains

Pour définir l'influence des caractéristiques physico-chimiques des substances actives sur l'exposition des riverains aux pesticides, les paramètres relatifs à la volatilité sont étudiés. La volatilité va conditionner la propagation des pesticides dans l'air. La volatilité des S.A. peut être appréhendée via la pression de vapeur. Plus la pression de vapeur d'une S.A. est élevée, plus le risque de volatilisation est grand.

Le classement des S.A. épandues lors des essais sur le terrain en fonction de leur pression de vapeur est comparé aux quantités totales mesurées dans l'air, via les capteurs actifs (Tableau 3.2, Tableau 3.3). Les S.A. les plus volatiles (clomazone, pendiméthaline) ne sont pas les substances les plus retrouvées dans l'air dans les 48 h et à 6 m et à 50 m du bord du champ traité. Au mieux, la pendiméthaline se classe 3^{ième} (Zone avec barrière, à 6 m, 0-48 h). Ce sont des S.A. moyennement volatiles qui présentent les concentrations les plus élevées dans l'air. Par contre, les S.A. très peu volatiles, telles que l'époxyconazole et la pyraclostrobine, n'ont pas pu être quantifiées. Sur certains échantillons, elles ont été, au mieux, à peine détectées.

La clomazone, substance active la plus volatile des produits étudiés dans ce projet, ne figurent pas dans le trio de tête en termes de concentrations totales dans l'air mesurées pendant les 2 jours de l'essai. La formulation du pesticide permet d'expliquer cette position, non attendue, dans le classement. En effet, comme d'autres S.A. présentant un risque important de volatilisation (Wienhold et Gish, 1994), la clomazone est encapsulée (formulation CS : capsule suspension). Cette propriété réduit très fortement sa volatilité (Schreiber *et al*, 2015 ; Schreiber *et al*, 2016).

Cette courte analyse du rôle attendu de la volatilité des S.A. ne permet pas, d'après les résultats obtenus dans cette étude, de lier explicitement une pression de vapeur élevée à une forte présence dans l'air d'une S.A. en zone proche (50 m) et dans les 2 jours qui suivent l'épandage. Les adjuvants et les types de formulation affectent la pression de vapeur 'initiale' de la S.A (Butler Ellis *et al*, 2010b ; Houbraken *et al*, 2015a ; Houbraken *et al*, 2015b). Dès lors, il est difficile d'évaluer la volatilité réelle des produits formulés (Houbraken *et al*, 2018). D'autant plus que les recettes des produits commerciaux sont rarement connues avec précision (secret industriel).

La comparaison entre les valeurs de la constante d'Henry des S.A. (Tableau 2.2), paramètre défini via la solubilité dans l'eau et la pression de vapeur de la S.A. à même température, et les concentrations mesurées dans l'air ne permet pas non plus d'établir une relation explicite entre une constante d'Henry élevée et une forte présence dans l'air d'une S.A.

Tableau 3.2: Classement des S.A. épandues en fonction de leur pression de vapeur

<u>S.A.</u>	<u>Pression de vapeur (Pa)</u>
CLOMAZONE	$1,92 \times 10^{-2}$
FENPROPIDINE	$1,7 \times 10^{-2}$
PENDIMETHALINE	$1,94 \times 10^{-3}$
CLOPYRALIDE	$1,36 \times 10^{-3}$
PROSULFOCARBE	$7,9 \times 10^{-4}$
PIRIMICARBE	$4,3 \times 10^{-4}$

<u>S.A.</u>	<u>Pression de vapeur (Pa)</u>
MCPA	4×10^{-4}
METOBROMURON	$2,19 \times 10^{-4}$
CYMOXANIL	$1,5 \times 10^{-4}$
TERBUTHYLAZINE	$1,5 \times 10^{-4}$
METRIBUZINE	$1,21 \times 10^{-4}$
FLUFENACET	9×10^{-5}

S.A.	Pression de vapeur (Pa)
ACLONIFEN	$1,6 \times 10^{-5}$
GLYPHOSATE	$1,31 \times 10^{-5}$
EPOXICONAZOLE	1×10^{-5}
MESOTRIONE	$5,7 \times 10^{-6}$

S.A.	Pression de vapeur (Pa)
PYRACLOSTROBINE	$2,6 \times 10^{-8}$
FLUROXYPYR	$3,8 \times 10^{-9}$
En grisé, les S.A. de l'épandage - F/E1, non étudié en raison du très faible taux de restitution – P/E1 alternative & M/E2 non réalisés – Glyphosate non étudié via les capteurs 'Air'	

Tableau 3.3: Classement des S.A. en fonction de la quantité totale captée sur 48h via les échantillonneurs d'air placés à 6 m et 50 m du champ traité (Zones sans et avec barrière)

Zone sans barrière (X)			
distance: 6m - période: 0-48h		distance: 50m - période: 0-48h	
S.A.	ng	S.A.	ng
Prosulfocarbe	19419,1	Prosulfocarbe	2047,27
Metobromuron	1583,2	Metobromuron	558,74
Pirimicarbe (pdt)	809,9	Terbuthylazine	139,39
Pendimethaline	355,1	Clomazone	44,69
Cymoxanil	291,3	Cymoxanil	19,99
Pirimicarbe (froment)	127,3	Pendimethaline	15,38
Clomazone	92,1	Metribuzine	7,07
Metribuzine	16,6	Flufenacet	6,34
Terbuthylazine	14,5	Pirimicarbe (pdt)	0,97
Flufenacet	6,6	Pyraclostrobine (froment)	<LOQ
Epoxyconazole	1,9	Epoxyconazole	<LOQ
Pyraclostrobine (froment)	<LOQ	Pirimicarbe (froment)	<LOQ
Pyraclostrobine (pdt)	<LOQ	Pyraclostrobine (pdt)	<LOQ
Zone avec barrière (B)			
distance: 6m - période: 0-48h		distance: 50m - période: 0-48h	
S.A.	ng	S.A.	ng
Prosulfocarbe	12545,28	Prosulfocarbe	1827,48
Metobromuron	955,42	Terbuthylazine	372,81
Pendimethaline	783,26	Metobromuron	304,13
Clomazone	59,81	Clomazone	38,97
Pirimicarbe (pdt)	42,75	Cymoxanil	15,36
Cymoxanil	41,15	Pendimethaline	10,55
Terbuthylazine	13,65	Flufenacet	5,07
Metribuzine	8,45	Metribuzine	4,59
Flufenacet	5,84	Pirimicarbe (pdt)	0,42
Pyraclostrobine (pdt)	<LOQ	Pyraclostrobine (pdt)	<LOQ
Pyraclostrobine (froment)	<LOQ	Pyraclostrobine (froment)	<LOQ
Epoxyconazole	<LOQ	Epoxyconazole	<LOQ
Pirimicarbe (froment)	<LOQ	Pirimicarbe (froment)	<LOQ

3.6 Impact des quantités totales de pesticides appliquées sur l'exposition des riverains

Parmi les indications fournies dans les autorisations des produits phytopharmaceutiques (consultables sur le portail '[Phytoweb](#)'), les doses à l'hectare sont réglementées par S.A., par culture et par usage (ennemi) et parfois le stade de développement de la culture. Ainsi, l'application d'une même S.A. respectera le même dosage maximal à l'hectare sur toutes les parcelles d'une même culture pour lutter contre le même ennemi. Néanmoins, la taille des champs étant très variable, la quantité totale de produit épandu peut être drastiquement différente. L'exposition des riverains semble, dès lors, plus importante si la taille du champ traité est grande. Il est certain que d'autres paramètres liés à la configuration des parcelles agricoles doivent aussi influencer l'exposition des riverains aux pesticides (forme des parcelles, orientation, topographie...). L'étude de ces facteurs sort du cadre du présent projet mais mériterait d'être étudiés.

La quantité totale de pesticides appliquée dépendant logiquement de la taille du champ, il est normal de retrouver sur le podium des S.A. épandues en plus grande quantité lors des essais 'PROPULPPP', celles liées à la parcelle la plus grande. Ainsi, le prosulfocarbe et le metobromuron, pulvérisés sur le champ de pomme de terre (11 ha), arrivent en tête (Tableau 3.4). En troisième position, bien qu'épandu sur une superficie moins importante (3,5 ha), vient le glyphosate. Pour cette S.A., la dose maximale agréée a été utilisée afin d'être en situation de 'worst-case'. Le cymoxanil, fongicide épandu sur la pomme de terre, ferme le classement, avec environ 300 g de matière active.

Tableau 3.4: Dose S.A. à l'hectare - Quantité totale S.A. appliquée sur le champ

Epdage (superficie du champ)	S.A.	Dose S.A. à l'hectare	Quantité S.A. appliquée	
		g/ha	kg	Rang
F/E2 (4,8 ha)	Pyraclostrobine (froment)	199,8	0,959	10
	Epoxyconazole	124,8	0,599	13
	Pirimicarbe (froment)	125	0,6	12
F/E3 (3,5 ha)	Glyphosate	2160	7,56	3
M/E1 (4,5 ha)	Terbuthylazine	666	3,00	5
	Flufenacet	400	1,8	8
	Pendimethaline	910	4,10	4
P/E1 (11 ha)	Clomazone	64,8	0,71	11
	Metribuzine	210	2,31	6
	Metobromuron	1000	11	2
	Prosulfocarbe	3200	35,2	1
P/E2 (3,4 ha)	Cymoxanil	91	0,309	14
P/E3 (11 ha)	Pirimicarbe (pdt)	200	2,2	7
	Pyraclostrobine (pdt)	108,8	1,197	9

Dans les Tableau 3.5 et Tableau 3.6, sont présentés les classements des S.A. selon les concentrations totales mesurées, respectivement, sur les capteurs passifs horizontaux et verticaux. Pour les collecteurs passifs, comme pour le capteur actif 'Air' (voir Tableau 3.3, paragraphe précédent), le prosulfocarbe et le metobromuron occupent les premières places. Pour rappel, il s'agit aussi des S.A. épandues en grandes quantités. En termes de % de dérive totale (zone avec barrière et zone sans barrière)(voir Tableau 3.1, paragraphe précédent), ces deux S.A. atteignent plus de 10 % de la quantité appliquée au

champ. Récemment, en France (04/10/2018), les conditions d'utilisation du prosulfocarbe ont été modifiées par l'ANSES afin de limiter les contaminations des cultures non-ciblées (AMM n°8700462, https://www.anses.fr/fr/system/files/DEFI_PMAUT_2018-2667_D.pdf). Ce renforcement des mesures va donc dans le sens d'une réduction de la contamination par dérive.

La position de la cymoxanil dans ces classements est plus interpellante. En effet, cette S.A. arrive en troisième position des S.A. les plus retrouvées, tant sur les collecteurs horizontaux que verticaux (Tableau 3.5, Tableau 3.6). La dérive totale de la cymoxanil (cumul des % des deux configurations, site sans barrière et avec barrière, pour tous les capteurs passifs) atteint plus de 50 % de la quantité appliquée (Tableau 3.1, paragraphe précédent). Les concentrations totales mesurées dans l'air, bien que n'étant pas les plus élevées des S.A. étudiées, sont néanmoins non négligeables (Tableau 3.3, paragraphe précédent). La quantité totale de cymoxanil épandue est pourtant la plus petite des essais réalisés dans ce projet. La demi-vie de cette S.A. dans le sol étant évaluée entre 0,2 et 7,3 jours (EFSA-167, 2008), on peut supposer que ces fortes concentrations mesurées à proximité de la source et immédiatement après l'application ne vont pas perdurer.

Inversement, le glyphosate, troisième en quantité épandue, est positionné en milieu, voire en fin de classement des concentrations totales mesurées sur les capteurs passifs (Tableau 3.5, Tableau 3.6). En termes de % de dérive, le glyphosate a la valeur la plus basse des S.A. étudiées, avec moins de 0,2 % de dérive totale (Tableau 3.1 du paragraphe 3.1). Cette position s'explique par les caractéristiques physico-chimiques du glyphosate. Cette S.A. est très polaire donc très soluble dans l'eau. Sa pression de vapeur est aussi très faible, limitant le risque de volatilisation du produit depuis la surface traitée. Ainsi, dès le lendemain de la pulvérisation, il n'a plus été observé (sauf sur le collecteur vertical à 1 m du bord du champ). Via la rosée matinale ou même partiellement suite à la remontée de l'humidité relative pendant la nuit, le glyphosate en suspension dans l'air (gouttelettes formées lors de la pulvérisation) va quitter l'atmosphère vers la surface (terre ou eaux) (dépôts humides).

Tableau 3.5: Classement des S.A. en fonction de la quantité totale captée sur les collecteurs passifs horizontaux

Quantité totale, par surface unitaire, sur les collecteurs passifs <u>horizontaux</u>			
Site sans barrière X		Site avec barrière B	
S.A.	ng/m ²	S.A.	ng/m ²
Prosulfocarbe	1,35E+07	Prosulfocarbe	3,28E+06
Metobromuron	4,01E+06	Metobromuron	857077,43
Cymoxanil	1,67E+06	Cymoxanil	337165,51
Pendimethaline	797917,4	Metribuzine	85825,29
Terbuthylazine	705410,27	Pendimethaline	79827,67
Metribuzine	531429,67	Terbuthylazine	64836,24
Flufenacet	441148,76	Pirimicarbe (pdt)	59834,46
Glyphosate	362936,31	Clomazone	42290,94
Pirimicarbe (pdt)	255557,94	Flufenacet	39093,36
Clomazone	251682,3	Glyphosate	28640,69
Pyraclostrobine (pdt)	186580,73	Pirimicarbe (froment)	12748,93
Pyraclostrobine (froment)	54459,85	Pyraclostrobine (pdt)	3260,05
Epoxyconazole	50048,6	Epoxyconazole	3139,74
Pirimicarbe (froment)	31270,79	Pyraclostrobine (froment)	801,25

Tableau 3.6: Classement des S.A. en fonction de la quantité totale captée sur les collecteurs passifs verticaux

Quantité totale, par surface unitaire, sur les collecteurs passifs <u>verticaux</u>			
Site sans barrière X		Site avec barrière B	
S.A.	ng/m ²	S.A.	ng/m ²
Prosulfocarbe	1,45E+07	Prosulfocarbe	3,49E+06
Metobromuron	4,91E+06	Metobromuron	838745,45
Cymoxanil	2,07E+06	Cymoxanil	640744,4
Metribuzine	650257,59	Pendimethaline	125544,62
Pirimicarbe (pdt)	335427,04	Metribuzine	118771,18
Clomazone	271654,34	Pirimicarbe (pdt)	100915,8
Pendimethaline	243726,15	Clomazone	49098,96
Terbuthylazine	174482,7	Terbuthylazine	41290,67
Pyraclostrobine (pdt)	171005,81	Pirimicarbe(froment)	21232,88
Flufenacet	101883,8	Flufenacet	15698,15
Glyphosate	22041	Epoxyconazole	6217,97
Pirimicarbe(froment)	17451,21	Glyphosate	4258
Epoxyconazole	13666,29	Pyraclostrobine (pdt)	1912,8
Pyraclostrobine (froment)	9740,74	Pyraclostrobine(froment)	432,69

3.7 Comparaison des résultats 'Air' avec l'étude EXPOPESTEN

Les concentrations de plusieurs pesticides dans l'air ambiant en Wallonie ont été mesurées entre mai 2015 et mai 2016 dans le projet EXPOPESTEN (ISSeP, 2018). L'échantillonnage réalisé en continu sur des périodes de 14 jours en différents points du territoire wallon est censé refléter des concentrations moyennes auxquelles est exposée la population générale. Bien que les modalités d'échantillonnage et les objectifs poursuivis soient différents, comparer cette première évaluation de l'exposition moyenne des wallons avec les résultats obtenus dans PROPULPPP apporte des informations intéressantes. Seules les mesures observées avec les échantillonneurs d'air peuvent être comparées.

Sept substances actives sont communes aux deux projets (Tableau 3.7). Dans le projet EXPOPESTEN, deux d'entre elles (métribuzine et pirimicarbe) ont été détectées mais n'ont jamais été mesurées car présentes en concentrations trop faible (<LOQ).

Les données reprises dans le Tableau 3.7 sont une sélection des résultats du projet 'PROPULPPP', obtenus avec les capteurs actifs 'Air'. Les concentrations mesurées dans l'air reprises concernent le site sans barrière ('worst-case'). Deux distances sont retenues : 6 m et 50 m depuis le bord du champ. Deux durées de prélèvement sont présentées : 24h et 48h. Elles représentent, respectivement, la concentration moyenne pondérée sur une journée après l'application et sur les deux jours qui ont suivi la pulvérisation (J1+J2).

Tableau 3.7: Comparaison avec les concentrations mesurées dans l'air ambiant (projet EXPOPESTEN)

S.A.	PROPULPPP - Air - Zone sans barrière (X) – Été 2018				EXPOPESTEN - Air ambiant (éch. 14 jours; 28/05/2015-26/05/2016)	
ng/m ³	Concentration 6 m, 0-24h	Concentration 50 m, 0-24h	Concentration 6 m, 0-48h	Concentration 50 m, 0-48h	Gamme (min - max)	Moyenne ± SD
Prosulfocarbe	695,6	11,8	404,6	42,6	0,11 - 3,14	0,52 ± 0,63
Pendimethaline	6,98	0,44	7,4	0,32	0,1 - 3,22	0,37 ± 0,43
Terbutylazine	0,48	1,9	0,3	2,9	0,05 - 0,45	0,14 ± 0,08
Cymoxanil	3,25	0,34	6,1	0,42	0,04 - 0,97	0,22 ± 0,21
Epoxyconazole	0,061	<LOQ	0,04	<LOQ	0,04 - 0,06	0,05 ± 0,01
Metribuzine	0,61	0,19	0,35	0,15	très peu détecté (<LOQ)	
Pirimicarbe (froment)	4,2	<LOQ	2,7	<LOQ	très peu détecté (<LOQ)	
Pirimicarbe (PDT)	33,7	0,012	16,9	0,02	très peu détecté (<LOQ)	
Pyraclostrobine (PDT)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	non étudié	
Pyraclostrobine (froment)	0,007	<LOQ	0,005	<LOQ	non étudié	
Clomazone	2,2	0,87	1,9	0,93	non étudié	
Metobromuron	47,1	12,11	33	11,64	non étudié	
Flufenacet	0,21	0,18	0,14	0,13	non étudié	

Pour les S.A. communes, les concentrations mesurées en bordure de champ après l'application (mesures PROPULPPP) dépassent, parfois largement, les concentrations moyennes mesurées dans l'air ambiant wallon (mesures EXPOPESTEN). Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence. Tout d'abord, les pesticides n'ont pas été mesurés durant la même période. En effet, d'une année à l'autre, en fonction des conditions agrométéorologiques et de la rotation des cultures, les pesticides appliqués peuvent être différents ou utilisés en quantité différente. Les données présentées ci-dessus sont une intégration des 12 stations réparties sur le territoire wallon, stations non positionnées à proximité immédiate des champs. Ensuite, dans le projet EXPOPESTEN, le temps d'échantillonnage par prélèvement était nettement plus long (14 jours en continu sur une saison culturale complète). Le volume d'air pompé est donc beaucoup plus élevé. Les données présentées ci-dessus sont des concentrations moyennes calculées sur toute l'année de mesure. Ainsi, les probables pics de pesticides atmosphériques ne sont mis en évidence. Or, dans le projet PROPULPPP, les mesures sont faites au moment de l'application et dans les 48h qui suivent, avec des capteurs situés en bordure de champ (distance maximale : 50 m). Il s'agit donc d'une situation 'worst-case' où les concentrations en pesticides sont normalement les plus importantes. Ainsi, l'analyse comparative doit reposer sur les valeurs maximales observées dans l'étude EXPOPESTEN. A proximité du champ (6 m), après 24h ou 48h, les concentrations mesurées dans l'air sont toutes supérieures aux concentrations maximales EXPOPESTEN, excepté pour la terbutylazine (48h). Cependant, les concentrations diminuent le second jour après l'application, sauf pour le cymoxanil et la pendimethaline (Tableau 3.8).

En zone éloignée du champ (50 m), les concentrations sont plus faibles qu'en zone proche, à l'exception de la terbutylazine. Celle-ci et le prosulfocarbe présentent des concentrations supérieures aux concentrations maximales d'EXPOPESTEN. Les teneurs en cymoxanil, pendimethaline et époxiconazole

sont dans la gamme des concentrations observées dans EXPOPESTEN (Tableau 3.7). Notons que pour plusieurs S.A. (prosulfocarbe, terbuthylazine, cymoxanil, lomazone), la concentration dans l'air a augmenté, parfois fortement, entre le J1 et le lendemain (J2) de l'épandage (Tableau 3.8).

Tableau 3.8: Concentrations mesurées dans l'air à J+1 et J+2 après l'application

Concentration sur 24h ng/m ³	PROPULPPP - Air - Zone sans barrière (X)			
	J1	J2	J1	J2
S.A.	6m		50m	
Prosulfocarbe	695,6	113,49	11,8	73,54
Pendimethaline	6,98	7,81	0,44	0,2
Terbuthylazine	0,48	0,12	1,9	3,87
Cymoxanil	3,25	8,88	0,34	0,5
Epoxyconazole	0,061	0,02	<LOQ	<LOQ
Metribuzine	0,61	0,08	0,19	0,1
Pirimicarbe F	4,2	1,14	<LOQ	<LOQ
Pirimicarbe PDT	33,7	0,07	0,012	0,03
Pyraclostrobine PDT	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Pyraclostrobine F	0,007	LOQ	<LOQ	<LOQ
Clomazone	2,2	1,68	0,87	0,99
Metobromuron	47,1	18,83	12,11	11,16
Flufenacet	0,21	0,06	0,18	0,09

4 Conclusions

Les essais réalisés dans le cadre du volet 1 'plan expérimental général' du projet PROPULPPP ont permis de collecter un grand nombre de données sur la dispersion des produits phytopharmaceutiques (particules et vapeurs) à proximité des champs traités. Ils visaient à évaluer l'impact d'une barrière physique, à évaluer la dispersion des pesticides épandus en fonction de l'éloignement à la source et du temps écoulé depuis l'épandage.

Le programme expérimental a consisté en l'étude de sept épandages, sur des cultures représentatives des cultures les plus abondantes en Wallonie. Une sélection des substances actives a reposé sur plusieurs critères dont la volatilité des S.A., leur utilisation en Wallonie, la capacité analytique.

Afin de collecter les gouttelettes et les vapeurs de pesticides émis dans l'air suite à la pulvérisation, plusieurs capteurs ont été utilisés. Les collecteurs passifs horizontaux permettent de capter les dépôts et les collecteurs passifs verticaux sont destinés à collecter les aérosols à hauteur des cibles potentielles. La fraction gazeuse est captée via les échantillonneurs d'air. Tous ces capteurs sont placés sur plusieurs lignes (6 à 50 m), parallèles au bord du champ traité, sur le site de mesure. Celui-ci est positionné sous le vent, par rapport à la parcelle traitée. Les échantillons sont relevés à différents temps : 2h, 12h, 24h et 48h après l'application.

Lors des essais réalisés dans le projet PROPULPPP, dans 60% des cas observés, la barrière a un impact positif sur la réduction des pesticides. Cet impact se marque aussi dans l'analyse du % de la dérive sédimentaire par substance active. La barrière est davantage efficace dans les zones proches du champ (6 m), sans pour autant devenir inefficace à plus longue distance (50 m). On note, donc, un impact positif appréciable de la barrière dans les heures qui suivent l'épandage. La barrière continue à réduire la quantité de pesticides transférées dans l'air, la journée (ou la nuit) qui suit. Au-delà, l'effet positif se réduit. Les taux de réduction mesurés entre les configurations sans barrière et avec barrière sont majoritairement compris entre quelques % et 50 %.

Globalement, les concentrations en pesticides mesurées sur les collecteurs passifs (dépôts) diminuent avec l'éloignement de la zone de pulvérisation. Cette tendance est bien moins marquée avec les mesures via les capteurs actifs 'air' (fraction gazeuse de la dérive). Cette réduction est souvent nette dans les premiers mètres. Les résultats des échantillons collectés sur les collecteurs passifs verticaux, permettant de collecter les aérosols entre 50 cm et 1 m du sol, et sur les capteurs actifs 'Air' montrent des décroissances irrégulières en fonction de la distance. Ceci pourrait s'expliquer par un phénomène de stagnation des pesticides mis en suspension et présents sous forme gazeuse dû aux conditions météorologiques (entre autres, vent faible à nul et de direction parfois changeante).

La diminution des concentrations en pesticides en fonction du temps écoulé depuis la pulvérisation est bien observée pour les collecteurs passifs, essentiellement pour les capteurs horizontaux (dépôts). La chute des concentrations est principalement marquée dans les premières heures qui suivent l'épandage (h+2). Par la suite, les teneurs continuent de décroître mais moins significativement. Dans l'air (via les capteurs actifs), la diminution des pesticides en fonction du temps n'est pas généralisable. Certaines S.A. présentent des pics bien au-delà des premiers instants après la pulvérisation. Ce constat est aussi posé pour les collecteurs verticaux (qui captent, entre autres, les aérosols). Les conditions météorologiques (vent faible à nul favorisant la stagnation des produits dans l'air ; vent élevé favorisant, ensuite, la dispersion) peuvent en partie expliquer ces observations.

L'analyse des quantités déposées au cours du temps indique que, pour les collecteurs passifs, plus de 80 % de la quantité totale (mesurée sur les 2 jours du test) se déposent durant le premier jour qui suit la pulvérisation. Plus on s'éloigne du champ traité, plus le rapport entre la quantité captée pendant le pas de temps 'h+2' et celle échantillonnée pendant toute la durée de l'essai est petit. Contrairement aux collecteurs passifs où, pour plus de la moitié des S.A., la part la plus importante se dépose dans les deux heures qui suivent l'épandage, la majorité des concentrations mesurées avec les capteurs actifs 'Air' ne l'est pas nécessairement immédiatement après la pulvérisation. En zone rapprochée du champ traité (0 à 10 m), pour la majorité des S.A. étudiées, la quantité captée la plus élevée s'observe durant les 12 heures qui suivent l'épandage. Plus on s'éloigne du champ traité, plus les contributions des pas de temps 12-24h et 24-48h sont importantes.

L'analyse des résultats en fonction des paramètres physico-chimiques des substances actives épandues ne permet pas, d'après les résultats obtenus dans cette étude, de lier explicitement une pression de vapeur élevée à une forte présence dans l'air d'une S.A. en zone proche (50 m) et dans les 2 jours qui suivent l'épandage. Par contre, logiquement, l'importance des dépôts collectés sur les capteurs passifs est directement liée à la quantité totale épandue sur le champ voisin qui est fonction de sa surface. Cependant, on observe quelques cas où ce n'est pas le cas, comme avec le glyphosate (en raison de sa haute solubilité dans l'eau).

La comparaison des résultats des mesures des concentrations dans l'air du projet PROPULPPP avec les données du projet EXPOPESTEN concerne seulement cinq substances actives. Pour quatre d'entre elles, les valeurs mesurées à côté du champ traité durant la première journée après l'application sont supérieures à la concentration maximale observée dans l'étude EXPOPESTEN. En zone éloignée (50 m du bord du champ traité), après 2 jours de prélèvement, les concentrations sont généralement plus faibles tout en restant souvent supérieures aux concentrations moyennes 'EXPOPESTEN'.

5 Bibliographie

AQUILA (2011): N 143 revised Recommendations AQUILA 13th meeting March 2011. European Air quality reference laboratories <http://ies.jrc.ec.europa.eu/aquila-homepage.html>

Aulagnier, F., Poissant, L., Brunet, D., Beauvais, C., Pilote, M., Deblois, C., Dassylva, N., (2008). Pesticides measured in air and precipitation in the Yamaska Basin (Québec): Occurrence and concentrations in 2004. *Science of The Total Environment*. 394, 338–348. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.01.042>

Bedos, C., Cellier, P., Calvet, R., Barriuso, E., Gabrielle, B. (2002). Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie*, 21-33. DOI: 10.1051/agro:2001003

Butler Ellis, M.C., Underwood, B., Peirce, M.J., Walker, C.T., Miller, P.C.H., (2010a). Modelling the dispersion of volatilised pesticides in air after application for the assessment of resident and bystander exposure. *Biosyst. Eng.* 107, 149–154

Butler Ellis, M.C., Lane, A.G., O'Sullivan, C.M., Miller, P.C.H., (2010b). The determination of volatilization rate of fungicides in a field experiment. *Aspects of applied biology*, 99. Int. Adv. Pestic. Appl. 317–324

Coscollà, C., Colin, P., Yahyaoui, A., Petrique, O., Yusà, V., Mellouki, A., Pastor, A., (2010). Occurrence of currently used pesticides in ambient air of Centre Region (France). *Atmos. Environ.* 44, 3915–3925.

De Schampheleire M., Baetens K., Nuyttens D., Spanoghe P. (2008). Spray drift measurements to evaluate the Belgian drift mitigation measures in field crops. March 2008. *Crop Protection* 27(3-5):577-589

EPA (1980). Analysis of Pesticides in Humans and Environmental Samples. EPA-600/8-80-038, US-EPA June 1980, available from the National Technical Information Service; United States Department of Commerce; Springfield, VA 22161, (703) 487-4650. USA

EPA (2006): Data Quality Assessment: Statistical Methods for Practitioners. EPA QA/G-9S. February 2006, USA.

ESFA (2008), Conclusion on the peer review of cymoxanil, EFSA Scientific Report, (2008) 167, 1-116

ESFA (2014). Guidance on the assessment of exposure of operators, workers, residents and bystanders in risk assessment for plant protection products. European Food Safety Authority . *EFSA Journal* 2014;12(10):3874, 55 pp., doi: 10.2903/j.efsa.2014.3874

FOCUS. (2008) "Pesticides in Air: Considerations for Exposure Assessment". Report of the FOCUS Working Group on Pesticides in Air, EC Document Reference SANCO/10553/2006 Rev 2 June 2008. 327 pp.

Galea KS, MacCalman L, Jones K, Cocker J, Teedon P, Cherrie JW, van Tongeren M. (2015). Comparison of residents' pesticide exposure with predictions obtained using the UK regulatory exposure assessment approach. *Regul Toxicol Pharmacol.* 2015 Nov;73(2):634-43. doi: 10.1016/j.yrtph.2015.09.012.

Hart, E., Coscollà, C., Pastor, A., Yusà, V., (2012). GC–MS characterization of contemporary pesticides in PM10 of Valencia Region, Spain. *Atmos. Environ.* 62, 118–129. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.006>

Hewitt A, Dorr G, Hughes P, Axford T. (2010). Natural and Artificial Barriers for Spray Drift Exposure Mitigation in South Australia, Research Project PIRSA, Australia. 16p. report (2^e version)

Houbraken, M., van den Berg, F., Butler Ellis, C. M., Dekeyser, D., Nuytens, D., De Schamphelre, M., & Spanoghe, P. (2015a). Volatilisation of pesticides under field conditions: inverse modelling and pesticide fate models. *Pest Management Science*, 72(7), 1309-1321. <https://doi.org/10.1002/ps.4149>

Houbraken, M., Senave, D., Fevery, D., Spanoghe, P., (2015b). Influence of adjuvants on the dissipation of pyrimethanil, chlorpyrifos, and lindane on the solid/gas interface. *Chemosphere* 138, 357–363.

Houbraken M., Senaeve D., López Dávila E., Habimana V., De Cauwer B., Spanoghe P., (2018). Formulation approaches to reduce post-application pesticide volatilisation from glass surfaces. *Science of The Total Environment*, Volume 633, 2018, Pages 728-737, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.186>.

IRM (2018) : Bilan climatologique saisonnier, été 2018, Institut Royal Météorologique, 7p. http://www.meteo.be/resources/climateReportWeb/bilan_climatologique_saisonnier_2018_S3.pdf

ISSeP (2018). EXPOPESTEN. Volet 1 : Campagne de mesures des concentrations dans l'air ambiant en Wallonie de mai 2015 à mai 2016. Volet 2 : Biomonitoring des pesticides dans des populations d'enfants vivant dans des zones d'expositions aux pesticides contrastées. Rapport n°01323/2018. 181p.

Jensen, P.K., Olesen M.H. (2014) : Spray mass balance in pesticide application: A review. *Crop Protection* 61:23–31

Ravier I., Haouisee E., Clément M., Seux R. , Briand O. (2005). Field experiments for the evaluation of pesticide spray-drift on an arable crop. *Pesticide Science Management*, 61,728-736.

Schreiber F, Avila L.A, Scherner A, Gehrke V.R, Agostinetto D. (2015) Volatility of Different Formulations of Clomazone Herbicide. *Planta Daninha* 33 (2) 315 (2015) DOI: 10.1590/0100-83582015000200017

Schreiber F, Avila L.A, Scherner A., da Silva Moura D.; Tellechea Martini A. (2016). Volatility of clomazone formulations under field conditions. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v.15, n.3, p.271-280, jul./set. 2016 (ISSN 2236-1065) DOI: <http://dx.doi.org/10.7824/rbh.v15i3.475>

Schummer, C., Mothiron, E., Appenzeller, B.M.R., Rizet, A.-L., Wennig, R., Millet, M. (2010). Temporal variations of concentrations of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France. *Environ. Pollut.* 158, 576–584. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.019>

SPW-Agriculture (2018). Evolution de l'économie agricole et horticole de la Wallonie 2018. D/2018/11802/26. 120 p. <https://agriculture.wallonie.be/>

van der Werf, H. M., Zimmer, C. (1998). Un indicateur d'impact environnemental de pesticides basé sur un système expert à logique floue. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, 34, 47-66.

Wienhold B, Gish T.J. (1994). Effect of Formulation and Tillage Practice on Volatilization of Atrazine and Alachlor. *Journal of Environmental Quality* 23(2)

Annexe

Tableau A.1: Blancs terrain: échantillons collectés à J-1 sur les collecteurs passifs (horizontal et vertical) et via les capteurs actifs 'Air'

<u>Pulvérisation</u>	<u>S.A.</u>	<u>Collecteur passif horizontal</u> (ng/m ²)	<u>Collecteur passif vertical</u> (ng/m ²)	<u>Capteur actif 'Air'</u> (ng/m ³)
P/E1	metobromuron	241	408,8	0,5
	clomazone	70,3	101,7	0,6
	prosulfocarbe	1531,8	3118,5	0,1
	metribuzine	4,6	<2,2	0,04
P/E2	cymoxamil	330	808	<0,9
P/E3	pirimicarbe	0,6	13,3	<0,002
	pyraclostrobine	<0,1	<0,4	<0,002
M/E1	pendimethaline	122,3	368,2	0,4
	terbuthylazine	3,9	43,4	0,25
	flufenacet	15,7	32,8	0,1
F/E1	fluroxypyr	<80	<200	<1,2
	clopyralide	<80	<200	<1,2
	MCPA	<80	<200	<1,2
	fenpropidine	<40	<100	<0,6
	epoxyconazole	<40	<100	<0,6
F/E2	pyraclostrobine	5,9	1,5	<0,002
	epoxyconazole	20,8	33,4	<0,01
	pirimicarbe	<0,9	<2,4	<0,01
F/E3	glyphosate	<80	<200	/