



# 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

Arnaud GIUSTI, Léa CHAMPON & Suzanne REMY  
Version consolidée du 18/12/2018

ISSEP – INSTITUT SCIENTIFIQUE DE SERVICE PUBLIC  
Direction des risques chroniques  
Cellule Environnement & Santé





Rapport n°1323/2018

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

Suzanne Remy  
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](mailto:s.remy@issep.be)

## **Synthèse**

Cette étude était la première à évaluer les concentrations de plusieurs pesticides dans l'air ambiant et l'urine d'enfants en Wallonie.

### **Volet 1**

L'objectif se voulait de répondre prioritairement à trois questions 1) «Quelle est l'exposition, quantitative et qualitative, moyenne des wallons aux pesticides ? », 2) « Quelles sont les variations temporelles et spatiales de l'exposition aux pesticides dans l'air ? et 3) Ces variations spatiales et temporelles sont-elles explicables ? Afin de compléter l'analyse, une évaluation simplifiée des risques a été réalisée.

Au total, **46 pesticides ont été sélectionnés puis analysés du 28 mai 2015 au 26 mai 2016 dans 12 localités sensées refléter l'environnement de vie de la majorité des wallons.** L'échantillonnage en continu en différents points du territoire sur des périodes de 14 jours est sensé refléter des concentrations moyennes.

Nos résultats fournissent plusieurs éléments de réponses aux questions de départ.

#### ➤ **Du point de vue quantitatif**

La grande majorité (2/3) des substances actives ont été détectées dans moins de 30% des échantillons. Le nombre de substances actives qui ont été retrouvées dans l'air varie de 9 à 28 selon les localités. Les concentrations en pesticides mesurées dans les 12 localités montrent que **les concentrations en pesticides dans l'air sont faibles, de l'ordre du nanogramme par m<sup>3</sup>**. Plus de la moitié des concentrations en pesticides mesurées dans les 12 localités étaient inférieures à 0,2 ng/m<sup>3</sup>, sauf à Oupeye. Les concentrations entre 0,2 et 1 ng/m<sup>3</sup> sont fréquemment rencontrées à Louvain-La-Neuve, Charleroi et Liège. Dans les localités agricoles (Gembloux, Louvain-La-Neuve, Tinlot, Dour) et surtout à Oupeye, des mesures supérieures à 1 ng/m<sup>3</sup> sont observées régulièrement. **Les concentrations totales en pesticides dans l'air sont également de l'ordre du nanogramme/m<sup>3</sup> ou de la dizaine de nanogrammes quelle que soit la localité. Ces résultats sont en accord avec les résultats d'autres études en Europe et en Amérique du Nord.**

#### ➤ **Du point de vue qualitatif (types de pesticides retrouvés)**

**Sur les 46 substances actives recherchées, 33 ont pu être mesurées, 4 n'ont jamais été détectées et 9 ont été détectées dans au moins 1 échantillon** d'air mais à des concentrations inférieures aux limites de quantification. Ce sont **essentiellement des herbicides et des fongicides** qui ont été retrouvés. Les substances actives qui n'ont jamais été retrouvées sont le myclobutanil, le clopyralide, le diméthoate et l'éthoprophos.

**Les pesticides les plus fréquemment détectés** dans l'air ambiant sur l'ensemble des douze stations sont le **triallate et la pendiméthaline** (deux herbicides), le **chlorothalonil et le captane** (deux fongicides) et l'herbicide **benfluraline**. Ces substances actives ont été détectées dans plus de 50% des échantillons. Viennent ensuite le fenpropidine, le propiconazole, le S-metolachlore, le prosulfocarbe, la spiroxamine, le cymoxanil, le boscalid, etc. **Le chlorpyrifos est le seul insecticide détecté fréquemment** dans les échantillons (30%) mais dans des concentrations inférieures à la limite de quantification (LOQ=0.04ng/m<sup>3</sup>) dans 2/3 des échantillons.

➤ **Au niveau des variations dans le temps**

Les pesticides ont été détectés tout au long de l'année mais une forte saisonnalité a été observée avec une présence quasi nulle en hiver, très élevée au printemps et plus modérée en été et en automne.

Les fongicides ont été détectés de mars à août mais principalement durant les mois d'avril et de mai. Concernant les herbicides, deux périodes de concentrations plus élevées dans l'air ont été enregistrées, l'une d'avril à début juillet attribuable à la lutte contre les mauvaises herbes lors de la période de croissance ; et l'autre en automne reliée au traitement de pré-levée sur les céréales d'hiver ainsi qu'à la volatilisation potentielle de l'herbicide associé aux particules du sol pendant le labour.

➤ **Du point de vue des différences spatiales**

Nos résultats montrent que les pesticides ont été retrouvés partout en Wallonie, même à la station du Mont Rigi (Waimès) éloignée de toute activité agricole. C'est toutefois dans les localités agricoles (Gembloux, Tinlot, Louvain-La-Neuve, Dour, Oupeye) et à Charleroi que la diversité des pesticides est la plus grande et que les concentrations totales moyennes sur l'année sont les plus élevées dans l'air. Cependant, c'est dans les localités de typologie « grandes cultures » de Gembloux et de Louvain-La-Neuve que les concentrations maximales ont été mesurées. Lors du pic automnal d'herbicides, c'est à Dour, Mons et Tinlot que les concentrations étaient les plus élevées.

Toutes stations confondues, c'est au niveau de la localité fruitière d'Oupeye que le nombre de substances actives et la concentration totale étaient les plus élevés tandis que c'est dans les stations de référence de Waimès (Mont Rigi) et Habay que ces paramètres étaient les plus bas. Les localités agricoles de Gembloux, Louvain-La-Neuve, Tinlot et Dour ainsi que la ville de Charleroi présentent des similitudes au niveau du nombre de pesticides retrouvés et des concentrations totales moyennes.

➤ **Ces variations spatiales et temporelles sont-elles explicables ?**

La forte saisonnalité de la présence des pesticides dans l'air suggère un lien important entre la présence de pesticides dans l'air avec les activités de pulvérisations agricoles.

À l'exception du chlorpyrifos, les substances les plus retrouvées dans l'air figurent parmi celles qui sont les plus abondamment utilisées en agriculture. En revanche, certaines substances très utilisées en agriculture, ont été peu retrouvées dans l'air, en particulier parmi les herbicides. Par exemple, l'acétonifène, 2<sup>e</sup> en termes de quantités utilisées a été peu détecté malgré qu'il soit volatil.

Bien que ses concentrations soient très inférieures aux stations agricoles, les variations temporelles du fongicide chlorothalonil dans les deux sites urbains et dans les stations de références sont en lien avec les utilisations dans les stations agricoles. Ceci suggère que les concentrations observées pour ce fongicide dans les zones éloignées des épandages résultent d'un transport atmosphérique.

Une évaluation des risques simplifiée a été réalisée au moyen des valeurs toxicologiques de référence disponibles. Les résultats indiquent qu'il n'y a pas de risque aux concentrations mesurées. Les résultats sont à priori « rassurants » et sont en accord avec ceux de la littérature (Coscolla, 2017, Lopez, 2017). Ces résultats doivent toutefois être considérés avec beaucoup de précautions : i) ils ont été calculés sur base de valeurs toxicologiques de référence très imparfaites pour une évaluation des risques chroniques en population générale, ii) ils ne concernent que 10% des substances actives agréées, (iii) ils ne tiennent pas

compte des effets synergiques entre les substances, (iv) certains effets comme les perturbations endocriniennes ne sont pas pris en compte correctement par ce type d'analyse.

Il n'est pas inutile de rappeler que même si les doses inhalées de pesticides sont faibles, elles s'ajoutent aux doses inhalées à l'intérieur des maisons, aux doses ingérées via l'eau et l'alimentation, aux doses absorbées par contact cutané, etc, et que les risques devraient être calculés pour la dose totale d'exposition. **Seules des données complémentaires et une analyse des risques plus détaillée et plus adaptée permettra de répondre avec davantage de consistance sur la question des risques sanitaires liés aux pesticides dans l'environnement.**

Enfin, les risques ont été calculés par rapport à des concentrations mesurées « au milieu du village ». Ils ne permettent pas de présager des risques pour les populations situées en bordure des champs, soumises de manière beaucoup plus directe à la dérive et à la volatilité des pesticides lors des épandages.

## Volet 2

En juin 2016, l'exposition aux pesticides de 258 enfants wallons âgés de 9 à 12 ans a été évaluée par le dosage de substances actives ou de leurs métabolites dans l'urine. L'objectif étant de constituer une première base de données relative à l'exposition interne à un panel de pesticides sélectionnés à partir des résultats du Volet 1. La majorité des pesticides (ou de leurs métabolites) sélectionnés dans le premier volet ainsi que les métabolites des insecticides organophosphorés et pyrèthrinoïdes ont été recherchés au niveau de 5 localités de résidence : Habay (localité de référence, peu de pesticides), Gembloux et Oupeye (localités agricoles, fort usage de pesticides) ainsi que Charleroi et Liège (grandes agglomérations urbaines).

Via une étude statistique, ce deuxième volet cherche à évaluer l'influence de : l'environnement et du milieu de vie sur l'exposition des enfants aux pesticides (surfaces agricoles autour de l'école et du domicile, usage de pesticides,...) ; de facteurs individuels (âge, sexe, BMI, facteurs socio-démographiques, activités de l'enfant) ; de sources d'exposition domestiques (usages domestiques de pesticides, présence de moquettes) et de l'alimentation.

Nos résultats montrent que :

- **Sur les 31 substances actives recherchées dans l'urine des enfants seulement 6 ont été mesurés dans les échantillons d'urine** alors que des métabolites spécifiques et non spécifiques ont été fréquemment détectés. **Certains métabolites ont été détectés chez 100% des enfants** (TCPy-chlorpyrifos et 3-PBA). Ces résultats suggèrent que les pesticides sont excrétés en tant que métabolites et/ou que l'exposition via l'air extérieur est trop faible pour pouvoir être mise en évidence par le dosage de marqueurs urinaires. **Nous n'avons pas pu mettre en évidence de lien probant entre les concentrations dans l'air et les concentrations urinaires.**
- **Les concentrations et fréquences de détection des métabolites des pesticides organophosphatés et pyrèthrinoïdes que nous avons retrouvés chez les enfants wallons sont similaires aux autres enfants européens et nord-américains.**

L'étude statistique nous a permis d'évaluer l'influence de plusieurs facteurs sur l'exposition des enfants :

➤ **Influence du lieu de vie**

L'influence de la **proximité de surfaces agricoles à 100 m du domicile** sur l'exposition aux insecticides pyréthrinoïdes a pu être mise en évidence. Des taux plus élevés en trans-DCCA et 3-PBA sont mesurés chez les enfants dont les surfaces agricoles à 100 m du domicile sont les plus élevées.

Les enfants dont le domicile comprend des **pièces recouvertes de moquettes** présentent des taux plus élevés en DEP dans l'urine.

**Les fréquences de détection de 4 métabolites sont significativement liées à la localité.** Le THPI (métabolite spécifique du captane) est davantage détecté à Gembloux et Habay par rapport à Oupeye. Le DETP est plus souvent détecté à Oupeye qu'à Gembloux et les deux métabolites méthylés (DMDTP et DMTP) sont plus souvent détectés dans la zone urbaine de Liège par rapport à Oupeye. De même de plus grandes concentrations en DEP ont été trouvées dans l'urine des enfants domiciliés à Oupeye. Ces observations ne concordent pas avec les concentrations en captane ou en chlorpyrifos qui avaient été mesurées dans l'air.

La dose interne en pesticides (et/ou métabolites) mesurée ici ne semble pas liée à la concentration atmosphérique, l'influence du lieu de vie pourraient dès lors s'expliquer par une exposition des enfants via les poussières domestiques.

➤ **L'usage de pesticides**

Les enfants dont les parents déclarent avoir employé des **pesticides à l'intérieur** montrent des concentrations urinaires supérieures pour les métabolites trans-DCCA et PBA.

Le métabolite DMTP a été davantage détecté chez les enfants possédant plus de **2 animaux de compagnies**. Les traitements antiparasitaires peuvent en effet être une source d'exposition.

➤ **Données individuelles**

L'herbicide métribuzine a été plus souvent détecté dans l'urine des enfants qui déclarent **se ronger les ongles**.

Pour la métribuzine, toujours, **une influence du niveau socio-économique** a été constatée. Nos résultats montrent que l'herbicide est plus présent chez les enfants dont le niveau d'éducation du père et les revenus du ménage sont les plus faibles.

➤ **L'alimentation**

Le fait **d'éplucher rarement ou jamais les fruits** expose davantage les enfants au captane, un fongicide employé sur les fruitiers notamment.

Les enfants qui déclarent boire de **l'eau en bouteille** plutôt que du robinet présentent des taux urinaires en DEP et DMTP supérieurs. Nous n'avons pas d'explication à cette observation. Il se peut que ce paramètre soit lié à d'autres variables qui n'ont pu être mises en évidence par nos questionnaires.

**La consommation de pain gris** dans les 48h est significativement liée à des taux plus élevés en TCPy-chlorpyrifos, trans-DCCA et 3-PBA ainsi qu'à une fréquence supérieure de détection du cis-DCCA. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la farine complète subit peu ou pas de processus de

raffinage. Elle serait dès lors plus chargée en résidus de pesticides. **La consommation de poires ou pommes cuites** montre également une corrélation positive avec les taux urinaires en 3-PBA.

L'impact de l'alimentation biologique ou de la consommation de jus, de fruits et légumes n'a pas pu être démontré ici.

Plusieurs éléments invitent à interpréter avec prudence les résultats de l'étude statistique. D'une part, les données sur l'apport alimentaire « 48 h recall » ont été recueillies sur base d'auto-déclarations. L'exactitude peut donc être réduite par un biais lié aux répondants. De plus, nous ne disposons pas d'informations sur les quantités ingérées. D'autre part, il est reconnu que les concentrations urinaires en métabolites de pyréthrinoides et d'organophosphorés chez les enfants montrent une variabilité intra-individuelle non négligeable.

Actuellement, il n'existe pas de valeur limite d'exposition interne pour la santé de la population. La surveillance des concentrations internes et externes de la population aux pesticides est nécessaire car des signaux d'alerte sont associés à certaines substances actives. Plusieurs pesticides mesurés (directement ou via les biomarqueurs non spécifiques) dans l'urine sont des perturbateurs endocriniens : le linuron, le diméthoate sont classés 2 par l'UE. Le chlorpyrifos, détecté dans l'urine via son métabolite chez 100% des enfants, n'a pas été classé par le collège d'experts qui a établi la liste de l'UE mais différentes études rapportent des signaux chez des animaux et des travailleurs agricoles. Une surveillance de ces substances dans l'environnement et au sein de la population s'impose car il convient de s'assurer que les mesures de gestion permettent de limiter l'exposition de la population.

Les concentrations mesurées dans notre étude constituent un premier état des lieux des données relatives à l'exposition aux pesticides en Wallonie qu'il est indispensable de consolider au moyen de données supplémentaires acquises sur un échantillonnage plus grand et plus représentatif de la population, portant également sur plusieurs saisons et sur davantage de pesticides (notre sélection n'a porté que sur 15% des substances actives agréées).

## **Partenaires**

Ce travail fait partie du projet EXPOPESTEN soutenu financièrement par l'ISSeP et le CRA-W via le mécanisme des fonds Moerman (article 275/3, § 3, du Code belge des impôts sur le revenu 92).

Il a été mené en partenariat avec le Service de Toxicologie clinique, médico-légale, de l'environnement et en entreprise de l'ULG qui a réalisé toutes les mesures de pesticides dans l'urine et prodigué son expertise en biomonitoring ainsi que le Comité Régional PHYTO (CRP) membre de l'ASBL CORDER.

Le travail d'analyse statistique a été réalisé par le Service de Biostatistique du Département des Sciences de la Santé publique de l'Université de Liège.

Les auteurs souhaitent remercier toutes les personnes des institutions partenaires qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

## **Comité de pilotage**

Les auteurs remercient les membres du comité de pilotage du projet EXPOPESTEN pour leurs conseils scientifiques et leur soutien tout au long des étapes du projet : Anne Galloy, Guy Gérard, Mathieu Veschkens (ISSeP), Alain Delvaux et Olivier Pigeon (CRA-W), Laurence Janssens (CRP), Corinne Charlier et Catherine Pirard (Service de Toxicologie du CHU de Liège), Pieter Spanoghe (Université de Gand), Geneviève Van Maele-Fabry (Université Catholique de Louvain), Emmanuel Maes (SPW-DGO3), Jean-François Heilier (SPW-DGO3), Jean-Marc Brouhon (SPW-AWAC).

Greet Schoeters (VITO) et Caroline Teughels (LNE-Vlanderen) sont également remerciés pour leurs conseils éclairés. Merci à Olivier Cappellen (SPW-DGO3) pour sa réactivité et la mise à disposition des données.

## **Remerciements**

Les auteurs souhaitent remercier tous les représentants des conseils municipaux, les directeurs des écoles, la Province du Luxembourg, la Maison Liégeoise de l'Environnement asbl et l'UCL qui ont coopéré en acceptant l'installation des échantillonneurs dans leurs villes, leurs écoles ou installations.

Enfin, un tout grand merci aux enfants et parents des communes de Charleroi, Gembloux, Habay, Liège et Oupeye qui ont contribué à ce projet en nous fournissant de précieux échantillons et qui ont pris la peine de compléter les questionnaires.

## **Acronymes**

AFNOR: Association Française de Normalisation

AGRITOX : base de données gérée par l'ANSES sur les propriétés physiques et chimiques, la toxicité, l'écotoxicité, le devenir dans l'environnement et les données réglementaires des substances actives phytopharmaceutiques

ANSES : Agence Nationale (française) de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

AOEL: Acceptable Operator Exposure Level

ASTM: American Society for Testing and Materials

BMI: Indice de masse corporelle

DAEA : Direction de l'Analyse Economique Agricole, Service Public de Wallonie.

EFSA : Autorité européenne de sécurité des aliments

ERC : Excès de Risque Cancérogène

ERI : Excès de Risque Individuel

ERUi : Excès de Risque Unitaire par inhalation

GC-MS/MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

IARC: International Agency for Research on Cancer

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (France)

IR : Indice de Risque

LC-MS/MS : Chromatographie liquide haute performance couplé à un spectromètre de masse

LOD: Limit of Detection

LOQ: Limit of Quantification

OEHHA: Office of Environmental Health Hazard Assessment (Californie)

PPDB : Pesticides Properties DataBase (UK)

PUF : Polyuréthane Foam (Mousse de polyuréthane)

PWRP : Programme Wallon de Réduction des Pesticides

US EPA: United States Environmental Protection Agency

VTR : Valeurs Toxicologiques de Référence

SA: Substances Actives

## **Introduction**

Chaque année de grandes quantités de pesticides sont utilisées par les agriculteurs, les horticulteurs, les entreprises de parcs et jardins, les transports publics et autres professionnels. Les particuliers ont aussi accès à différents pesticides qu'ils utilisent dans les jardins et dans leurs habitations. Les pesticides sont aujourd'hui omniprésents dans l'environnement et les milieux de vie, à l'extérieur des bâtiments comme à l'intérieur.

Depuis les années 80, de nombreuses études scientifiques relient l'exposition aux pesticides à des effets sanitaires graves tels que cancers, troubles neurologiques, effets sur les fonctions reproductrices, le développement et des perturbations endocriniennes (Kamel and Hoppin 2004; Ferragu C., 2010; Mostafalou and Abdollahi 2013; NTP 2014).

Les voies d'exposition aux pesticides sont l'ingestion, l'inhalation et le contact cutané. Bien que l'alimentation soit considérée comme la source principale d'exposition, la contribution de l'exposition par inhalation pourrait ne pas être négligeable tant en régions rurales qu'urbaines (Baraud et al. 2003; Scheyer et al. 2007).

Sur base des chiffres publiés par Eurostat, en tenant compte des utilisations en rapport avec la Superficie Agricole Utilisée de chaque Etat membre, la Belgique figure parmi les cinq pays les plus grands consommateurs de pesticides avec le Portugal, les Pays-Bas, la France et l'Italie (PWRP, 2013). Certaines zones en Wallonie sont densément peuplées et l'agriculture y est de type intensif. Une contamination de l'environnement par des produits utilisés en agriculture est probable, en particulier dans les zones agricoles.

En Wallonie, l'eau et l'alimentation font l'objet de contrôles réguliers. Par contre, les pesticides ne sont pas surveillés dans l'air ambiant. Pourtant, des études menées en Amérique du Nord et dans certains pays européens (France, Espagne, Luxembourg,...) montrent la présence de nombreux pesticides dans l'air ambiant, que ce soit en ville ou à la campagne (LeNoir et al. 1999; Baraud et al. 2003; Yao et al. 2006; Scheyer et al. 2007; Aulagnier et al. 2008; Gouin et al. 2008; Coscollà et al. 2010; Kurt-Karakus et al. 2011; Mai et al. 2013).

L'objectif du projet EXPOPESTEN (EXposition de la POpulation aux PESTicides ENvironnementaux) est de fournir une première évaluation de l'exposition environnementale (non alimentaire) de la population wallonne aux pesticides. Cet objectif global se décline en deux objectifs spécifiques.

Le premier objectif spécifique est d'évaluer l'exposition des wallons aux pesticides par inhalation. Ce premier objectif est une approche régionale de l'exposition basée sur des mesures de pesticides dans l'air extérieur (**Volet 1**).

Le second objectif vise à évaluer l'influence de la zone de vie sur l'exposition interne des enfants aux pesticides. Les zones seront choisies sur base des résultats des concentrations en pesticides dans l'air obtenus dans le premier volet. L'exposition sera évaluée à l'aide de biomarqueurs urinaires et de données collectées à l'aide de questionnaires (**Volet 2**).

Ce projet s'inscrit pleinement dans le cadre de :

- la Directive Européenne 2009/128/CE qui instaure un cadre d'action communautaire pour parvenir à une utilisation des pesticides compatibles avec le développement durable (OJEU 2009) ;

- l'action 4.1 du Plan Wallon de Réduction des Pesticides (PWRP 2013) qui préconise de « développer les connaissances relatives à l'exposition externe/interne de groupes à risque de par leurs activités professionnelles, l'activité professionnelle de leur entourage familial et leur environnement de vie, ainsi qu'aux effets chroniques de ces expositions ».

Ce rapport présente les résultats du premier volet de l'étude. La seconde partie comprendra les résultats du deuxième volet.



# EXPOPESTEN

---

## VOLET 1 : Campagne de mesures des concentrations dans l'air ambiant en Wallonie de mai 2015 à mai 2016

Rapport n°1323/2018

Arnaud GIUSTI, Léa CHAMPON & Suzanne REMY  
16/05/2018

ISSEP – INSTITUT SCIENTIFIQUE DE SERVICE PUBLIC  
Direction des risques chroniques  
Cellule Environnement & Santé

## Contenu

1.	Méthodologie.....	18
1.1.	Protocole d'échantillonnage.....	18
1.2.	Sélection des localités d'échantillonnage.....	18
1.3.	Sélection des substances actives.....	21
1.4.	Méthodes d'échantillonnage et d'analyse.....	23
2.	Résultats.....	27
2.1.	Résultats globaux : types de S.A. retrouvées, fréquences de détection et concentrations.....	27
2.1.1.	Les substances actives les plus détectées.....	27
2.1.2.	Les concentrations en pesticides dans l'air.....	30
2.1.3.	Pesticides retrouvés et quantités utilisées en agriculture.....	31
2.1.4.	Pesticides retrouvés et usages.....	31
2.1.5.	Résultats dans les 12 localités : des pesticides présents dans l'air partout en Wallonie mais des quantités plus élevées en zone agricoles et à Charleroi.....	33
2.1.6.	Des concentrations dans l'air plus importantes au printemps.....	36
3.	Évaluation des risques pour la santé.....	41
4.	Analyses complémentaires.....	45
4.1.	Zoom sur les 12 localités.....	45
4.1.1.	Stations de références, autres usages professionnels et élevage.....	45
4.1.2.	Stations agricoles.....	46
4.1.3.	Stations urbaines.....	47
4.2.	Zoom sur les 10 substances actives les plus retrouvées dans l'air.....	56
4.2.1.	Les fongicides les plus retrouvés : chlorothalonil, captane, cymoxanil, spiroxamine et fenpropidine 56	
4.2.2.	Les herbicides les plus retrouvés : prosulfocarbe, triallate, pendimethaline, benfluraline et S- métolachlore.....	62
4.3.	Zoom sur les insecticides.....	68
4.4.	Transport longue distance du chlorothalonil, captane et triallate : les données de la littérature.....	71
4.5.	Zoom sur l'oxadiazon et le fénoxycarbe détectés au niveau local uniquement.....	75
4.6.	Zoom sur l'aclonifen : une substance active abondamment utilisée mais non retrouvée dans l'air ...	76
5.	Conclusions.....	77
6.	Bibliographie.....	80
7.	Annexes Volet 1.....	84
	ANNEXE 1 - Stations de prélèvement, description des sites.....	85

ANNEXE 2 - Propriétés physicochimiques (pression de vapeur, constante de Henry, volatilité, source : The Pesticide Properties DataBase (PPDB)) des pesticides étudiés et les quantités moyennes utilisées par an sur le blé, les betteraves, les pommes de terre, le maïs, prairies et vergers en Wallonie entre 2010 et 2014. ....	98
ANNEXE 3 – Mise au point des méthodes d’analyse .....	99
ANNEXE 4 – Plan d’échantillonnage de la campagne 2015-2016 : nombre d’échantillons, blancs et QC analysés par période d’échantillonnage.....	103
ANNEXE 5 – Quantités utilisées en région wallonne par les agriculteurs en 2015 et 2016 pour les 46 SA étudiées. Détails selon les super régions culturelles (source : DAEA) et quantités de SA vendues en Belgique en 2016 avec le ratio amateur/professionnel (source : SPF santé publique). ....	104
ANNEXE 6 – Moyennes des concentrations de pesticides mesurées par stations d’échantillonnage en Wallonie sur les 19 campagnes d’échantillonnage (S.D. : écart-type) .....	107
ANNEXE 7 – Moyennes des concentrations de pesticides mesurées dans l'air ambiant par campagne d'échantillonnage entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016 sur les 12 stations d'échantillonnage en Wallonie (S.D. : écart-type).....	108
ANNEXE 8 - Analyse des résultats pour les substances actives hors du top 10 des plus fréquemment trouvées .	110
ANNEXE 9 –Nombre de pesticides différents (par type) mesurés à des concentrations supérieures à leur LOQ, concentrations moyennes et concentrations maximales mesurées par type de pesticide pour tous les sites d'échantillonnage et pour chaque période d'échantillonnage entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016.....	119



L'objectif de ce premier volet est d'évaluer la présence de pesticides dans l'air au niveau de 12 localités de wallonie durant une année et de tenter de répondre aux questions suivantes :

- Quelle est l'exposition, quantitative et qualitative, moyenne des populations urbaines et rurales aux pesticides ?
- Quelle sont les variations temporelles et spatiales, quantitatives et qualitatives, de l'exposition aux pesticides dans l'air ?
- Ces variations spatiales et temporelles sont-elles explicables ?

## 1. Méthodologie

### 1.1. Protocole d'échantillonnage

La campagne d'échantillonnage de pesticides dans l'air ambiant a été réalisée durant 1 année complète, du 28 mai 2015 au 26 mai 2016. Une sélection de 46 pesticides a été recherchée au niveau de 12 localités réparties sur le territoire wallon.

Les échantillons ont été collectés en continu durant des périodes de 14 jours. Lors de la période d'utilisation intensive des pesticides en agriculture (de mai à septembre en 2015 et de mars à mai en 2016), deux prélèvements de deux semaines ont été réalisés par mois (2x14 jours). Durant les mois d'octobre à mars, un seul prélèvement de deux semaines a été réalisé par mois étant donné l'utilisation réduite des produits phytosanitaires durant l'automne et l'hiver.

### 1.2. Sélection des localités d'échantillonnage

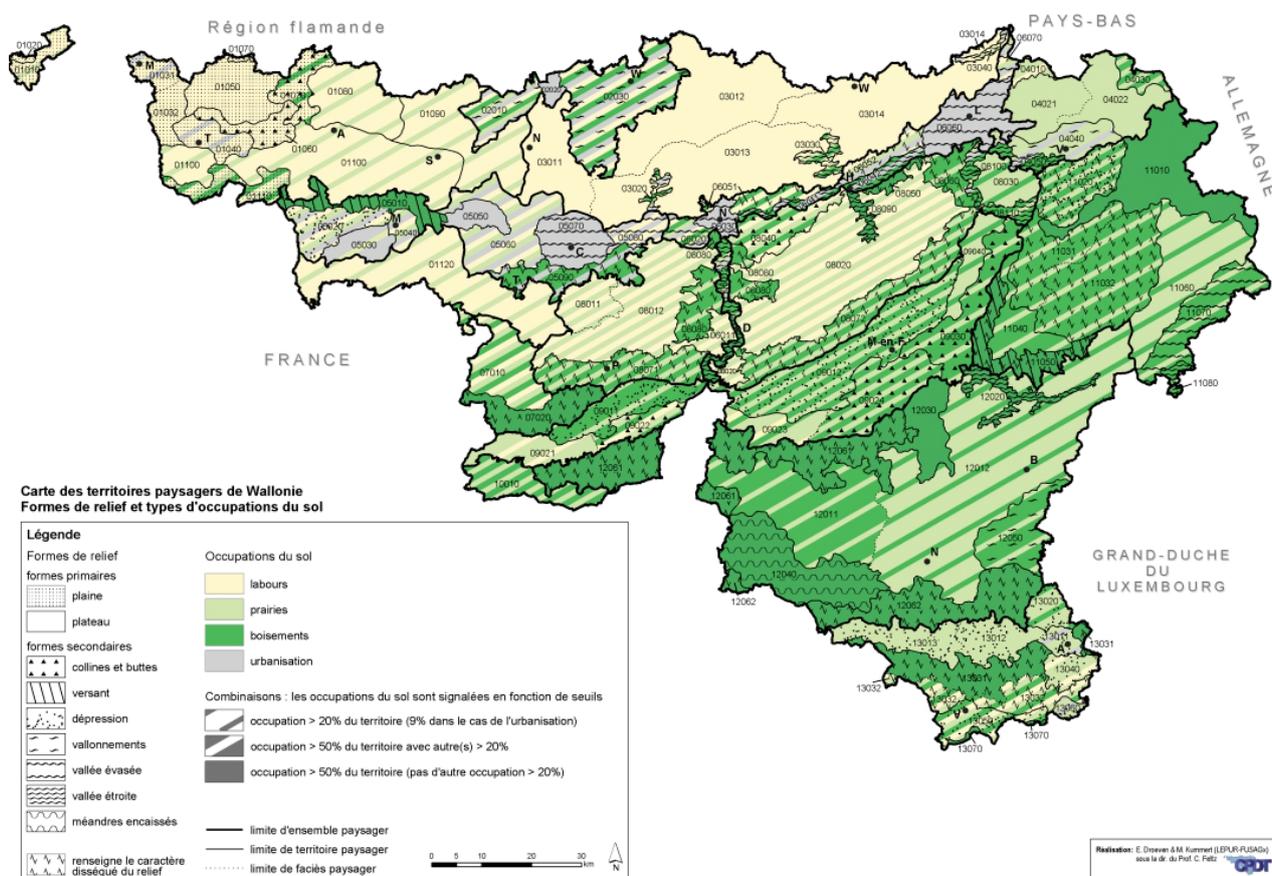
Le choix des localités a été réalisé de manière à couvrir différents environnements représentatifs des lieux de vie de la majorité des wallons. Différentes typologies de stations d'échantillonnage avaient été définies en fonction, notamment, des pratiques agricoles les plus communes en région wallonnes:

- **2 stations de référence** avec une utilisation faible, voire nulle, en pesticides
- **2 stations urbaines**
- **4 stations situées à proximité de grandes cultures** avec la prépondérance de :
  - légumes de plein champ
  - céréales et betteraves
  - pommes de terre
  - maïs
- **1 station** à proximité de **cultures fruitières**
- **1 station** à proximité de **zones d'élevage**
- **2 stations** à proximité de sites au niveau desquels l'**usage** de pesticides peut avoir lieu : terrains de sports, pépinières, gare d'entretien de la SNCB, établissement de soins, résidences avec parcs, ...

Les localités d'échantillonnage ont été sélectionnées sur base des données d'occupation des sols (données cadastre 2013 et 2014 – SPF finances et Carte d'Occupation des Sols de Wallonie – données 2007), des surfaces agricoles prépondérantes sur le territoire communal (données enquête agricole 2012 et 2013 – StatBel) et des informations issues du « Projet Informatique de Cartographie Continue (PICC) » (référence

cartographique numérique des éléments identifiables du paysage wallon). D'autres critères, notamment, la démographie, une répartition sur l'ensemble du territoire wallon, la présence de stations d'échantillonnage du réseau de la qualité de l'air et la proximité des frontières régionales et nationales (la proximité des frontières engendrerait la mesure de pesticides utilisés sur d'autres territoires) ont servi à restreindre la liste des communes d'intérêt. Les paramètres de sélection définis pour chaque localité (ex. densité de population supérieure à 200 habitants/km<sup>2</sup>, surface agricole du type de culture prépondérante supérieure à 5% de la surface communale) ont été utilisés pour identifier les communes les plus intéressantes pour placer les échantillonneurs.

La figure 1 illustre les différents types d'occupation des sols. Les stations sélectionnées par typologie sont décrites et localisées sur la carte de la région wallonne dans la figure 2.



**Figure 1 :** Carte des territoires paysagers de Wallonie, formes de relief et types d'occupation du sol (Feltz et al. 2004).

Dans le but d'évaluer au mieux l'exposition des populations, les échantillonneurs d'air ont été installés au coeur des lieux de vie (zones résidentielles et commerciales, bâtiments administratifs, écoles,...). À l'exception de l'échantillonneur de la station de référence de Waimes qui a été placé délibérément à distance de la population, dans le parc naturel du plateau des Hautes-Fagnes. Ce site a été choisi pour fournir un aperçu des concentrations présentes dans l'air ambiant loin de toute utilisation de pesticides. Cette station nous permettra de documenter les concentrations de fond liées notamment au phénomène de transport atmosphérique.

Une description des sites et des photos aériennes indiquant l'utilisation du sol à proximité des sites d'échantillonnage se retrouvent en annexe 2.

**Figure 2** : Carte de répartition des stations d'échantillonnage en Wallonie

**LOUVAIN-LA-NEUVE - typologie agricole mixte**

Entouré de terres arables (maïs, betteraves, céréales), Échantillons prélevés à 10 m du sol sur un toit du bâtiment de l'UCL.

**OUPEYE - typologie agricole (vergers)**

Entouré de vergers (pommiers et poiriers) et de terres arables (betteraves, maïs). Échantillons prélevés à 10 m du sol sur le toit d'une école primaire.

**LIEGE - typologie « ville »**

Entouré de bâtiments résidentiels et commerciaux, d'écoles, etc. Échantillons prélevés au niveau du sol à côté des serres du jardin botanique.

**GEMBLoux - typologie agricole mixte**

Entouré de terres arables (betteraves, céréales), Échantillons prélevés au sol sur le campus de Gembloux Agro-Bio Tech.

**WAIMES MONT RIGI – Station de référence**

Réserve du parc naturel. Entouré de tourbières, marais, landes et de forêt. Échantillons prélevés au niveau du sol à côté de la station météorologique.

**MONS - typologie « autres usage professionnels »**

Entouré de centres commerciaux, centre sportif et nautique, d'une station de maintenance ferroviaire et d'une autoroute. Échantillons prélevés au niveau du sol à côté d'une route.

**TINLOT - typologie agricole (légumes)**

Entouré de terres arables (légumes, céréales, pommes de terre, maïs, betteraves). Échantillons prélevés au niveau du sol dans la cour de récréation d'une école primaire.

**DOUR – typologie agricole (pdt)**

Entouré de terres arables (pommes de terre, céréales, maïs, betteraves). Échantillons prélevés au niveau du sol dans le jardin de la Maison Communale.

**MARCHE-EN-FAMENNE - typologie agricole élevage**

Entouré de prairies avec du bétail. Échantillons prélevés à 6 m au-dessus du sol sur le toit de la bibliothèque provinciale.

**CHARLEROI – typologie « ville »**

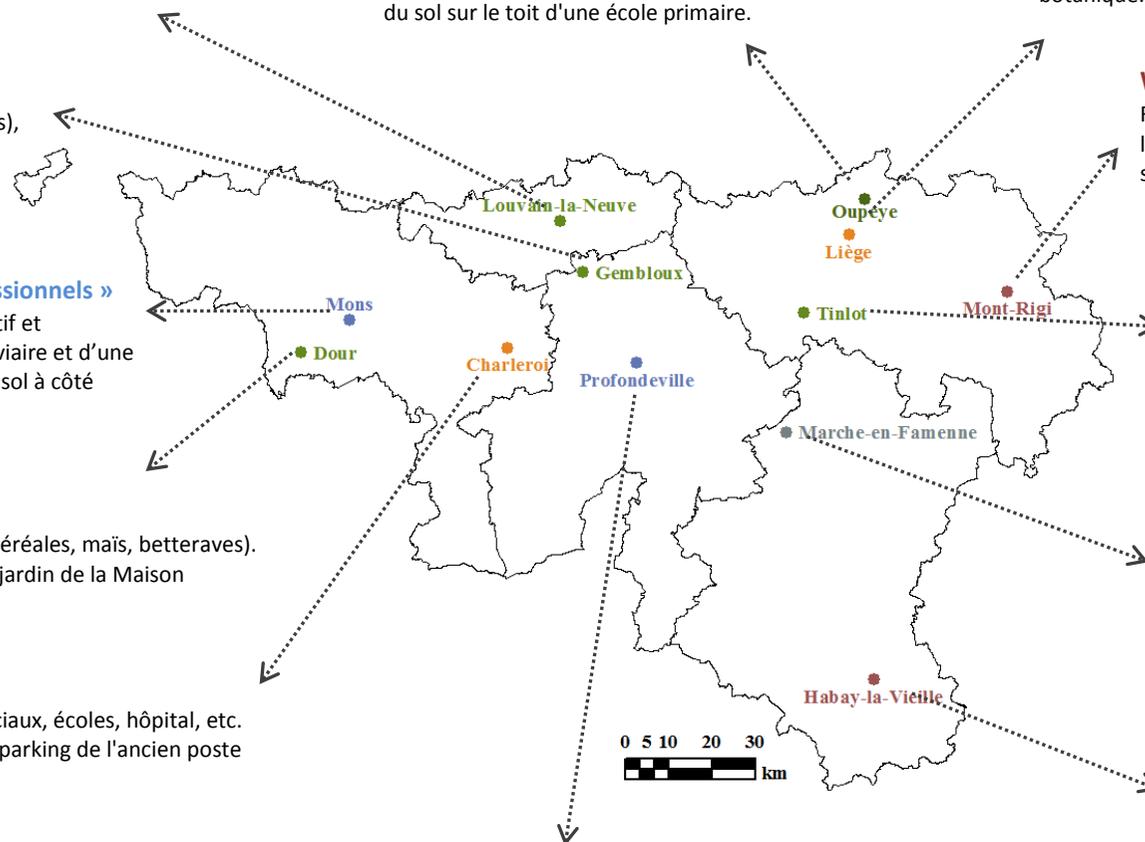
Entouré de bâtiments résidentiels et commerciaux, écoles, hôpital, etc. Échantillons prélevés au niveau du sol dans le parking de l'ancien poste de police

**PROFONDEVILLE – typologie « autres usage professionnels »**

Entouré de bâtiments résidentiels avec de grands parcs et jardins, terrain de golf à moins de 2 km. Terre arable située sur le plateau entourant la ville. Échantillons prélevés à 3,5 m du sol sur le toit de la Maison Communale.

**HABAY-LA-VIEILLE - Station de référence**

Zone rurale entourée de prairies, quelques champs de maïs et forêt. Échantillons prélevés au niveau du sol dans le centre du village à côté de l'école primaire.



### 1.3. Sélection des substances actives

En Belgique, en 2014, 307 substances actives étaient agréées pour un usage professionnel ou amateur. Un choix de substances à analyser dans l'air a été effectué en fonction de 4 critères de sélection : la toxicité, la probabilité de présence dans l'air, les quantités utilisées et l'occurrence de la substance dans la littérature. Ces 4 critères principaux ont été subdivisés en sous-critères (tableau 1) :

Critères	Sous-critères
Probabilité de présence dans l'air ambiant	<ul style="list-style-type: none"><li>- Volatilité (pression de vapeur et constante de Henry)</li><li>- Demi-vie</li></ul>
Utilisation	<ul style="list-style-type: none"><li>- Quantités vendues en Belgique</li><li>- Quantités utilisées en Wallonie</li><li>- Surfaces traitées en Wallonie</li><li>- Types de cultures différentes traitées</li><li>- Nombre de produits commerciaux agréés</li><li>- Utilisation en tant que biocide (professionnelle ou non)</li></ul>
Toxicité	<ul style="list-style-type: none"><li>- Dose Journalière Admissible</li><li>- Cancérogénicité</li><li>- Neurotoxicité</li><li>- Perturbation endocrinienne</li><li>- Toxicité sur le développement</li><li>- Reprotoxicité</li></ul>
Présence environnementale	<ul style="list-style-type: none"><li>- Concentrations maximales retrouvées dans l'air</li><li>- Nombre d'études qui ont analysé la substance</li><li>- Dernière année de détection dans des études françaises</li></ul>

**Tableau 1** : critères de sélection des substances actives

Sur base de ces critères, un score de classement a été calculé pour chaque substance active. Afin de vérifier la robustesse de la méthode de hiérarchisation des molécules, plusieurs listes ont été établies suite à l'utilisation de plus ou moins de sous-critères et de la modification de leurs cotes de classement.

La méthodologie mise en œuvre pour sélectionner les substances actives à analyser dans l'air ambiant a fait l'objet d'une publication<sup>1</sup>. Elle s'inspire d'une méthode similaire appliquée dans le cadre d'une étude de suivi de l'exposition de la population aux pesticides dans l'air ambiant réalisée en Californie (Segawa et al. 2014).

Un critère important qui a également pesé dans la sélection des substances actives est la capacité analytique des laboratoires. Les méthodes multi-composés permettant d'analyser plusieurs substances ont été privilégiées. C'est ainsi que des molécules très largement utilisées et dont la toxicité n'est pas anodine, comme le glyphosate et le mancozèbe n'ont pas été retenues. Ces substances requièrent des méthodes d'extraction et d'analyse spécifiques, ce qui augmente le coût de l'étude par rapport aux méthodes multi-composés.

Au total 46 substances actives dont 19 herbicides, 19 fongicides et 8 insecticides ont été sélectionnées. Le tableau 2 présente ces 46 substances et leurs caractéristiques principales. Une description plus complète de ces substances figure dans l'annexe 2 (Propriétés physico-chimiques et quantités utilisées).

<sup>1</sup>«Selection and ranking method for Currently Used Pesticides (CUPs) monitoring in ambient air». A. Giusti, C. Pirard, C. Charlier, J.C. J. Petit, S. Crevecoeur, S. Remy. Air Quality, Atmosphere & Health, 1–12, 2018.

SA	Quantité moyenne utilisée en Wallonie sur les cultures en 2015-2016 (kg) (DAEA)	Volatilité (PPDB)	Demi-vie dans l'air (INERIS, 2005 /Agritox)	Cancérogénicité (IARC)	Cancérogénicité (US EPA)	Perturbateurs endocriniens (EU list)	Neurotoxique (PPDB)	Toxicité Dével. (US EPA)	Reprotoxique (US EPA)
2.4-D	1881	low	6 j / -	2B, possible	D, Unclassifiable, ambiguous data	1*	1	0	0
2.4-DB	1785	medium	6 j / -	2B, possible	Not likely	0	0	1	1
aclonifen	36392	medium	10,1 h / -	non listé	non listé	0	0	0	0
benfluraline	8788	high	- / 5,8 h	non listé	suggestive	0	0	0	0
boscalid	7039	low	/	non listé	suggestive	0	0	0	0
captane	15221	medium	0,4 h / -	3, inclassable	Likely (high doses), Not likely (low doses)	0	0	0	0
chlorothalonil	58872	medium	21000 h / 4,7 ans	2B, possible	Likely	0	0	0	0
chlorpyrifos-ethyl	0	high	1,4 h / -	non listé	E, unlikely	0	1	0	0
clopyralide	2339	medium	234 h / 19,51 j	non listé	Not likely	0	0	0	0
cyhalothrine	407	medium	2,3 h - 4,1 h	non listé	non listé	0	1*	0	0
cymoxanil	24995	high	21,3 h / -	non listé	Not likely	0	0	0	0
cyperméthrine	720	medium	6 h - 3,47 h	non listé	C, possible	0	1*	0	0
cyproconazole	2.179	medium	8,7 h / 1 jour	non listé	Likely (high doses), Not likely (low doses)	0	0	0	0
cyprodinil	4.968	high	0,6 h / 0,5 à 2,1 h	non listé	Not likely	0	0	0	0
deltaméthrine	125	medium	5,5 h / 16 h	3, inclassable	Not likely	0	1	0	0
difenoconazole	7106	low	6 h - 5 h / -	non listé	c, possible	0	0	0	0
diflufenican	5703	medium	40,2 h / 10,5 h	non listé	non listé	0	0	0	0
diméthénamide-P	27444	high	2,4 h / -	non listé	c, possible	0	0	0	0
diméthoate	112	medium	1,6 h / -	non listé	c, possible	1*	1*	1	0
époxyconazole	12249	medium	14,6 h / -	non listé	Likely	0	0	0	0
éthofumesate	18485	high	2,4 h / 2,1 h	non listé	D, Unclassifiable, ambiguous data	0	0	0	0
éthoprophos	0	high	1,9 h / 0,155 j	non listé	likely	0	1*	0	0
fénoxycarbe	30	medium	2 h / 3,2 à 4,9 h	non listé	B2, probable	0	1*	1	0
fenpropidine	6577	high	1,1 h / -	non listé	suggestive	0	0	0	0
fenpropimorphe	14983	high	0,9 h / 2,9 h	non listé	Not likely	0	0	0	0
iprodione	2007	low	1,5 h / -	non listé	Likely	1*	0	0	0
kresoxim-méthyl	407	medium	3,4 h / -	non listé	Likely	0	0	0	0
linuron	16312	medium	12,4 h / 0,26 j	non listé	c, possible	1	0	1	1
MCPA	9724	high	- / 0,78 j	2B, possible	Not likely	0	0	0	0
metazachlore	7703	medium	2,2 h / 6,5 h	non listé	non listé	0	0	0	0
metribuzine	8996	high	7 à 21 h / -	non listé	D, Unclassifiable, ambiguous data	0	0	1	1
myclobutanil	71	high	18,2 h / -	non listé	Unlikely	0	0	1	1
oxadiazon	0	high	5,3 h / -	non listé	likely	0	0	1	0
penconazole	96	high	15,9 h / -	non listé	non listé	0	0	0	0
pendiméthaline	19102	high	4,2 h / -	non listé	c, possible	0	0	0	0
primicarbe	1943	high	- / < 1 h	non listé	likely	0	1	0	0
propiconazole	3363	medium	5,5h / 3,4 à 14 j	non listé	C, possible	0	0	1	0
propyzamide	3838	low	9,7 h / 382 j	non listé	B2, probable	0	0	0	0
prosulfoarbe	33035	high	3,9 h / -	non listé	non listé	0	0	0	0
pyriméthanil	134	high	0,6 h - 1,8 h	non listé	C, possible	0	0	0	0
S-métolachlore	17628	high	- / 2 à 5 h	non listé	c, possible	0	0	0	0
spiroxamine	5252	high	< 1 j / -	non listé	Not likely	0	0	0	0
tebuconazole	11896	low	2,6 j / -	non listé	C, possible	0	0	0	0
terbuthylazine	26403	high	13,5 h / -	non listé	D, Unclassifiable, ambiguous data	0	0	0	0
tetraconazole	86	high	11,7 h / -	non listé	Likely	0	0	0	0
triallate	5682	high	3,9 h / -	non listé	c, possible	0	0	0	0

**Tableau 2 :** description des 46 substances actives retenues pour l'étude de mesures dans l'air (\* = effet possible). Effets de toxicité développementale et reprotoxique selon l'U.S. EPA Toxics Release Inventory List et State of California Proposition 65. Effet cancérogène selon l'IARC (International Agency for research on Cancer). Effet perturbateur endocrinien selon la Commission Européenne: Annexe 13 - List of 146 substances with endocrine disruption classifications prepared in the Expert meeting. Online available: [http://ec.europa.eu/environment/archives/docum/pdf/bkh\\_annex\\_13.pdf](http://ec.europa.eu/environment/archives/docum/pdf/bkh_annex_13.pdf)

## 1.4. Méthodes d'échantillonnage et d'analyse

La méthode de prélèvement, d'extraction et d'analyse des pesticides étudiés dans l'air ambiant en Wallonie a été développée et mise au point préalablement à la campagne d'échantillonnage (Rapport ISSeP n°03212/2016). Ces méthodes s'appuient sur les normes AFNOR XP X43-058 (prélèvement actif) et XP X43-059 (analyse) relatives au dosage des substances phytosanitaires dans l'air ambiant (détails de la mise au point en annexe 3).

### 1.4.1. Méthode de prélèvement

Les prélèvements de pesticides dans l'air ont été réalisés pendant 14 jours avec un échantillonneur (Total Suspended Particulate (TSP) High Volume Sampler, ThermoFisher scientific, Breda, Pays-Bas) aspirant l'air à un débit de 4m<sup>3</sup>/h. Au total, 1344 m<sup>3</sup> d'air ont été filtrés.

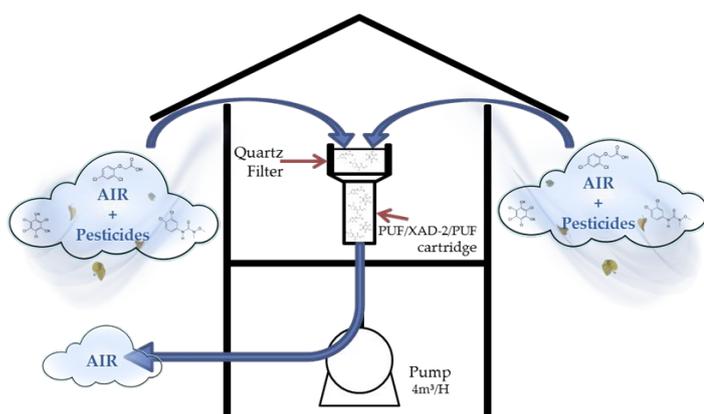


Figure 3 : Schéma représentant le principe d'échantillonnage



Figure 4 : Montage de la nacelle de prélèvement sur l'échantillonneur d'air

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) capture les molécules à l'état gazeux. Ces cartouches sont conformes aux normes US-EPA<sup>2</sup> et ASTM concernant l'analyse de pesticides dans l'air.

En plus de ces prélèvements, des échantillons « blancs de terrains » ainsi que des « contrôles labo » ont également été analysés. Au terme de l'étude, 227 échantillons environnementaux, 19 blancs et 12 contrôles qualités ont été analysés. Le plan d'échantillonnage prévu pour l'année de la campagne (2015-2016) et le nombre d'échantillons, blancs et QC analysés par période d'échantillonnage est repris en annexe 4.

### 1.4.2. Analyses

Après prélèvement, les filtres en fibre de quartz 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 simultanément du filtre et de la cartouche pendant 4 heures au Soxhlet avec un mélange de solvants (hexane/acétone/méthanol, 50 :40 :10, v :v :v). Les extraits sont ensuite concentrés sous vide dans un évaporateur de type Büchi jusqu'à obtenir un volume de 10 ml. Ce volume est séparé en deux aliquotes de 5 ml, l'une destinée à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie

<sup>2</sup> "Analysis of Pesticides in Humans and Environmental Samples," EPA-600/8-80-038, USEPA June 1980, available from the National Technical Information Service; United States Department of Commerce; Springfield, VA 22161, (703) 487-4650.

de masse (GC-MS/MS) et l'autre à l'analyse par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS/MS).

L'aliquote destinée à l'analyse par LC-MS/MS est évaporée jusqu'à 1 ml sous azote et diluée dans 10 ml d'un mélange eau/méthanol (80/20). Cinq microlitres de l'extrait sont injectés sur un système Acquity H-class (Waters, Zellik, Belgique) équipé d'une colonne UPLC BEH-C18 (1.7  $\mu$ m, 2.1 x 100 mm) (Waters, Zellik, Belgique). Un gradient d'élution est appliqué avec les solvants d'élution A et B composés d'une part d'eau avec 0.1 % d'acide formique et d'autre part de méthanol avec 0.1 % d'acide formique. Le débit appliqué est de 350  $\mu$ l/min et la température de la colonne de 45 °C. Les pesticides sont détectés par MS/MS en utilisant un Triple Quadrupole XEVO TQ-S Waters (Waters, Zellik, Belgique). L'analyse est réalisée en mode MRM (« multiple reaction mode ») par ionisation electrospray (ESI) en mode positif ou négatif selon les constituants.

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 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 1/x (0,5 à 40 pg/ $\mu$ l) 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'aliquote destinée à l'analyse par GC-MS/MS est passé aux ultra-sons durant 5 minutes. Le contenu du tube est transféré dans un flacon d'évaporation. Deux fractions de rinçage de 4 ml d'un mélange de solvant hexane/acétone 50:50 (v/v) sont ajoutées au tube consécutivement puis transférées dans le flacon d'évaporation avec l'échantillon de départ. Deux millilitres d'isooctane utilisés comme solvant de garde sont ajoutés au flacon d'évaporation. L'évaporation contrôlée du solvant est réalisée sous vide à une température de 40°C jusqu'à « presque à sec » avec un système Multivapor (Büchi). L'évaporation est finalisée à pression et température ambiante.

L'extrait est repris avec 4 ml d'un mélange de solvant isooctane/toluène 9:1 (v/v) et passé aux ultra-sons durant 5 minutes. La solution est filtrée directement dans les fioles d'injection. Celles-ci sont conservées à -18°C avant préparation des ajouts dosés.

Les pesticides sont identifiés et quantifiés sur un système Trace Ultra GC couplé à un détecteur de masse TSQ Quantum XLS (ThermoScientific) de type triple quadripôle (QqQ ou MS/MS) équipé d'une colonne capillaire DB-35MS Ultra Inert de dimension 20 m x 0.18 mm x 0.18  $\mu$ m (Agilent) et d'une précolonne. L'Hélium est utilisé comme gaz porteur à un débit constant de 1 ml/min. L'injection de 1 microlitre d'échantillon est réalisée sur un port d'injection Split/SplitLess en mode Splitless With Surge durant 1,5 minute à une pression de 45 psi durant 1 minute et à une température constante de 225 °C. Le flux de Split Flow est réglé à 50 ml/min. Un liner de type Splitless avec laine de verre (Restek) est utilisé dans le port d'injection. Le programme de température du four est le suivant : la température est maintenue pendant 1,5 minute à 80°C, puis montée de 80 à 220°C à une vitesse de 20°C/min, montée de 220 à 300°C à la vitesse de 5°C/min, maintenue pendant 2,30 minutes à 300°C, et enfin montée de 300 à 320°C à la vitesse de 25°C/min, puis maintenue pendant 2,40 minutes à 320°C. La durée totale du temps d'analyse est de 30 minutes. La ligne de transfert est maintenue à 300 °C.

Les molécules sont ionisées par impact électronique et détectées en mode MRM sur au moins deux transitions spécifiques (ions fils de masses différentes provenant de fragments parents de masses semblables ou différentes). L'Argon à une pression de 1,5 mTorr est utilisé comme gaz de collision.

La confirmation de l'identité des pesticides est basée sur la comparaison des temps de rétention avec un étalon ainsi que, de façon plus spécifique, sur la comparaison des ratios des intensités (surface du pic) de deux transitions entre le pic inconnu et le pic de l'étalon dans la fenêtre d'acquisition des signaux correspondants au(x) pesticide(s) recherché(s).

La quantification est réalisée par la méthode d'étalonnage par ajouts dosés externes dans une gamme de linéarité de la relation entre la concentration en fiole et l'intensité du signal (surface de pic). Cette procédure est conçue pour compenser les effets de matrice et les pertes de récupération (UE, 2015). Chaque échantillon environnemental a été divisé en 6 parts. Une part a été analysée directement, tandis que les 5 autres ont été dopés avec une quantité croissante de chaque pesticide avant l'analyse. La concentration de l'analyte présent dans l'extrait d'échantillon "non dopé" est calculée à partir des réponses relatives de l'analyte dans l'extrait d'échantillon et les extraits d'échantillons dopés.

Fongicides	Méthode analytique	Herbicides	Méthode analytique	Insecticides	Méthode analytique
boscalid	HPLC-MS/MS	2,4-D	HPLC-MS/MS	chlorpyrifos-ethyl	GC-MS/MS
captane	GC-MS/MS	2,4-DB	HPLC-MS/MS	lambda-cyhalothrine	GC-MS/MS
chlorothalonil	GC-MS/MS	aclonifen	HPLC-MS/MS	cypermethrine	GC-MS/MS
cymoxanil	HPLC-MS/MS	benfluraline	GC-MS/MS	deltamethrine	GC-MS/MS
cyproconazole	HPLC-MS/MS	clopyralide	HPLC-MS/MS	dimethoate	HPLC-MS/MS
cyprodinil	GC-MS/MS	diflufenican	HPLC-MS/MS	ethoprophos	GC-MS/MS
difenoconazole	GC-MS/MS	dimethenamide-P	HPLC-MS/MS	fenoxycarbe	GC-MS/MS
epoxyconazole	HPLC-MS/MS	ethofumesate	GC-MS/MS	pirimicarbe	GC-MS/MS
fenpropidine	HPLC-MS/MS	linuron	HPLC-MS/MS		
fenpropimorphe	GC-MS/MS	MCPA	HPLC-MS/MS		
iprodione	GC-MS/MS	metazachlore	HPLC-MS/MS		
kresoxim-methyl	GC-MS/MS	metribuzine	HPLC-MS/MS		
myclobutanil	GC-MS/MS	oxadiazon	GC-MS/MS		
penconazole	GC-MS/MS	pendimethaline	GC-MS/MS		
propiconazole	HPLC-MS/MS	propyzamide	GC-MS/MS		
pyrimethanil	GC-MS/MS	prosofocarbe	GC-MS/MS		
spiroxamine	HPLC-MS/MS	S-métolachlore	HPLC-MS/MS		
tebuconazole	HPLC-MS/MS	terbuthylazine	HPLC-MS/MS		
tetraconazole	HPLC-MS/MS	trallate	GC-MS/MS		

**Tableau 3** : substances actives retenues et méthode d'analyse correspondante.

### 1.4.3. Qualité de la mesure

**Les limites de quantification (LOQ)** ont été déterminées en fonction des taux de recouvrement et des incertitudes calculés après l'analyse de 6 cartouches vierges additionnées de 50, 500 et 1000 ng de chaque pesticide standard (OJEU, 2002). Pour chaque niveau d'enrichissement, 3 cartouches ont été analysées directement après l'enrichissement, tandis que 3 cartouches ont été analysées après 14 jours d'échantillonnage d'air dans une pièce fermée afin de limiter la contamination de l'air ambiant. Les LOQ obtenues étaient de 0,04 ng/m<sup>3</sup> pour 33 pesticides et de 0,1 ng/m<sup>3</sup> pour les 13 autres. Les limites de quantification (LOQ) pour les pesticides recherchés sont présentées dans le tableau 4.

Afin de vérifier l'absence de contamination des supports de prélèvement lors de la préparation et du transport, des « **blancs terrains** » ont été analysés. Un « blanc terrain » consiste en une cartouche de prélèvements préparée de manière identique aux cellules de prélèvement des échantillons (ajout des standards internes en laboratoire et conditionnement pour le transport sur site). Le blanc est transporté sur un site d'échantillonnage, placé dans le préleveur, retiré immédiatement sans filtration d'air et conditionné pour le retour en laboratoire. Un « blanc terrain » a été préparé pour chaque campagne de prélèvement (19 blancs

terrains). Aucune correction liée aux blancs n'a été appliquée aux résultats puisque tous les niveaux en pesticides étaient inférieurs à la limite de détection (LOD) déterminée pendant la validation de la méthode comme étant la moitié de la limite de quantification.

Ponctuellement, **un contrôle qualité (QC)**, qui consiste en une cartouche de prélèvement enrichie à une concentration connue pour chacune des molécules étudiées, a été analysé chaque mois avec les échantillons issus des stations d'échantillonnage afin de vérifier la qualité des méthodes d'analyse tout au long de la campagne.

Pour s'assurer du bon déroulement et de la qualité des méthodes de prélèvement, d'extraction et d'analyse, des étalons internes sont introduits à chaque étape. Avant prélèvement, les cartouches sont marquées avec 250 ng de HCB-C13, de bentazon-d6 et d'atrazine-d5 en tant **qu'étalons internes « terrain »**.

Préalablement à l'étape d'extraction, les cartouches reçoivent 250 ng de phenantrene-d10, de diméthoate-d6, de diuron-d6, de MCPA-d6, de 2,4D-d3, de metolachlore-d6 et de desethylatrazine-d6 qui servent **d'étalons internes « analytiques »**. Au terme des procédures de mesure, les concentrations de ces composés permettent d'estimer les pertes pouvant avoir lieu lors du prélèvement et de l'extraction.

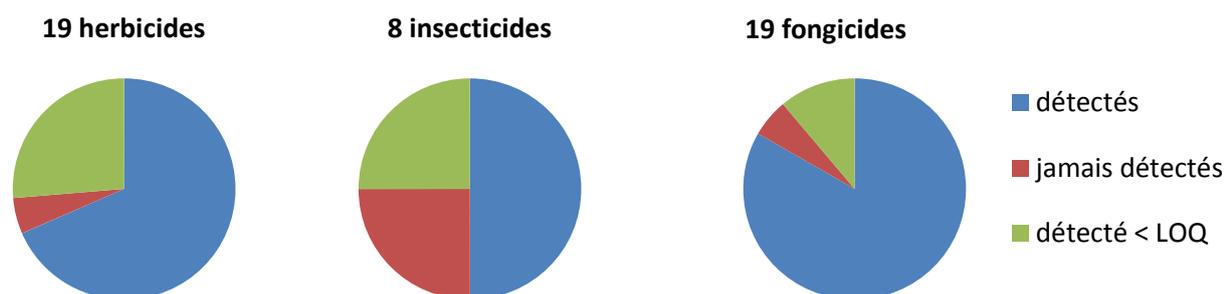
L'exactitude et le pourcentage de recouvrement ont été mesurés pour chaque substance active. Les pesticides dont le seuil de quantification (LOQ) est de 0,04 ng/m<sup>3</sup> présentaient des valeurs de rendement comprises entre 43% et 130% (écart type relatif variant de 6,4 à 57,0%) et pour les pesticides avec une LOQ de 0,1 ng/m<sup>3</sup>, le rendement était de 32% à 153% (écart type relatif variant de 4,9 à 44,4%).

## 2. Résultats

### 2.1. Résultats globaux : types de S.A. retrouvées, fréquences de détection et concentrations

Au total, 227 échantillons d'air ont été collectés et analysés<sup>3</sup> pour leur concentration en pesticides. **Sur les 46 substances actives recherchées, 4 n'ont jamais été détectées** dans l'air sur la période de mai 2015 à mai 2016. Ce sont **essentiellement des herbicides et des fongicides** qui sont retrouvés. Les insecticides ne représentent que 0.5% des substances détectées.

La figure 5 illustre pour chaque famille d'usage la proportions de substances actives détectées, jamais détectées et détectée au moins une fois mais à des concentrations plus faible que leur LOQ.



**Figure 5** : Par famille de pesticides, proportions de substances actives détectées, jamais détectées et détectée au moins une fois mais à des concentrations plus faible que leur LOQ.

Le tableau 4 présente pour chaque substance active recherchée la fréquence de détection et la fréquence de quantification ainsi que la moyenne des concentrations et la gamme (min-max) des concentrations mesurées.

#### 2.1.1. Les substances actives les plus détectées

La figure 6 présente la fréquence de détection (en %) (>LOD) des différentes substances entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016 en Wallonie.

**Les pesticides les plus fréquemment détectés** dans l'air ambiant sur l'ensemble des douzes stations sont **le triallate (H), la pendiméthaline (H), le chlorothalonil (F), le captane (F) et la benfluraline (H) présents dans respectivement 89%, 81,9%, 60%, 51,1% et 51,1% des échantillons**. Toutes les autres substances actives sont détectées dans moins de 50% des échantillons. La majorité (75%) des substances actives sont détectées dans moins de 20% des échantillons. Le **chlorpyriphos** est le seul insecticide que l'on a détecté fréquemment dans les échantillons (30%).

Quatre pesticides n'ont jamais été détectés lors de la campagne : 1 fongicide (le myclobutanil), 1 herbicide (le clopyralide) et 2 insecticides (le diméthoate et l'éthoprophos). Neuf pesticides ont été détectés mais n'ont jamais pu être mesurés car présents à des concentrations trop faibles (<LOQ): 2 fongicides (le cyproconazole et le penconazole), 5 herbicides (le 2.4-D, le 2.4-DB, l'aclofen, le diflufenican, la metribuzine) et 2 insecticides (la deltaméthrine et le pirimicarbe).

<sup>3</sup> L'échantillon de Louvain-la-Neuve pour la période de prélèvement du 17 au 31 mars 2016 n'a pas pu être collecté et la fraction UPLC-MS/MS pour l'échantillon collecté à Marche-en-Famenne entre le 29 et le 12 novembre 2015 n'a pas pu être analysée.

Pesticides	Classe chimique	LOQ (ng/m <sup>3</sup> )	Fréquence de détection (%)	Fréquence de quantification (%)	Gamme (ng/m <sup>3</sup> )	Moyenne ± E.T. (ng/m <sup>3</sup> )
<b>Fongicides</b>						
Boscalid	Anilide	0.04	31.9	3.5	0.04 - 0.16	0.07 ± 0.04
Captane	Phtalimide	0.04	51.1	33.5	0.04 - 6.6	0.47 ± 0.86
Chlorothalonil	Phtalimide	0.1	59.5	47.1	0.1 - 12.36	1.13 ± 1.76
Cymoxanil	Aliphatic nitrogen	0.04	32.3	23.0	0.04 - 0.97	0.22 ± 0.21
Cyproconazole	Conazole	0.04	2.2	0.0	-	-
Cyprodinil	Pyrimidine	0.04	16.3	9.7	0.04 - 1	0.12 ± 0.2
Difenoconazole	Conazole	0.04	4.4	2.2	0.05 - 0.18	0.09 ± 0.05
Epoxyconazole	Conazole	0.04	13.7	1.3	0.04 - 0.06	0.05 ± 0.01
Fenpropidine	Piperidine	0.1	43.4	20.8	0.11 - 1.8	0.38 ± 0.31
Fenpropimorphe	Morpholine	0.04	22.0	14.1	0.04 - 1.55	0.16 ± 0.27
Iprodione	Dicarboximide	0.04	0.9	0.4	0.06	0.06
Kresoxim-methyl	Strobilurine	0.04	1.8	1.8	0.04 - 0.16	0.07 ± 0.06
Myclobutanil	Conazole	0.04	0.0	0.0	-	-
Penconazole	Conazole	0.04	1.8	0.0	-	-
Propiconazole	Conazole	0.04	38.9	12.8	0.04 - 1.8	0.13 ± 0.33
Pyrimethanil	Pyrimidine	0.04	6.6	4.0	0.06 - 0.46	0.13 ± 0.13
Spiroxamine	Morpholine	0.04	35.4	21.2	0.04 - 0.22	0.07 ± 0.04
Tebuconazole	Conazole	0.04	24.3	7.1	0.04 - 0.18	0.07 ± 0.04
Tetraconazole	Conazole	0.04	1.8	0.4	0.07	0.07
<b>Herbicides</b>						
2.4-D	Phenoxyacetic acid	0.04	1.3	0.0	-	-
2.4-DB	Phenoxyacetic acid	0.1	18.6	0.0	-	-
Aclonifen	Diphenyl ether	0.1	3.5	0.0	-	-
Benfluraline	Dinitroaniline	0.04	51.1	42.7	0.04 - 2.46	0.36 ± 0.54
Clopyralide	Pyridinecarboxylic-acid	0.1	0.0	0.0	-	-
Diflufenican	Anilide	0.1	1.8	0.0	-	-
Dimethenamide-P	Amide	0.04	19.5	8.4	0.04 - 0.36	0.1 ± 0.07
Ethofumesate	Benzofurane	0.1	27.8	10.6	0.1 - 0.52	0.19 ± 0.11
Linuron	Urea	0.04	15.9	4.4	0.05 - 0.32	0.12 ± 0.09
MCPA	Phenoxyacetic acid	0.04	8.0	2.7	0.05 - 0.08	0.06 ± 0.01
Metazachlor	Anilide	0.04	4.9	0.9	0.05 - 0.08	0.06 ± 0.02
Metribuzine	Triazinone	0.04	0.4	0.0	-	-
Oxadiazon	Oxadiazole	0.04	8.8	3.1	0.04 - 0.07	0.06 ± 0.01
Pendimethaline	Dinitroaniline	0.1	81.9	41.9	0.1 - 3.22	0.37 ± 0.43
Propyzamide	Amide	0.1	30.8	7.0	0.1 - 0.89	0.22 ± 0.2
Prosulfocarbe	Thiocarbamate	0.1	35.8	19.9	0.11 - 3.14	0.52 ± 0.63
S-metolachlore	Chloroacetanilide	0.04	38.9	25.7	0.04 - 1.68	0.29 ± 0.37
Terbutylazine	Triazine	0.04	25.7	17.7	0.05 - 0.45	0.14 ± 0.08
Triallate	Thiocarbamate	0.1	89.0	46.7	0.1 - 2.3	0.42 ± 0.37
<b>Insecticides</b>						
Chlorpyrifos-ethyl	Organophosphate	0.04	30.8	12.3	0.04 - 0.26	0.08 ± 0.05
Cyhalothrine	Pyrethroid	0.04	4.0	0.4	0.05	0.05
Cypermethrine	Pyrethroid	0.04	0.9	0.4	0.08	0.08
Deltamethrine	Pyrethroid	0.04	1.3	0.0	-	-
Dimethoate	Organophosphate	0.04	0.0	0.0	-	-
Ethoprophos	Organophosphate	0.1	0.0	0.0	-	-
Fenoxycarbe	Carbamate	0.04	0.4	0.4	0.14	0.14
Pirimicarbe	Carbamate	0.1	0.4	0.0	-	-

**Tableau 4** : LOQ, fréquences de détection, fréquences de quantification, gammes de concentrations et moyennes des concentrations mesurées dans l'air ambiant des 46 pesticides mesurés entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016 en Wallonie sur l'ensemble des stations d'échantillonnage.

### Fréquences de détection (% > LOD) des SA

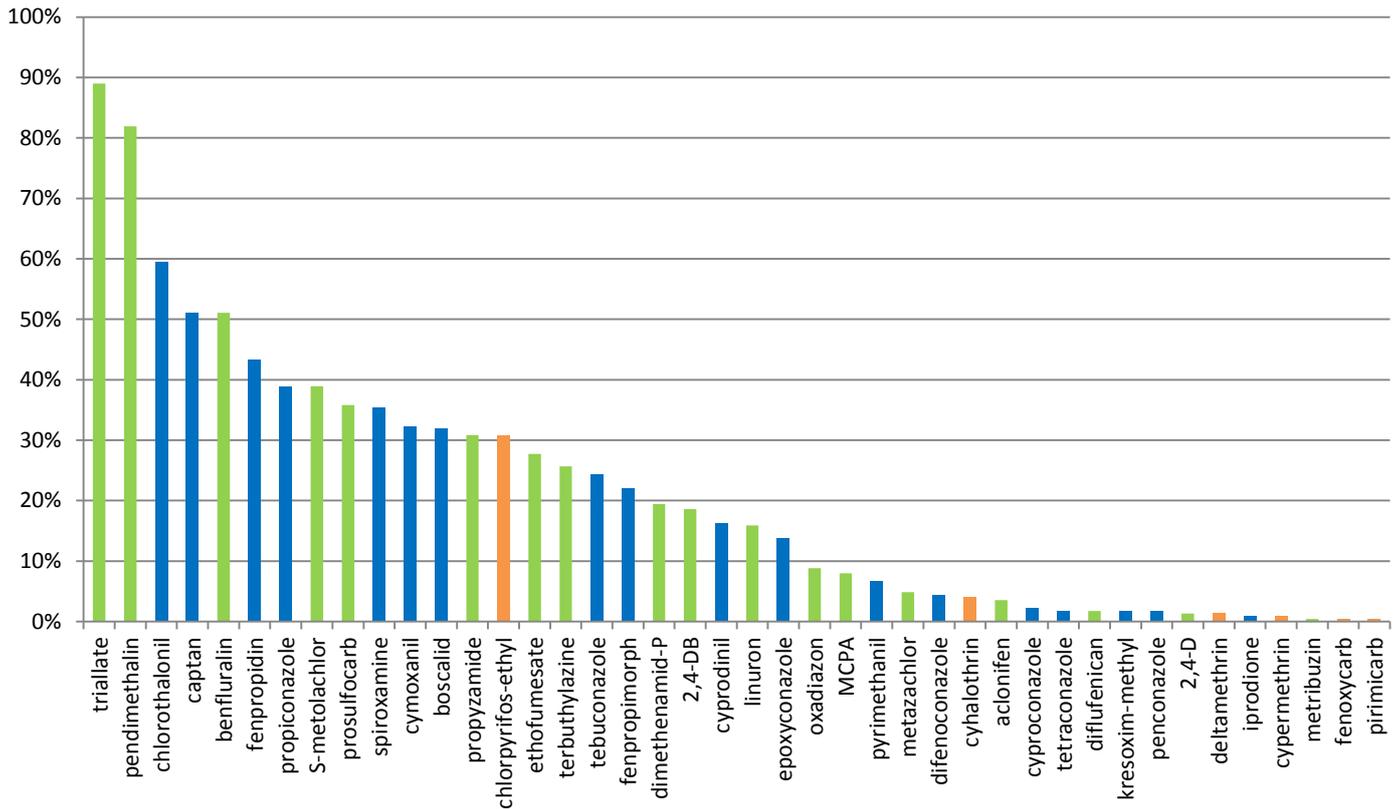


Figure 6 : Classement des substances actives (SA) selon leur fréquence de détection (>LOD) exprimée en pourcentage (herbicides, fungicides, insecticides).

### Moyennes des concentrations mesurées (ng/m<sup>3</sup>)

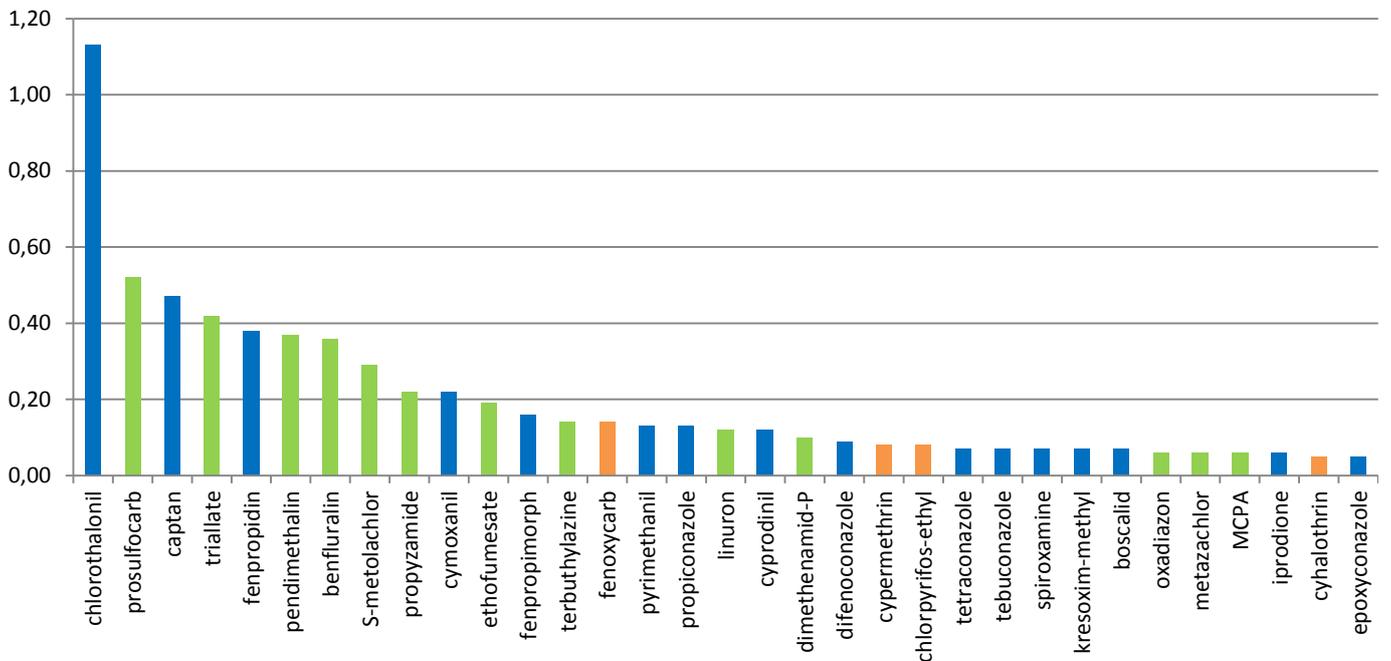


Figure 7 : Classement des substances actives (SA) selon la moyenne des concentrations mesurées (herbicides, fungicides, insecticides).

Ces résultats sont en accord avec d'autres études en France qui ont mis en évidence une fréquence de détection plus élevée pour les herbicides que pour les deux autres types de pesticides (Aulagnier et al., 2008 ; Borrás et al., 2011 ; Foreman et al., 2000 ; Lig'air 2016 ; Peck et Hornbuckle, 2005 ; Scheyer et al., 2007).

### 2.1.2. Les concentrations en pesticides dans l'air

La figure 7 présente les moyennes des concentrations mesurées durant l'année pour les 33 substances actives qui ont pu être mesurées. Les concentrations sont de l'ordre du nano gramme/m<sup>3</sup>. Avec une concentration moyenne de 1,1 ng, le chlorothalonil apparaît comme la substance active la plus abondante dans l'air. Seules 10 substances actives ont une concentration moyenne supérieure à 0,2 ng/m<sup>3</sup>.

**La moyenne des concentrations mesurées cumulée pour les fongicides est plus grande que pour les herbicides et les insecticides.** Les insecticides ont été très peu quantifiés (dans 13,2% des échantillons).

Or, les quantités utilisées en agriculture en Wallonie (tableau 5), indiquent que les herbicides sont utilisés en plus grandes quantités que les fongicides (+ de 50% d'herbicides en plus par rapport aux fongicides). Ces données ne prennent toutefois pas en compte les autres usages professionnels et amateurs des pesticides.

Quantités utilisées sur les cultures (kg)	Total	Fongicides	Herbicides	Insecticides
<b>2015</b>	403.407	159.678	240.134	3.595
<b>2016</b>	460.142	194.715	262.347	3.080

**Tableau 5** : estimation des quantités utilisées en agriculture (kg) en Wallonie (Données DAEA).

Certaines études ont signalé des concentrations plus élevées d'insecticides que d'herbicides ou de fongicides, mais ces études portaient sur des insecticides historiques plus persistants comme le lindane, l'endosulfan, le DDT et d'autres organophosphorés interdits comme le parathion ou le malathion qui ne sont pas étudiés dans la présente étude (Aulagnier et al., 2008 ; Degrendele et al., 2016 ; Foreman et al., 2000 ; Gouin et al., 2008 ; Majewski et al., 2014; Sanusi et al., 2000 ; Yusà et al. 2009).

### 2.1.3. Pesticides retrouvés et quantités utilisées en agriculture

Les 15 substances les plus fréquemment détectées dans l'air (>25%) et les 15 substances mesurées en plus grandes quantités sont indiquées, respectivement en **gras** et avec un \*, dans le tableau 6. Ce tableau classe les substances selon les quantités utilisées en 2015 en agriculture (données DAEA). À l'exception du pyrimethanil et des insecticides (fénoxy-carbe et chlorpyrifos), les substances les plus retrouvées dans l'air figurent parmi les substances les plus abondamment utilisées. Celles qui n'ont jamais pu être mesurées (**en gris**) figurent parmi les substances moins utilisées. En revanche, certaines substances très utilisées ont été peu retrouvées dans l'air, en particulier parmi les herbicides. Par exemple, l'acolonifen (2<sup>e</sup> en termes de quantités utilisées et moyennement volatil) n'a jamais été mesuré.

Substance active	>10 tonnes (kg)	substance active	10 - 1 tonne (kg)	substance active	< 1 tonne (kg)
<b>Chlorothalonil F *</b>	54.726	Metribuzine H	8.981	Cypermethrine I	660
Aclonifen H	32.712	<b>Benfluraline H *</b>	8.776	L-cyhalothrine I	355
Terbuthylazine H *	30.058	Metazachlore H	7.412	Myclobutanil F	139
<b>Prosulfocarbe H *</b>	25.594	<b>Spiroxamine F</b>	6.817	Diméthoate I	134
Dimethenamide-P H	23.722	<b>Fenpropidine F *</b>	6.801	Deltaméthrine I	108
<b>Pendiméthaline H *</b>	18.399	<b>Boscalid F</b>	6.405	Penconazole F	96
<b>S-metolachlore H *</b>	18.207	<b>Triallate H *</b>	5.573	Kresoxim-méthyl F	94
<b>Ethofumesate H *</b>	17.676	Difenoconazole F	5.439	Pyrimethanil F *	72
Fenpropimorphe F *	17.219	Cyprodinil F	4.897	Tetraconazole F	40
Linuron H	16.704	Diflufenican H	4.764	Fénoxy-carbe I *	26
<b>Cymoxanil F *</b>	14.829	<b>Propyzamide H *</b>	3.811	<b>Chlorpyrifos-éthyl I</b>	0
Epoxyconazole F	12.391	<b>Propiconazole F</b>	3.277	Ethoprophos I	0
<b>Captane F *</b>	11.379	Clopyralide H	2.538	Oxadiazon H	0
Tebuconazole F	11.144	2,4-D H	2.528		
MCPA H	11.092	Pirimicarbe I	2.311		
		Cyproconazole F	2.106		
		Iprodione F	1.808		
		2,4-DB H	1.587		

**Tableau 6** : quantité de matières actives utilisées en agriculture en 2015 (Données DAEA). En gras, les substances retrouvées à une fréquence au-delà de 10% des échantillons, l'\* indique celles qui ont été mesurées en plus grande quantité dans l'air et en gris les substances qui n'ont jamais été détectées.

### 2.1.4. Pesticides retrouvés et usages

Sur les 46 substances actives sélectionnées pour l'étude, 33 pesticides ont été mesurés dans l'air ambiant, la majorité (20 substances actives) est liée à un usage professionnel, 12 à un usage mixte (professionnel et amateur) et 1 seul pesticide à un usage amateur. 24 des composés détectés (72.7%) peuvent être associés au moins à une des cultures dominantes en région wallonne<sup>4</sup> : froment d'hiver, maïs, betteraves et pommes de terre.

Le tableau 7 ci-après reprend les substances actives trouvées (par ordre décroissant de fréquence de quantification) en rapport avec leur type d'usage (professionnel et/ou amateur), les types de cultures

<sup>4</sup> Selon les chiffres 2012-2014 - Source rapport « Evolution de l'économie agricole et horticole de la Wallonie 2014-2015 »

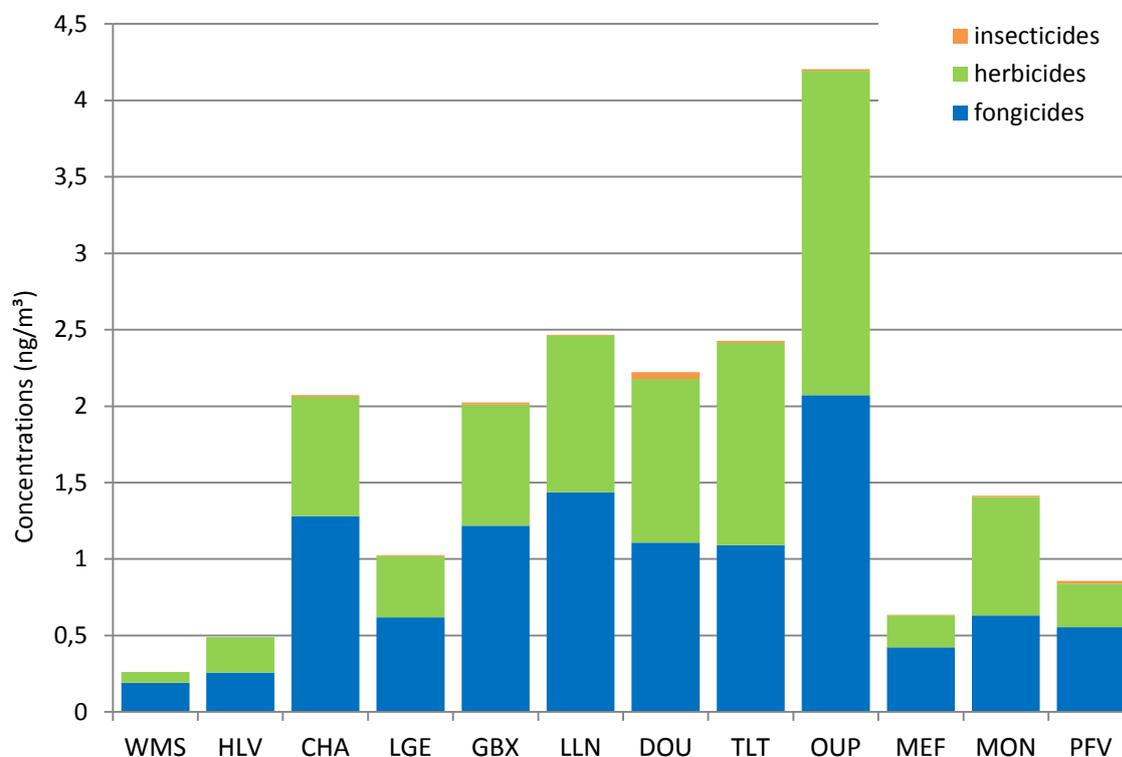
associées. Dans les villes, on ne retrouve pas en plus grand nombre les pesticides à usage mixte (professionnel et amateur). Aucun lien entre substance fréquemment retrouvée et utilisation n'est décelable.

SA	Usages (Professionnel /Amateur)	Cultures											
		Froment	Epeautre	Orge	Mais	PDT	Colza	Prairie	Betterave	Fruitiers	Pelouses et Gazons	Plantes, arbustes ornementaux	Légumes de plein air
Chlorothalonil	P	X	X	X		X						X	X
Triallate	P			X					X			X	X
Benfluraline	P												X
Pendimethaline	P et A	X	X	X	X	X				X		X	X
Captane	P									X		X	
S-metolachlore	P				X				X			X	X
Cymoxanil	P et A					X							X
Spiroxamine	P	X	X	X									
Fenpropidine	P	X	X	X					X				
Prosulfocarbe	P	X	X	X		X						X	X
Terbuthylazine	P				X								
Fenpropimorphe	P	X	X	X					X				
Propiconazole	P	X	X	X					X			X	
Chlorpyrifos	P et A												X
Ethofumesate	P								X				X
Cyprodinil	P			X						X		X	X
Diméthénamide P	P				X		X		X			X	X
Tébuconazole	P et A	X	X	X			X			X		X	X
Propyzamide	P et A						X			X		X	X
Linuron	P	X		X	X	X				X		X	
Pyriméthanil	P									X		X	
Boscalid	P	X	X	X		X	X			X		X	X
Oxadiazon	A											X	
MCPA	P et A	X	X	X				X		X	X	X	X
Difenoconazole	P et A	X				X	X		X	X		X	X
Kresoxym-methyl	P									X		X	
Epoxyconazole	P	X	X	X					X				X
Métazachlore	P et A					X	X			X		X	X
Tétraconazole	P et A	X							X			X	X
Iprodione	P et A									X	X	X	X
L-cyhalothrine	P et A				X	X			X	X		X	X
Cypermethrin	P et A	X	X	X	X	X	X					X	X
Fenoxycarbe	P									X			

**Tableau 7 :** substances actives mesurées dans l'air ambiant (classement par ordre décroissant de fréquence de quantification) en rapport avec leurs types d'usages autorisés (professionnel et/ou amateur) et les types de cultures associées en Belgique (source : Phytoweb, mars 2018).

### 2.1.5. Résultats dans les 12 localités : des pesticides présents dans l'air partout en Wallonie mais des quantités plus élevées en zone agricoles et à Charleroi

Le nombre de pesticides, la moyenne et le maximum des concentrations mesurées (<LOQ=0) dans les échantillons d'air entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016 au niveau des 12 localités sont présentés dans le tableau 9. La figure 8 fournit une comparaison des concentrations totales en pesticides mesurées du 28 mai 2015 à mai 2016 par commune.



**Figure 8** : Par station, comparaison des moyennes de concentrations totales en pesticides (par type) mesurées (<LOQ=0) sur une année de mai 2015 à mai 2016. (WMS = Waimes ; HLV=Habay-la-Vieille ; CHA=Charleroi ; LGE=Liège ; GBX=Gembloux ; LLN= Louvain-la- Neuve ; DOU = Dour ; TLT= Tinlot ; OUP=Oupeye ; MEF = Marche-en-Famenne ; MON=Mons ; PFV= Profondeville)

Les constats sont les suivants :

- Les pesticides ont été **retrouvés partout en Wallonie**, même à la station du Mont Rigi (Waimes) située au cœur du parc naturel des Hautes-Fagnes, éloignée de toute activité agricole.
- C'est dans les localités agricoles (Gembloux, Oupeye, Tinlot, Louvain-La-Neuve, Dour) et à Charleroi que **les concentrations moyennes sur l'année sont les plus élevées**.
- Le nombre de substances actives qui ont été retrouvées dans l'air varie de 9 à 28 selon les localités. Ce nombre est le plus faible à Waimes (9), à Habay (14) et à Marche-en-Famenne (15) et le plus élevé à Oupeye (28) et à Charleroi (25).
- La moyenne des concentrations est inférieure ou proche de 1ng/m<sup>3</sup> dans toutes les stations non agricoles (Waimes, Habay, Marche, Liège, Mons et Profondeville) à l'exception de Charleroi. Dans les stations agricoles (Louvain-La-Neuve, Gembloux, Tinlot, Dour et Oupeye) et à Charleroi, les concentrations sont supérieures à 2ng/m<sup>3</sup>.
- C'est dans la localité fruitière d'Oupeye que le nombre de substances actives et la concentration moyenne sont les plus élevés. C'est à la station de référence du Mont Rigi (Waimes) que le nombre de

substances actives et la concentration moyenne sont les moins élevés. **Les concentrations maximales ont été mesurées à Gembloux et à LLN.**

- Les localités agricoles de Gembloux, Louvain-La-Neuve, Tinlot et Dour ainsi que la ville de Charleroi présentent des similitudes au niveau du nombre de pesticides retrouvés et des concentrations moyennes.
- Si l'on compare ces données avec les quantités de pesticides utilisées selon les super régions culturelles (données DAEA, annexe 5), il apparaît que plus l'utilisation de pesticides est importante et plus les concentrations moyennes sont importantes (tableau 8).

Quantités utilisées sur les cultures (kg)	Total RW	CONDROZ	CULTURE	HERBAGERE LAIT	HERBAGERE VIANDE
		Charleroi Tinlot Profondeville	Gembloux LLN - Mons Oupeye - Dour	Liège Waimes	Marche-en-Famenne Habay
<b>Fongicides</b>	159.678 (100%)	29.679 (18%)	119.577 (75%)	4.531 (3.4%)	5.890 (3.6%)
<b>Herbicides</b>	240.134 (100%)	39.774 (17%)	173.477 (72%)	6.952 (3%)	19.931 (8%)
<b>Insecticides</b>	3.595 (100%)	734 (2%)	2.613 (72%)	126 (3.5%)	121 (3.5%)

**Tableau 8** : quantités de pesticides utilisées en agriculture selon les super régions culturelles pour l'année 2015 (Source : DAEA)

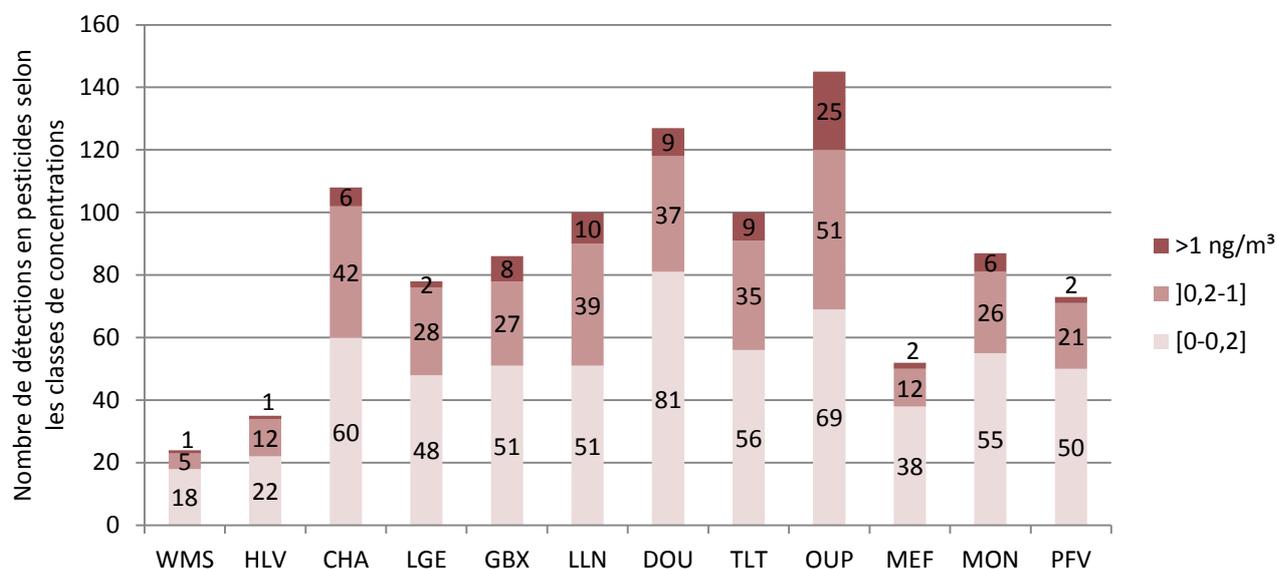
Sur base de la moyenne de concentrations (figure 8), il apparaît qu'au niveau de la localité de typologie « fruitière » d'Oupeye, l'exposition moyenne par inhalation aux pesticides est de l'ordre de 1,5 à 16 fois plus élevée que dans les autres localités Wallonnes de notre étude. Dans les localités de typologie « cultures » (hors vergers), l'exposition est en moyenne 2 fois plus élevée que dans les localités où des cultures ne sont pas présentes, à l'exception de la ville de Charleroi qui présente des niveaux similaires aux stations agricoles.

La figure 12 indique toutefois que l'exposition est plus nuancée. L'exposition est inégale au cours du temps. Les doses d'exposition sont plus importantes au printemps et au début de l'été, c'est-à-dire durant les périodes où nous passons proportionnellement plus de temps à l'extérieur, tandis qu'elles sont quasi nulle en hiver.

Localité d'échantillonnage & Typologie de la station		Total pesticides mesurés			Fongicides			Herbicides			Insecticides		
		Nb pest.	Moyenne ± E.T. (ng/m <sup>3</sup> )	Max (ng/m <sup>3</sup> )	Nb pest.	Moyenne ± E.T. (ng/m <sup>3</sup> )	Max (ng/m <sup>3</sup> )	Nb pest.	Moyenne ± E.T. (ng/m <sup>3</sup> )	Max (ng/m <sup>3</sup> )	Nb pest.	Moyenne ± E.T. (ng/m <sup>3</sup> )	Max (ng/m <sup>3</sup> )
<b>WAIMES</b>	Référence 0 pesticide	9	0,26 ± 0,30	1,18	6	0,36 ± 0,32	1,18	3	0,34 ± 0,25	0,60	0	-	-
<b>HABAY</b>	Référence 0 pesticide agricole	14	0,49 ± 0,54	1,64	8	0,61 ± 0,28	1,05	6	0,55 ± 0,68	1,64	0	-	-
<b>CHARLEROI</b>	Ville	25	2,07 ± 2,38	6,85	11	1,87 ± 1,75	4,71	13	0,93 ± 0,97	2,86	1	0,05 ± 0,01	0,07
<b>LIEGE</b>	Ville	19	1,03 ± 1,14	4,16	10	0,98 ± 0,64	1,94	8	0,64 ± 0,59	2,22	1	0,05 ± 0,01	0,05
<b>GEMBOUX</b>	Agricole mixte grandes cultures	22	2,02 ± 4,26	18,76	11	1,93 ± 3,66	13,30	10	1,00 ± 1,46	5,46	1	0,26	0,26
<b>LOUVAIN-LA-NEUVE</b>	Agricole mixte grandes cultures	23	2,34 ± 3,55	14,24	11	2,16 ± 2,65	9,64	11	1,32 ± 1,46	4,60	1	0,06 ± 0,01	0,07
<b>DOUR</b>	Agricole pomme de terre	23	2,22 ± 2,07	6,53	11	1,50 ± 1,36	4,38	10	1,36 ± 1,34	4,94	2	0,07 ± 0,02	0,12
<b>TINLOT</b>	Agricole maraîchage	20	2,43 ± 2,87	12,11	10	1,59 ± 2,47	9,38	9	1,48 ± 1,32	3,86	1	0,12 ± 0,11	0,20
<b>OUPEYE</b>	Agricole vergers	28	4,20 ± 4,26	12,76	15	3,03 ± 2,38	8,70	11	2,69 ± 1,96	5,91	2	0,09 ± 0,07	0,14
<b>MARCHE-EN-FAMENNE</b>	Élevage	15	0,64 ± 0,76	2,68	8	0,73 ± 0,71	2,31	6	0,40 ± 0,25	0,82	1	0,08	0,08
<b>MONS</b>	Autres usages professionnels	19	1,41 ± 1,42	4,15	8	0,92 ± 0,68	2,01	10	0,92 ± 1,08	4,04	1	0,05 ± 0,00	0,05
<b>PROFONDEVILLE</b>	Autres usages professionnels	18	0,86 ± 1,02	3,32	9	0,96 ± 0,70	2,45	8	0,42 ± 0,39	1,36	1	0,15 ± 0,08	0,20

**Tableau 9:** Nombre de pesticides différents (par type) mesurés à des concentrations supérieures à leur LOQ, moyennes des concentrations totales mesurées et par type de pesticide ainsi que la concentration maximale mesurée dans chaque site d'échantillonnage entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016.

La figure 9 présente la distribution des teneurs de pesticides mesurées dans les douze stations durant la campagne de mesures réalisée du 28 mai 2015 au 26 mai 2016. La distribution est réalisée selon trois classes : les concentrations inférieures ou égales à 0,2 ng/m<sup>3</sup>, celles comprises entre 0,2 à 1 ng/m<sup>3</sup> et celles supérieures à 1 ng/m<sup>3</sup>. Ces classes n'ont pas de signification sanitaire, elles permettent de mettre en évidence les différences de teneurs selon les stations.



**Figure 9 :** Distribution des concentrations en pesticides selon trois classes mesurées sur l'ensemble de la campagne de mai 2015 à mai 2016 pour chaque station d'échantillonnage.

**Plus de la moitié des concentrations en pesticides mesurées sur nos 12 stations wallonnes sont inférieures à 0,2 ng/m<sup>3</sup>, à l'exception du site d'Oupeye (avec 48% de détection).** Les plus grandes proportions de valeurs mesurées dans cette classe de concentration faible sont observées pour le site de référence de Waimes (75 % des valeurs), à Marche-en-Famenne (73 %) et à Profondeville (68.5%).

La classe de concentration intermédiaire (teneurs comprises entre 0,2 et 1 ng/m<sup>3</sup>) représente entre 21 et 39% des mesures pour l'ensemble des 12 stations. C'est à LLN et à Charleroi que cette classe de concentration est la plus représentée avec 39% de valeurs. La station urbaine de Liège suit avec 36% des valeurs mesurées situées dans cette gamme de concentration.

Concernant la classe de teneurs supérieures, **c'est sur le site de culture fruitière d'Oupeye que l'on retrouve le plus de mesures au-delà de 1 ng/m<sup>3</sup>** (25 mesures) avec une proportion de 17% des valeurs. C'est ensuite sur les sites agricoles que l'on retrouve le plus de mesures dans cette gamme avec respectivement 10% à LLN, 9% à Gembloux et Tinlot, 7% à Dour.

Les teneurs sont également différentes selon les familles de pesticides et les substances actives. La figure 8 indique que, en moyenne sur l'année, **les fongicides ont été mesurés à des concentrations plus élevées, que les herbicides et les insecticides** dans toutes les stations d'échantillonnage, à l'exception des stations de Mons, Oupeye et Tinlot.

#### 2.1.6. Des concentrations dans l'air plus importantes au printemps

La figure 10 représente les concentrations en pesticides totales mesurées dans les 12 localités entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016. Ce graphe montre que si aucune localité n'est épargnée par la présence des pesticides dans l'air, il existe des différences importantes de concentrations selon les localités et les saisons.

**Les pics de concentration les plus élevés**, allant jusqu'à 14 voire 18 ng/m<sup>3</sup>, sont **observés en avril, mai et juin** dans les localités de grandes cultures de **Gembloux et de LLN**. Les localités d'Oupeye et de Tinlot affichent également des concentrations élevées (>10ng/m<sup>3</sup>) durant la même période. À Charleroi, un pic de concentration avoisinant 7ng/m<sup>3</sup> a été observé au printemps. À Dour des concentrations supérieures à 5ng/m<sup>3</sup> sont observées au printemps 2016 et en octobre 2015.

**Lors du pic automnal, c'est à Dour, Mons et Tinlot que les concentrations sont les plus élevées.**

**En hiver, les concentrations en pesticides étaient inférieures à 1ng/m<sup>3</sup> partout** en Wallonie attestant d'un usage peu abondant durant ces mois. Une seule substance active, la pendiméthaline, a été mesurée en hiver, entre le 21 janvier et le 4 février 2016, avec une concentration unique de 0,18 ng/m<sup>3</sup> à Tinlot.

En dehors de cette période hivernale, des différences de concentrations marquées sont observées particulièrement durant les périodes de pulvérisations agricoles, d'avril à juillet et dans une moindre mesure d'octobre à novembre. Partout ailleurs et pour le reste de l'année des concentrations inférieures à 5ng/m<sup>3</sup> ont été mesurées.

Nos résultats sont en accord avec d'autres études réalisées en France (ATMO-Poitou-Charentes, 2017 ; Coscollà et al., 2010 ; Lig'air, 2016), en Italie (Estellano et al., 2015), en Espagne (Carratalá et al., 2017), en République tchèque (Degrendelet et al., 2016) et aux États-Unis (Hayward et al., 2010). La variation saisonnière des fréquences et des concentrations de détection est liée à la période d'application des pesticides. Certaines substances sont détectées dans l'air ambiant uniquement pendant la saison de croissance, tandis que d'autres sont détectées pendant la saison de croissance et de labour (Degrendelet et al., 2016). En effet, des concentrations plus élevées en automne sont liées à l'utilisation d'herbicides avant le semis de céréales d'hiver (ATMO-Poitou-Charentes, 2017; Lig'air, 2017).

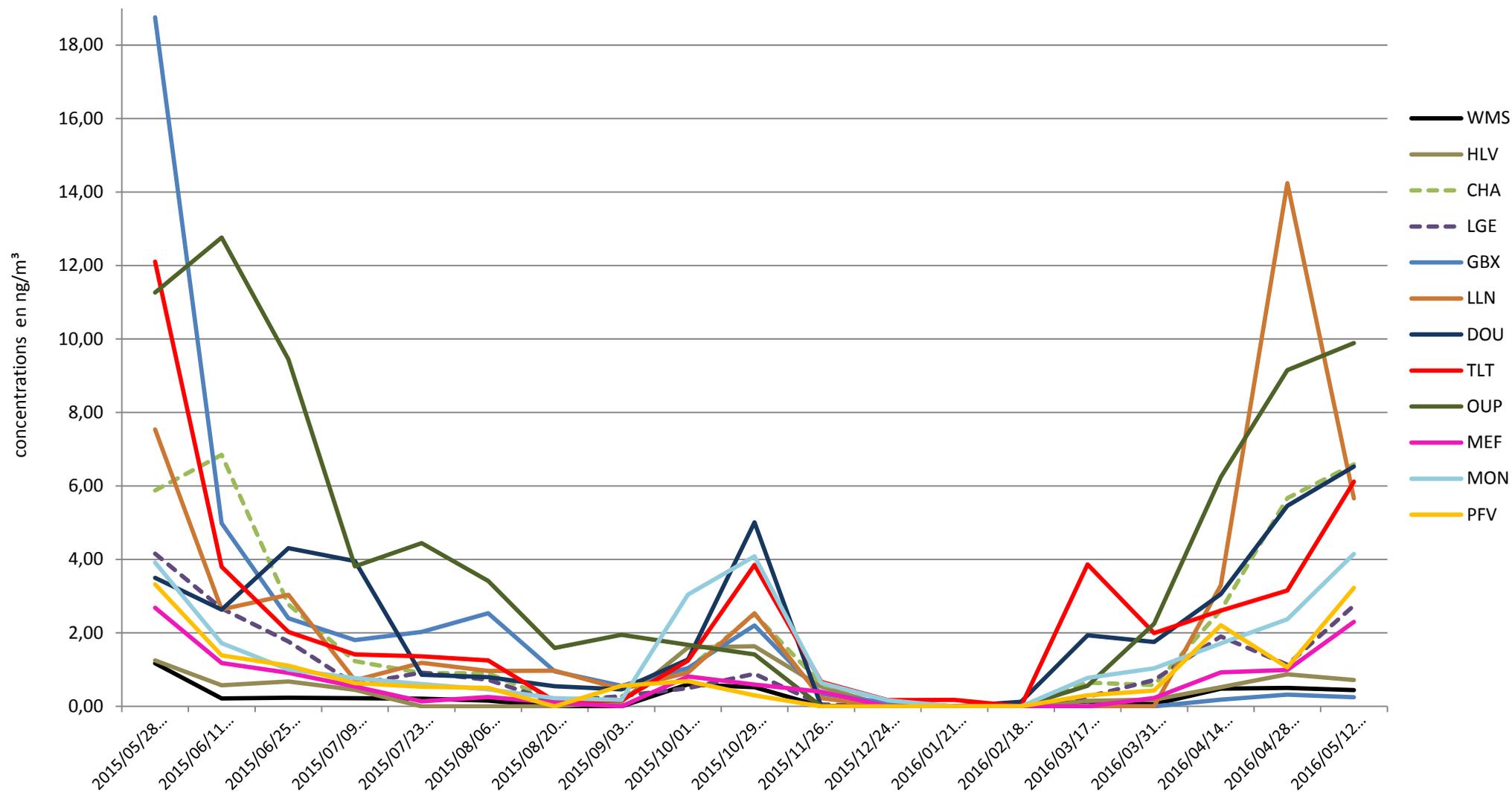
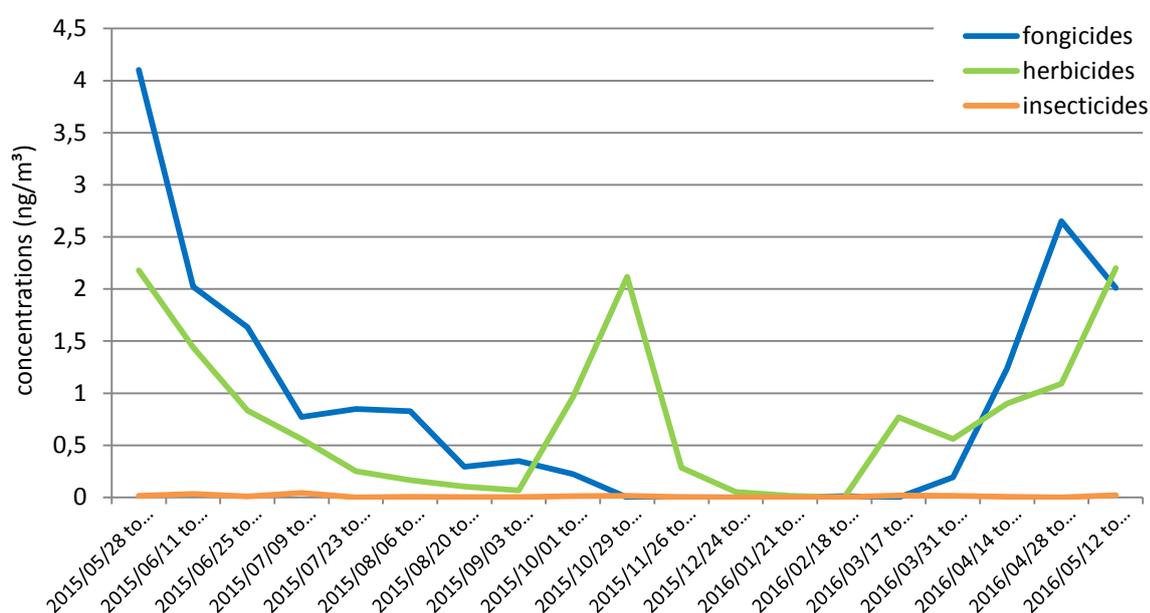


Figure 10 : Évolution des concentrations totales en pesticides mesurées dans l'air dans les 12 localités en fonction du temps.

**Les fongicides ont été détectés principalement au printemps.** Du 29 octobre 2015 au 31 mars 2016, aucun fongicide n'a été mesuré à l'exception de la spiroxamine entre le 18 février et le 3 mars 2016 (figure 11 et 12b). **Les concentrations et le nombre de fongicides différents les plus élevés ont été observés entre le 28 mai et le 11 juin 2015.** Durant cette période, les concentrations élevées sont principalement attribuables au chlorothalonil (voir figure 12b et zoom sur le chlorothalonil, section 4.4).

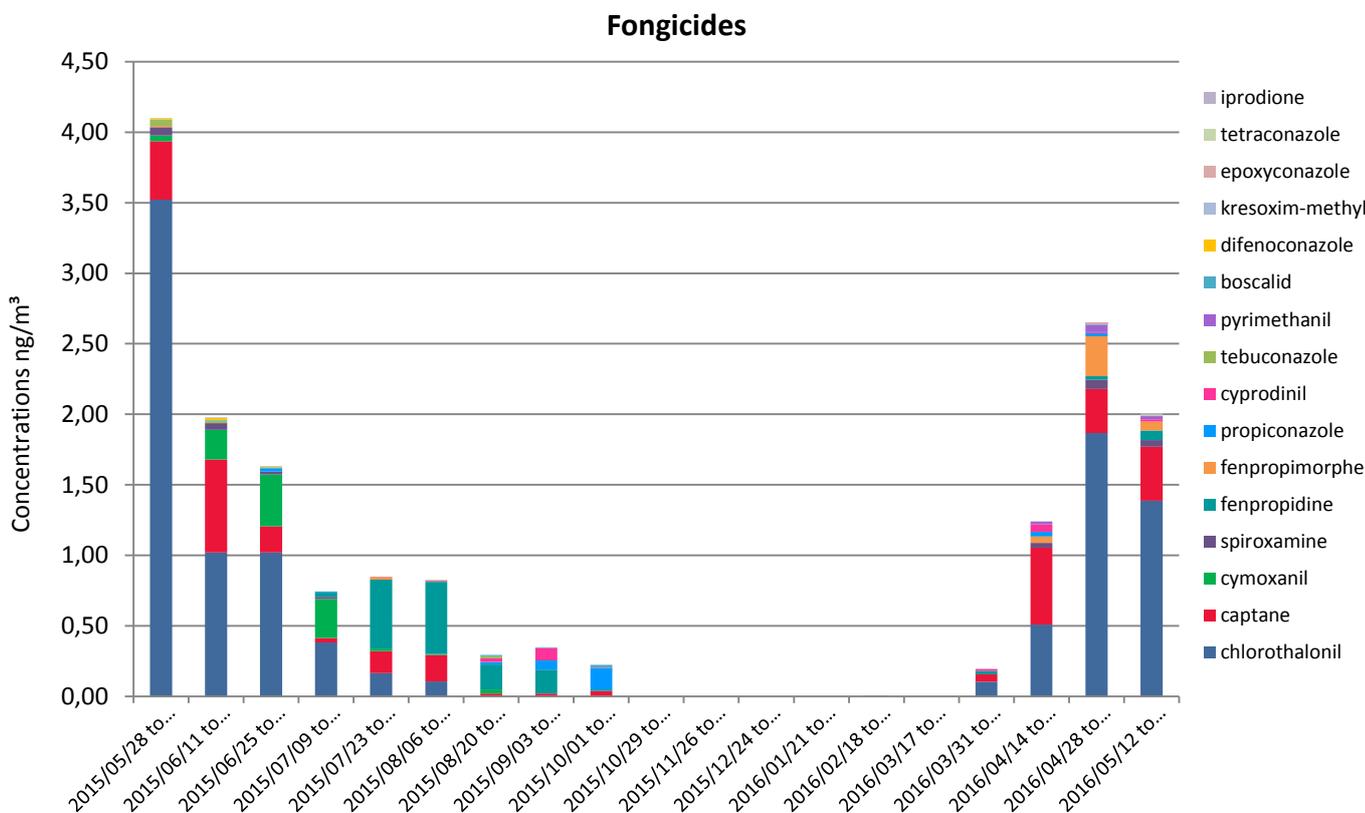
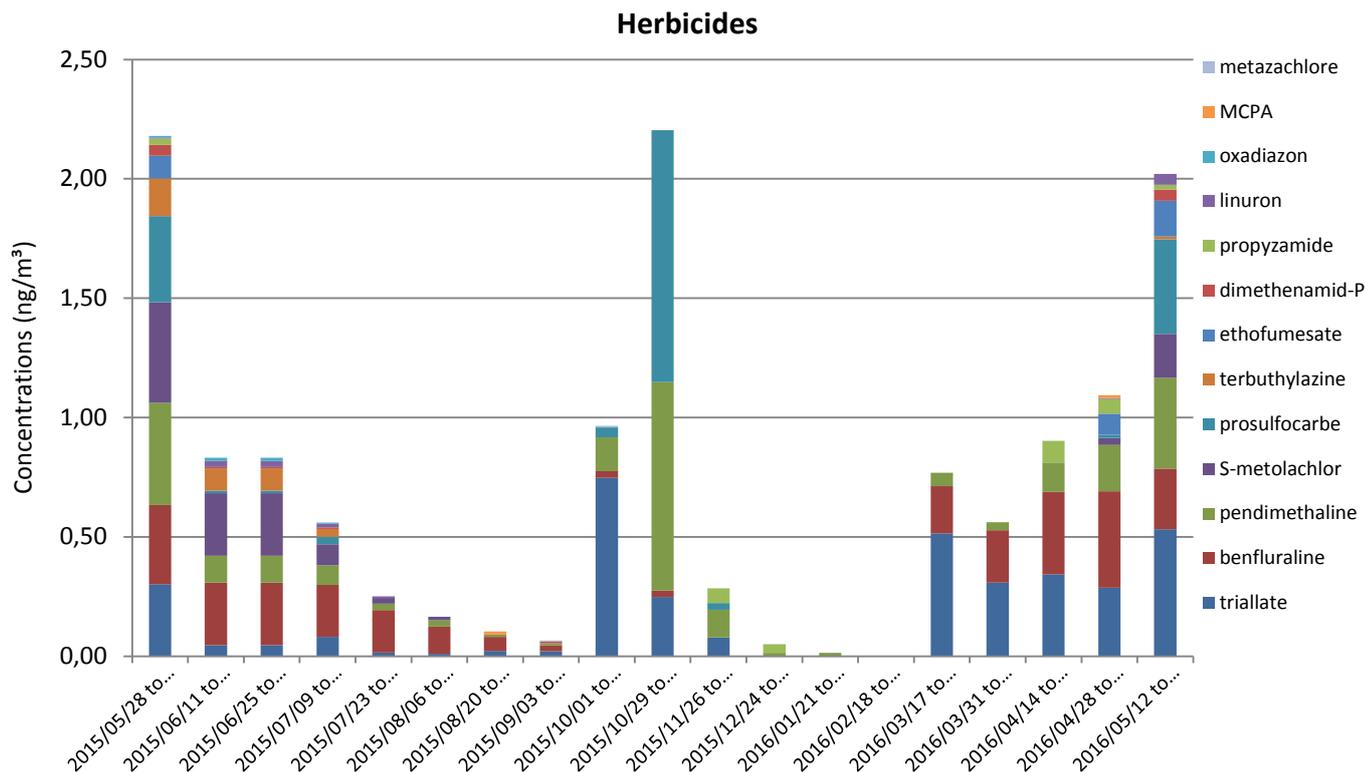
Concernant **les herbicides, aucun n'a été mesuré entre fin décembre 2015 et février 2016.** Leur **concentrations sont élevées d'avril à début juillet** sont attribuables à la lutte contre les mauvaises herbes lors de la période de croissance. Les concentrations élevées **en automne** sont liées au traitement de prélevée sur les céréales d'hiver ainsi qu'à la volatilisation potentielle de l'herbicide associé aux particules du sol pendant le labour (figure 11 et 12a, et annexe 9).

Les insecticides sont les moins fréquemment détectés. Seuls quatre insecticides (chlorpyrifos-éthyle, cyhalothrine, cyperméthrine et fénoxycarbe) sur les neuf analysés ont été mesurés dans au moins un échantillon. La section 4.3 apporte un éclairage spécifique sur les insecticides.



**Figure 11 :** Moyennes des concentrations totales mesurées dans l'air selon le type de pesticide en fonction des campagnes d'échantillonnage.

Les figures suivantes illustrent pour les herbicides et les fongicides, les contributions de chaque substance active aux concentrations mesurées lors de chacune des 19 campagnes d'échantillonnage.



**Figures 12 a et b :** Somme des concentrations moyennes mesurées pour chaque substance active présente dans l'air selon le type de pesticide a) les herbicides et b) les fongicides en fonction des campagnes d'échantillonnage.

### 3. Évaluation des risques pour la santé

Différents effets sanitaires sont associés aux pesticides : cancer, perturbations endocriniennes, neurotoxicité, reprotoxicité, etc (tableau 2). Ces effets ont cependant souvent été identifiés dans le cas d'expositions professionnelles, pour des doses beaucoup plus fortes et pour la voie d'exposition par ingestion. En population générale, les données sont plus ténues. La voie respiratoire est relativement peu étudiée. Comme il n'existe pas de suivi des pesticides dans l'air ambiant, il est par conséquent difficile d'estimer la part d'exposition liée à l'inhalation par rapport à l'ingestion et encore moins d'éventuels effets sanitaires. S'il existe des normes de qualité pour certains pesticides dans l'eau ou dans les denrées, il n'existe pas d'équivalent pour l'air.

Pour évaluer les risques par inhalation liés aux pesticides dans l'air pour la population générale, il est nécessaire de recourir à des valeurs toxicologiques de référence. Une valeur toxicologique de référence (VTR) est un indice toxicologique qui permet, par comparaison à une dose d'exposition ou une concentration dans l'air, de déterminer s'il y a un risque (pour les effets à seuil) ou de calculer une probabilité de survenue d'une maladie (pour les effets sans seuil comme la majorité des cancers). Une VTR est spécifique à une substance, pour une voie d'exposition (orale, cutanée, inhalation), pour une durée d'exposition déterminée (aigüe, subchronique, chronique) et pour un type d'effet (à seuil ou sans seuil).

Pour les effets cancérigènes, une valeur de référence pour l'inhalation de type « Excès de Risque Unitaire » est proposée par l'OEHHA pour deux des substances actives étudiées : le chlorothalonil (classé 2B, « cancérigène possible pour l'homme » par l'IARC et « cancérigène probable pour l'homme » par l'US EPA) et le captane (classé 3, « non classé actuellement par rapport à sa cancérigénicité » par l'IARC et « cancérigène probable à hautes doses sur une période prolongée » par l'US EPA).

Un excès de risque unitaire (ERU) indique la probabilité supplémentaire qu'a un individu par unité de concentration dans l'air de développer un cancer par rapport à un individu non exposé.

L'excès de risque cancérigène attribuable à un polluant est estimé en multipliant la concentration d'exposition (ou dose inhalée) par l'ERUi :

$$\text{Excès de risque cancérigène (ERC)} = \text{Dose}_{\text{inhalée}} \times \text{ERUi}$$

Les excès de risques individuels calculés pour différentes substances peuvent être considérés comme additifs (OEHHA, 2015). Un index global de risque pour le cancer peut être calculé en additionnant les ERC pour le chlorothalonil et le captane :

$$\text{IRC}_{\text{index Liège}} = \sum \text{ERC}_{\text{SA}}$$

De manière générale un excès de risque de 1/1.000.000 est considéré comme négligeable. Un risque supérieur à 1/100.000 (voir 1/10.000) est considéré comme inacceptable.

Pour les autres substances actives cancérigènes (tableau 2), aucune VTR n'a pu être trouvée dans les banques de données habituelles.

Pour les effets à seuil des substances actives les valeurs de « AOEL » (Acceptable Operator Exposure Level) ont été utilisées pour estimer les risques. Les AOEL sont des valeurs établies pour l'évaluation et l'examen

de pesticides et biocides en Europe<sup>5</sup>. L'AOEL est par définition le niveau d'exposition maximum d'une substance auquel l'opérateur peut être exposé sans effet sanitaire adverse. L'AOEL représente la dose absorbée disponible pour la distribution systémique par n'importe quelle voie d'absorption et est exprimé en mg de substance par kg de poids corporel par jour. L'AOEL peut être exploité pour évaluer le risque subchronique des populations riveraines des champs (DG Sanco, 2006).

Les AOEL étant exprimés en termes de doses par kg et par jour, les doses inhalées ont été calculées au départ des concentrations dans l'air en appliquant l'équation reprise ci-dessous, en utilisant les paramètres standards pour un adulte pour ce qui concerne le volume d'air inhalé par jour (20 m<sup>3</sup>) et le poids moyen (70 kg) :

$$\text{Dose inhalée (mg/kg/j)} = C_{\text{air}} * 20 / 70$$

Pour les effets à seuil des substances, l'expression déterministe de la survenue d'un effet toxique dépend du dépassement d'une quantité. La caractérisation du risque s'exprime par un indice de risque (IR) qui correspond au rapport entre la dose et la valeur de référence correspondante.

$$\text{IR} = \text{Dose} / \text{AOEL}$$

Lorsque l'IR est inférieur à 1, la survenue du risque paraît peu probable. Au-delà d'un indice de risque de 1, l'apparition d'un effet toxique ne peut être exclue.

Dans une approche itérative, les risques ont été calculés pour chacune des substances en considérant que toute la population wallonne est exposée au niveau de concentration maximum mesuré, durant toute l'année. Cette approche est une approche « *pire cas* » et ne tient pas compte des variations de concentrations de certaines substances, de l'occurrence variable des substances selon les saisons et les localités (certaines substances n'ont été mesurées qu'une ou deux fois sur toute la campagne !). Les résultats pour les risques à seuil sont présentés dans le tableau 11.

Les résultats pour **les risques cancérogènes liés au chlorothalonil et au captane** sont présentés dans le tableau 10. Les excès de risque cancérogènes pour les deux substances et leur somme **sont très faibles**.

SA	Concentration maximum mesurée (ng/m <sup>3</sup> )	ERU <sub>inh</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> (OEHHA)	ERI
Chlorothalonil	12,36	8,9 <sup>E-7</sup>	1.1 <sup>E-8</sup>
Captane	6,6	6,6 <sup>E-7</sup>	4.36 <sup>E-9</sup>
Total ERI			1.536 <sup>E-8</sup>

**Tableau 10:** Excès de risque individuel (ERI) pour le chlorothalonil et le captane

<sup>5</sup> Le concept de l'AOEL comme tel a des conséquences législatives pertinentes et sert principalement comme un outil important pour l'évaluation de risque opérateur. Les évaluations d'exposition excédant l'AOEL ne permettent pas par exemple d'inclusion des substances actives dans l'Annexe I de la Directive 91/414/la CE.

SA	Concentration maximale mesurée (ng/m <sup>3</sup> )	Dose inhalée = ((C*20)/70)10 <sup>6</sup> (mg/kg <sub>p.c.</sub> /j)	AOEL (mg/kg <sub>p.c.</sub> /j) (PPDB)	IR = Dose inh /AOEL	IR <sub>adapté</sub> = Dose inh /AOEL <sub>adapté</sub>
benfluraline	2,46	7,0E-07	0,035	2,0E-05	8,4E-04
boscalid	0,16	4,6E-08	0,1	4,6E-07	1,9E-05
captane	6,6	1,9E-06	0,1	1,9E-05	7,9E-04
chlorothalonil	12,36	3,5E-06	0,009	3,9E-04	1,6E-02
chlorpyrifos-ethyl	0,26	7,4E-08	0,001	7,4E-05	3,1E-03
cyhalothrine	0,05	1,4E-08	0,0025	5,7E-06	2,4E-04
cymoxanil	0,97	2,8E-07	0,01	2,8E-05	1,2E-03
cyperméthrine	0,08	2,3E-08	0,06	3,8E-07	1,6E-05
cyprodinil	1	2,9E-07	0,03	9,5E-06	4,0E-04
difénoconazole	0,18	5,1E-08	0,16	3,2E-07	1,4E-05
diméthanamide-P	0,36	1,0E-07	0,1	1,0E-06	4,3E-05
époxyconazole	0,06	1,7E-08	0,008	2,1E-06	9,0E-05
ethofumesate	0,52	1,5E-07	2,5	5,9E-08	2,5E-06
fénoxycarbe	0,14	4,0E-08	0,1	4,0E-07	1,7E-05
fenpropidine	1,8	5,1E-07	0,02	2,6E-05	1,1E-03
fenpropimorphe	1,55	4,4E-07	0,007	6,3E-05	2,7E-03
iprodione	0,06	1,7E-08	0,3	5,7E-08	2,4E-06
kresoxim-méthyl	0,16	4,6E-08	0,9	5,1E-08	2,1E-06
linuron	0,32	9,1E-08	0,009	1,0E-05	4,3E-04
MCPA	0,08	2,3E-08	0,04	5,7E-07	2,4E-05
métazachlore	0,08	2,3E-08	0,2	1,1E-07	4,8E-06
oxadiazon	0,07	2,0E-08	0,05	4,0E-07	1,7E-05
pendimethaline	3,22	9,2E-07	0,17	5,4E-06	2,3E-04
propiconazole*	1,8	5,1E-07	11,5	4,5E-08	1,9E-06
propyzamide	0,89	2,5E-07	0,08	3,2E-06	1,3E-04
prosulfocarbe	3,14	9,0E-07	0,007	1,3E-04	5,4E-03
pyrimethanil	0,46	1,3E-07	0,12	1,1E-06	4,6E-05
S-metolachlore	1,68	4,8E-07	0,15	3,2E-06	1,3E-04
spiroxamine	0,22	6,3E-08	0,015	4,2E-06	1,8E-04
tébuconazole	0,18	5,1E-08	0,03	1,7E-06	7,2E-05
tétraconazole	0,07	2,0E-08	0,03	6,7E-07	2,8E-05
terbuthylazine	0,45	1,3E-07	0,0032	4,0E-05	1,7E-03
triallate	2,3	6,6E-07	0,032	2,1E-05	8,6E-04

\*AOEL pour le propiconazole : de 9 à 14 mg kg-1 bw/day (moyenne 11,5 mg kg-1 bw/day)

**Tableau 11:** Doses inhalées et Indice de Risques (IR) pour les substances actives

**Les indices de risques (IR) sont tous largement < 1, ce qui indique qu'il n'y a pas de risque pour les effets à seuil.**

Néanmoins, par précaution, étant donné que l'AOEL est avant tout une valeur d'exposition professionnelle, les AOEL pour les différentes substances actives ont été adaptées selon les pratiques classiques lorsqu'on utilise des valeurs d'exposition professionnelles pour réaliser une évaluation des risques en population générale. Ces adaptations sont les suivantes:

- adaptation pour le temps d'exposition : les valeurs d'exposition professionnelles sont établies pour une durée d'exposition de 8 heures par jour durant 5 jours par semaine. Donc pour la population générale exposées 24h sur 24 durant 7 jours sur 7, la valeur de référence qui en résulte est de :

$$VR = AOEL * (5/7) * (8/24)$$

- application d'un facteur de sécurité de 10 pour tenir compte des individus plus sensibles en population générale :

$$VR = (AOEL * (5/7) * (8/24))/10$$

Les Indices de Risques calculés à l'aide de ces AOEL<sub>adaptés</sub> sont également tous inférieurs à 1 indiquant qu'il n'y a pas de risque pour la santé. **Les résultats sont « rassurants » et ils sont en accord avec les résultats de la littérature** (Coscolla, 2017; Lopez, 2017). **Ces résultats doivent toutefois être considérés avec beaucoup de précautions** pour différentes raisons :

- Les résultats sont fournis pour une sélection de substances qui représentent à peine plus de 10% des substances actives agréées en Belgique.
- Ils concernent uniquement les doses inhalées à l'extérieur. Ces doses s'ajoutent aux doses inhalées à l'intérieur des maisons, aux doses ingérées via l'eau et l'alimentation ainsi qu'aux doses absorbées par contact cutané. Les risques devraient être calculés pour la dose totale d'exposition.
- Il s'agit de résultats « par substance » qui ne tiennent pas compte des effets synergiques et cumulatifs liés à l'exposition à plusieurs substances.
- Les risques ont été calculés sur base d'AOELs et donc de valeurs de référence subchroniques (90 jours d'exposition) établies prioritairement pour les opérateurs ; elles sont très imparfaites pour calculer des risques chroniques en population générale.
- Certains effets comme les effets de type perturbations endocriniennes ou reprotoxiques, susceptibles d'agir suite à une exposition de courte durée à de faibles doses, ne sont pas pris en compte correctement par ce type d'analyse.
- Les risques ont été calculés par rapport à des concentrations mesurées « au milieu du village ». Ils ne permettent pas de présager des risques pour les populations situées en bordure des champs, soumises de manière beaucoup plus directe à la dérive et à la volatilité des pesticides lors des épandages.

**Des données complémentaires et une analyse des risques plus détaillée et plus adaptée est nécessaire pour répondre avec davantage de consistance sur la question des risques sanitaires liés aux pesticides dans l'environnement.**

## 4. Analyses complémentaires

### 4.1. Zoom sur les 12 localités

Les graphes illustrant les substances actives mesurées pour chaque station en fonction des campagnes d'échantillonnages se trouvent en pages 43 à 48.

#### 4.1.1. Stations de références, autres usages professionnels et élevage

##### **Waimes**

La station de référence de Waimes était située au Mont Rigi, au milieu du parc naturel des Hautes-Fagnes, loin de toute population et de toute utilisation professionnelle et non professionnelle de pesticides. C'est la seule station d'échantillonnage située en dehors d'un village ou d'une ville. Il n'y a aucune terre arable à moins de 10 kilomètres de la station. Elle a été choisie pour déterminer le bruit de fond en pesticides dans l'air. Le nombre de pesticides différents mesurés à Waimes est le plus bas de toutes les localités, avec 6 fongicides et 3 herbicides mesurés au cours d'au moins une période d'échantillonnage. Herbicides et fongicides ont été détectés simultanément uniquement entre le 14 et le 28 avril 2016 (voir graphe page 43). La moyenne des concentrations cumulées des 9 pesticides au cours de l'année est de 0,26 ± 0,30 ng/m<sup>3</sup> (tableau 9) est la plus faible de toutes les stations. Deux « pics » de concentration ont été observés : 1,18ng/m<sup>3</sup> de chlorothalonil en mai et 0,60 ng/m<sup>3</sup> de triallate en octobre. Ces deux SA présentent également un pic de concentration dans les autres localités au même moment. Les substances actives mesurées à Waimes sont celles qui détiennent les scores les plus élevés en termes de fréquence de détection et de concentrations moyennes en Wallonie (figures 6 et 7). Étant donné que les concentrations au Mont Rigi sont également les plus faibles mesurées durant toute la campagne, on peut supposer qu'il s'agit de concentrations de fond liées au transport atmosphérique.

##### **Habay-La-Vieille**

À Habay-La-Vieille, notre deuxième station de référence, l'échantillonneur était positionné à l'école communale au centre du village. On y retrouve les mêmes SA qu'au Mont Rigi plus cinq autres (deux fongicides et trois herbicides). Des concentrations légèrement plus élevées qu'à Waimes. Les pics de chlorothalonil et de triallate sont également observés aux mêmes périodes. En novembre, un pic de prosulfocarbe et un autre de pendiméthaline sont observés, comme dans de nombreuses autres stations (Charleroi, Liège, Gembloux, LLN, Dour, Tinlot, Mons, Profondeville). La présence de quelques cultures de maïs et de céréales ainsi que de nombreuses prairies situées directement en dehors du village pourrait expliquer les apports dans l'air à Habay par rapport à Waimes.

##### **Marche-en-Famenne**

Des résultats similaires à Habay ont été obtenus à Marche-en-Famenne (voir graphe page 43), station entourée de pâturages pour le bétail. 15 pesticides différents y ont été mesurés à des concentrations moyennes légèrement plus élevées qu'à Habay. Les concentrations totales moyennes et le nombre de pesticides différents mesurés à Marche sont les troisièmes plus bas en Wallonie après Waimes et Habay (tableau 9).

## Profondeville

Les stations de Profondeville, Charleroi et Dour sont les seules où l'oxadiazon a été mesuré dans l'air. Les concentrations les plus élevées d'oxadiazon (0,07 ng/m<sup>3</sup>) ont également été mesurées à Profondeville entre le 28 mai et le 11 juin 2015 et entre le 25 juin et le 9 juillet 2015. En Wallonie, cet herbicide n'est pas utilisé par les agriculteurs, mais il est homologué pour le désherbage professionnel et non professionnel dans les espaces verts. Ceci est en accord avec la typologie de Profondeville, qui se caractérise par des résidences avec de grands parcs et jardins et un terrain de golf situé à moins de 2 km de la station d'échantillonnage.

## Mons

Choisie comme station « autres usages professionnels » l'échantillonneur était situé à proximité de centres de loisirs, commerciaux, d'un site ferroviaire et d'une autoroute. Les résultats obtenus pour Mons sont proches de ceux obtenus pour la station urbaine de Liège (tableau 9 et graphe page 44). 19 pesticides différents y ont également été mesurés. La concentration totale moyenne est légèrement supérieure avec 1,41 ± 1,42 ng/m<sup>3</sup> et la teneur la plus élevée enregistrée à cette station est de 2.78 ng/m<sup>3</sup> pour l'herbicide prosulfocarbe durant la campagne automnale du 29/10 au 12/11/15.

Ces résultats suggèrent que dans les stations rurales ayant peu de terres arables, le faible nombre de pesticides détectés et les faibles concentrations mesurées dans l'air ambiant seraient principalement liés au transport atmosphérique de quelques pesticides. Ceci concorde avec les résultats obtenus au Canada, où les concentrations et le nombre de pesticides mesurés dans les zones forestières étaient beaucoup plus faibles que dans les zones rurales et urbaines, suggérant que seuls quelques pesticides sont transportés vers des régions éloignées et que la dégradation, les vents, ainsi que les dépôts humides et secs influencent également le transport atmosphérique (Gouin et al., 2008).

### 4.1.2. Stations agricoles

Les localités de Gembloux, de Louvain-la-Neuve, de Dour, de Tinlot et d'Oupeye sont de « typologie agricole » car elles sont entourées de cultures. Un nombre élevé de pesticides différents et des concentrations plus élevées (tableau 9 et graphes pages 45 à 47) ont été observés à ces stations. Pour rappel, dans chaque localité, les échantillonneurs ont été placés dans le village ou la ville de manière à représenter les concentrations en pesticide inhalées par la population.

La plus grande diversité de pesticides a été observée à **Oupeye** avec 28 substances différentes mesurées dans l'air. C'est également à Oupeye que la moyenne des concentrations totales est la plus élevée avec 4,20 ± 4,26 ng/m<sup>3</sup> (tableau 9). On y retrouve fréquemment et en concentration importante le captane, un fongicide associé aux vergers ainsi que le cymoxanil un autre fongicide utilisé également sur la pomme de terre. À Oupeye, des concentrations supérieures à 1ng/m<sup>3</sup> pour plusieurs pesticides sont observées d'avril à septembre. Les concentrations mesurées sur ce site sont probablement liées au type de pulvérisation à jet porté<sup>6</sup> (ou à assistance d'air).

Dans les 4 autres stations agricoles, un minimum de 20 substances différentes ont été mesurées avec des moyennes de concentrations totales allant de 2,02 ± 4,26 ng/m<sup>3</sup> à **Gembloux** (station de typologie agricole « grande culture ») à 2,43 ± 2,87 ng/m<sup>3</sup> pour **Tinlot** (station de typologie agricole « maraîchage) (tableau 9).

---

<sup>6</sup> Ce système génère de fortes turbulences qui favorisent la pénétration au sein du couvert végétal mais aussi la perte directe des gouttes les plus fines. Lors des traitements précoces (début de croissance des plantes ou début de développement du feuillage en cultures pérennes) avec peu de végétation (par la suite on parlera de stade A), les pertes au sol peuvent atteindre 30% et les pertes dans l'air 50%. Pour une végétation développée (stade B) et un appareil standard bien réglé, les pertes dans l'air sont au minimum de 20% dans l'air et de 10% au sol. (Extrait : ANSES, 2017)

Les concentrations totales de pesticides les plus élevées c'est-à-dire les « pics » ont été mesurées à Gembloux entre le 28 mai et le 11 juin 2015 (18,76 ng/m<sup>3</sup>) et à **Louvain-La-Neuve** (station de typologie agricole « grande culture ») (14,24 ng/m<sup>3</sup>) du 28 avril au 12 mai 2016.

C'est à **Gembloux**, dans l'échantillon du mois de mai 2015 que l'on a mesuré la plus grande concentration en pesticides (>18ng/m<sup>3</sup>) attribuable en grande partie au chlorothalonil. À Gembloux comme à **Louvain-La-Neuve**, les concentrations les plus importantes sont observées au printemps et concernent essentiellement cinq SA : le chlorothalonil, la fenpropidine, le S-métolachlore, le prosulfocarbe et la spiroxamine. La majorité des SA retrouvées dans ces deux localités ont toutefois été mesurées à des concentrations inférieure à 1ng/m<sup>3</sup> voire 0,5ng/m<sup>3</sup>. À Gembloux, un contraste important est observé entre les printemps 2015 et 2016, un problème durant l'échantillonnage est suspecté (dysfonctionnement de l'échantillonneur).

À **Dour** (station de typologie agricole « pomme de terre »), une variété de fongicides et d'herbicides est présente une grande partie de l'année. Un pic de fongicide (chlorothalonil) a été observé en juin-juillet et un pic d'herbicides en novembre. C'est à Dour que l'on a mesuré le plus de cymoxanil. Les stations de Dour et d'Oupeye sont les seules où deux insecticides différents ont été mesurés dans l'air.

#### 4.1.3. Stations urbaines

##### **Charleroi**

Sur le site urbain de Charleroi, 25 substances actives différentes ont été mesurées dans au moins un échantillon et la moyenne des concentrations totales est de 2,07 ± 2,38 ng/m<sup>3</sup> (tableau 9 et graphe page 44). Ceci suggère que les sites urbains pourraient présenter des concentrations et une diversité de pesticides similaires aux sites agricoles. La demi-vie atmosphérique et la persistance de certains pesticides permettraient leur transport à moyen et long terme des zones rurales vers les sites urbains. L'application de pesticides dans les zones rurales autour des villes contribue à la dispersion des pesticides les plus volatils vers les villes en fonction de la direction et de la vitesse des vents (Coscollà et al., 2010; Gouin et al., 2008; Hayward et al., 2010; Schummer et al., 2010a). En effet, tous les pesticides mesurés à Charleroi l'ont également été dans au moins un site agricole à des concentrations généralement plus élevées que dans le site urbain.

##### **Liège**

Dans la deuxième station urbaine, la concentration totale moyenne (1,03 ± 1,14 ng/m<sup>3</sup>) et le nombre de pesticides mesurés (19) étaient tous les deux plus faibles qu'à Charleroi. Dans les deux cas, les échantillonneurs étaient situés au centre ville, les divergences de résultats pourraient s'expliquer par la géographie de ces deux villes. En effet, Charleroi est entourée de plateaux caractérisés par des terres arables abondantes. Par conséquent, quelle que soit la direction des vents, ils peuvent contribuer au transport atmosphérique des pesticides utilisés dans les zones agricoles intensives présentes tout autour de la ville. En revanche, les terres arables proches de Liège sont situées à l'ouest et au nord, ce qui indique que seuls les vents soufflant de ces directions peuvent contribuer au transport des pesticides depuis leur site d'application.

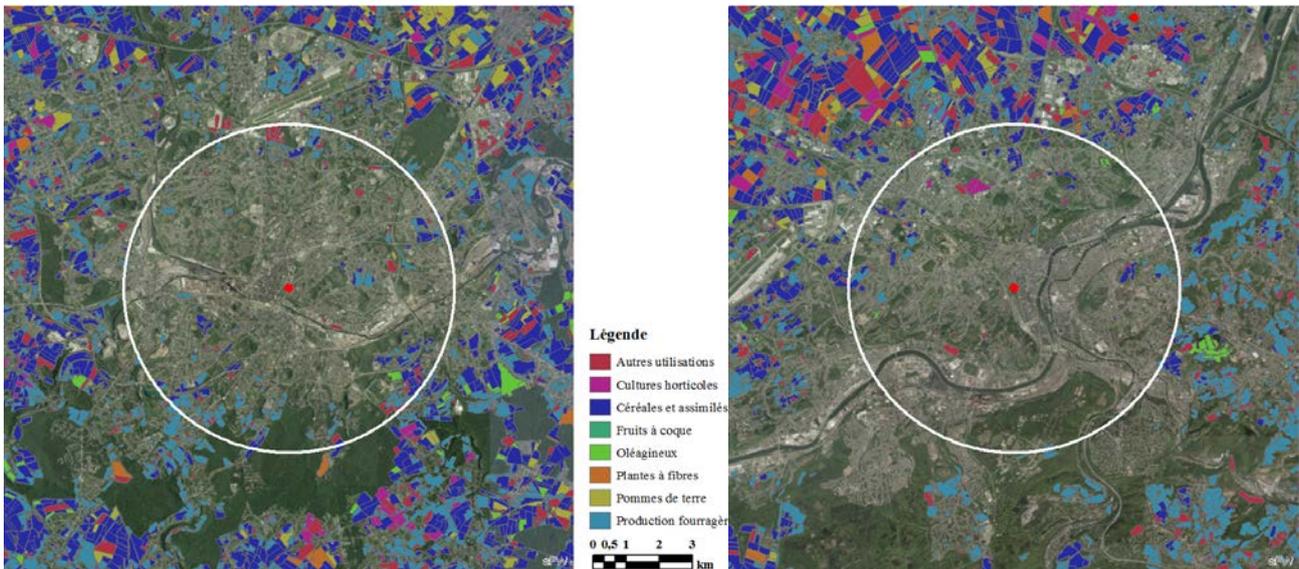


Figure 12 : localisation de l'échantillonnage à Charleroi

Figure 13 : localisation de l'échantillonnage à Liège

Cette hypothèse pourrait être mise en évidence par les résultats du fongicide à large spectre chlorothalonil. À l'instar des sites agricoles, une forte diminution des concentrations de chlorothalonil a été observée à Charleroi entre les échantillons prélevés du 28 mai au 11 juin et les échantillons obtenus du 11 au 25 juin 2015 (données complémentaires en annexe 6). Ces résultats laissent penser à une forte réduction de son utilisation entre les deux campagnes d'échantillonnage. À Liège, par contre, les concentrations de chlorothalonil sont restées assez similaires au cours des deux périodes avec respectivement 1,48 et 1,36 ng/m<sup>3</sup>. Au cours de la première campagne d'échantillonnage, le vent a principalement soufflé du NNE et du SSW dans les deux villes, tandis que les vents dominants provenaient du NO durant la deuxième campagne, en particulier à Liège (figure 14).

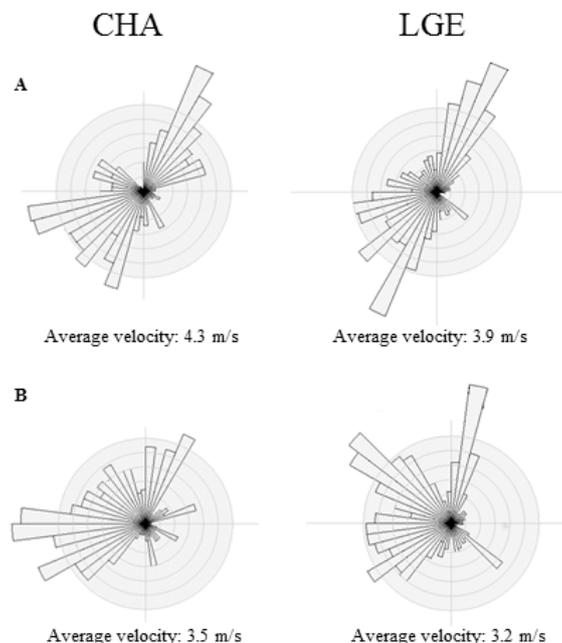


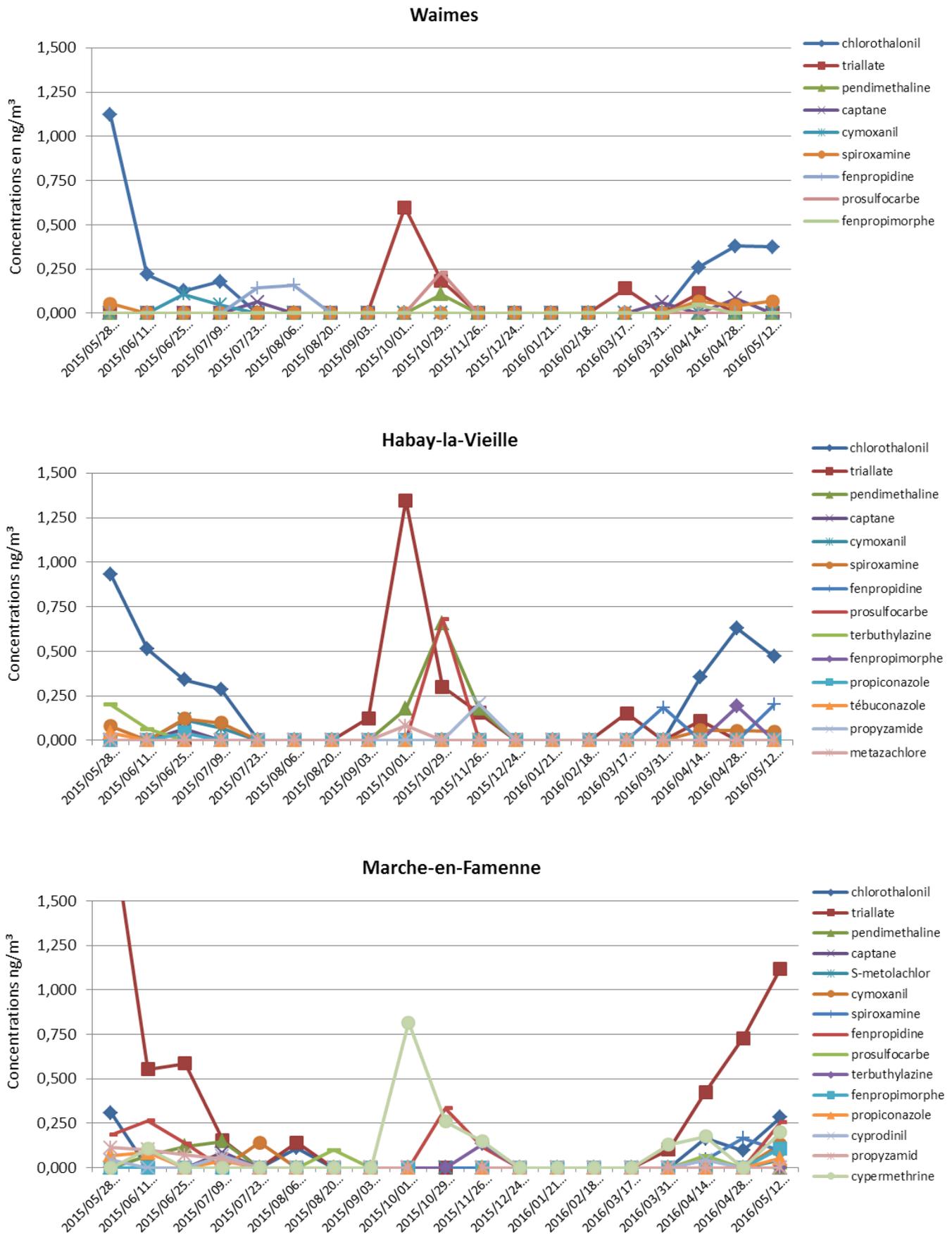
Figure 14 : Directions et vitesses moyennes des vents sur les deux sites urbains de CHA et LGE entre le 28 mai et le 11 juin 2015 (A) et entre le 11 et le 25 juin 2015 (B). Source des données : IRM modèle Alaro- Traitement Agence Wallonne pour l'Air et le Climat – Faculté Polytechniques de Mons.

Par conséquent, davantage de vents venant des terres arables ont soufflé lors des deuxièmes campagnes, contrastant avec les vents soufflant dans la direction de la vallée de la Meuse. Plus de chlorothalonil pourrait

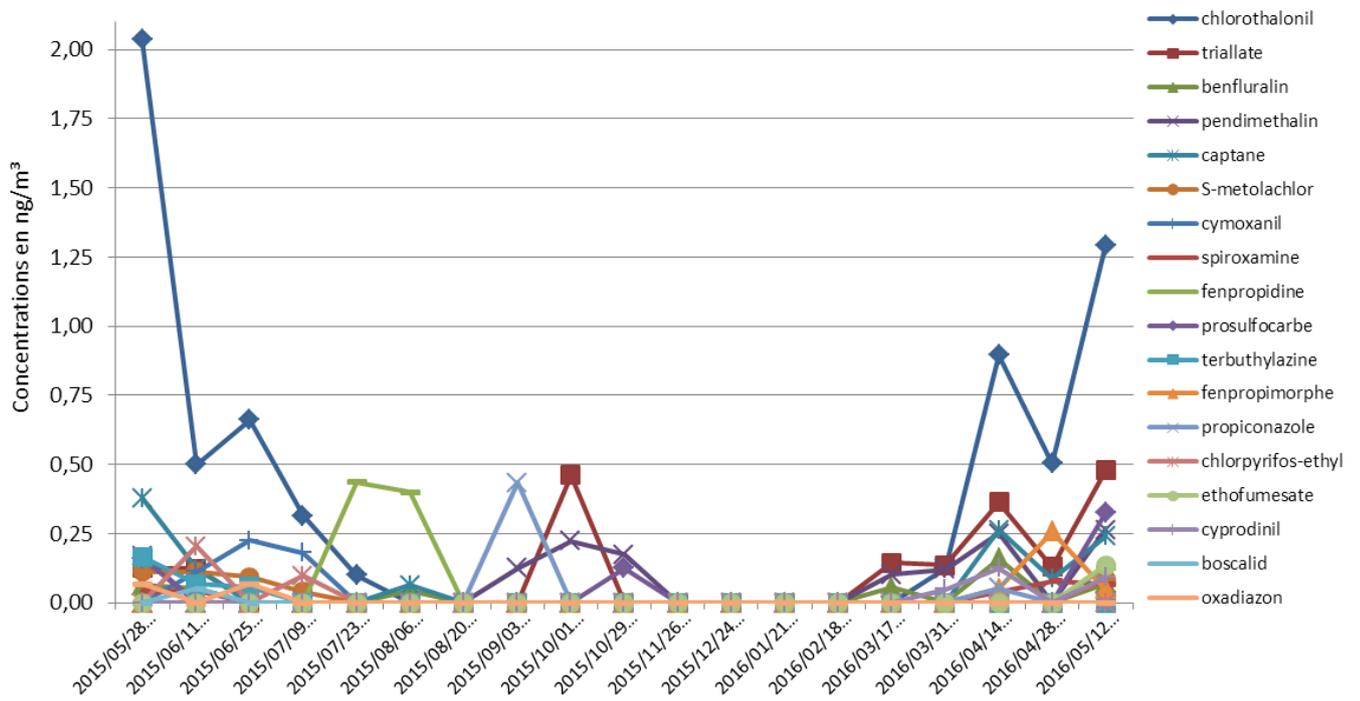
avoir été transporté vers Liège, réduisant ainsi l'impact des utilisations inférieures sur les concentrations mesurées. Cependant, ceci n'a pas été observé pour tous les pesticides puisque les concentrations cumulées de pesticides étaient 2,6 fois plus élevées à Charleroi qu'à Liège entre le 11 et le 25 juin 2015, alors que le ratio était de 1,4 entre le 28 mai et le 11 juin.

Ceci pourrait s'expliquer par des utilisations plus élevées de pesticides moins volatiles autour de Charleroi par rapport à Liège, comme le montre le nombre de pesticides mesurés. En effet, 13 et 8 pesticides différents ont été mesurés à Liège pendant la première et la deuxième campagne, respectivement, alors que 11 et 15 pesticides ont été mesurés en Charleroi. L'influence des utilisations agricoles sur Charleroi est également soutenue par le nombre élevé de pesticides différents et les concentrations mesurées. En effet, toutes les substances actives mesurées dans ce site urbain l'étaient également dans les 3 stations agricoles situées à l'O (Dour) et au NE (à savoir Louvain-La-Neuve et Gembloux), à l'exception du métazachlore, pour lequel les concentrations moyennes cumulées sont légèrement inférieures à celles de ces stations agricoles.

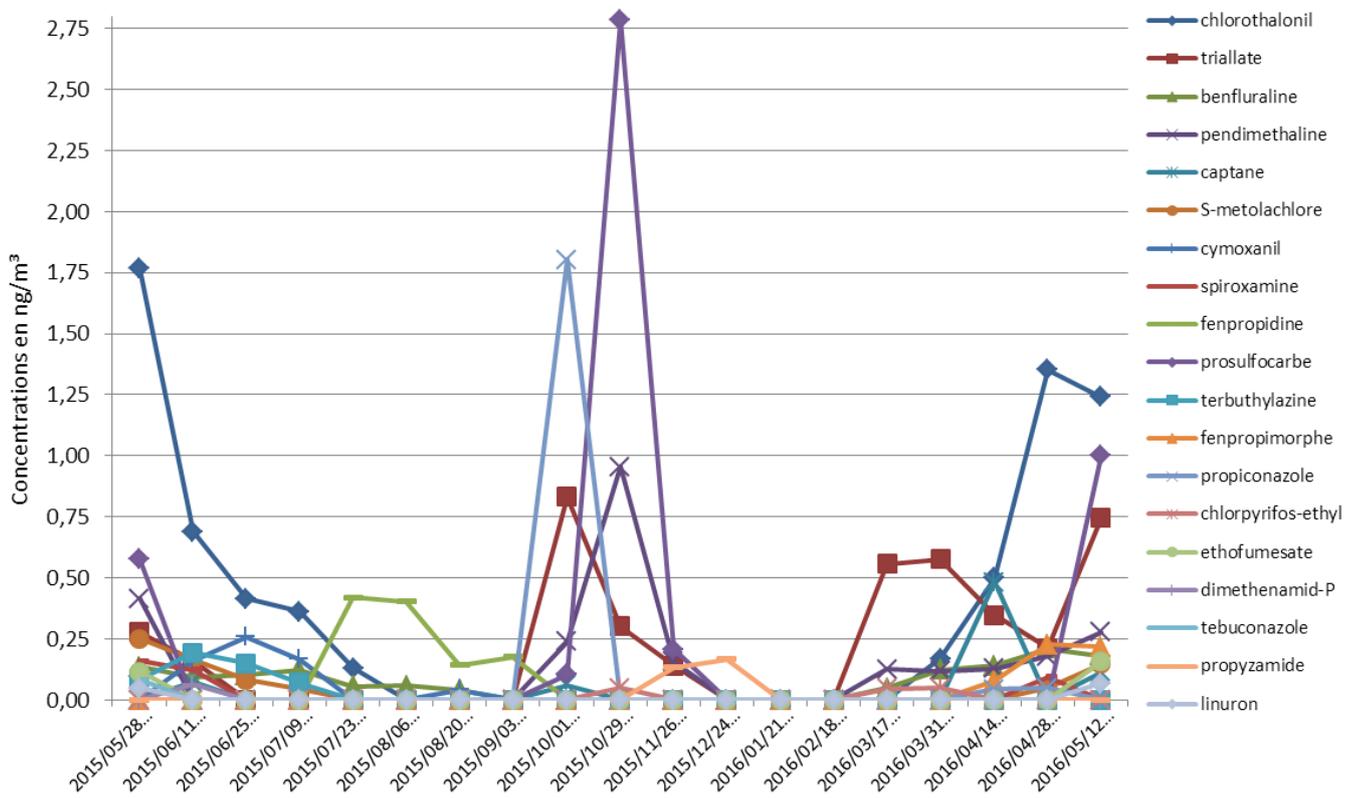
Les graphes ci-après illustrent les substances actives mesurées pour chaque station en fonction des campagnes d'échantillonnages. Attention, les échelles varient pour une meilleure visibilité des résultats.



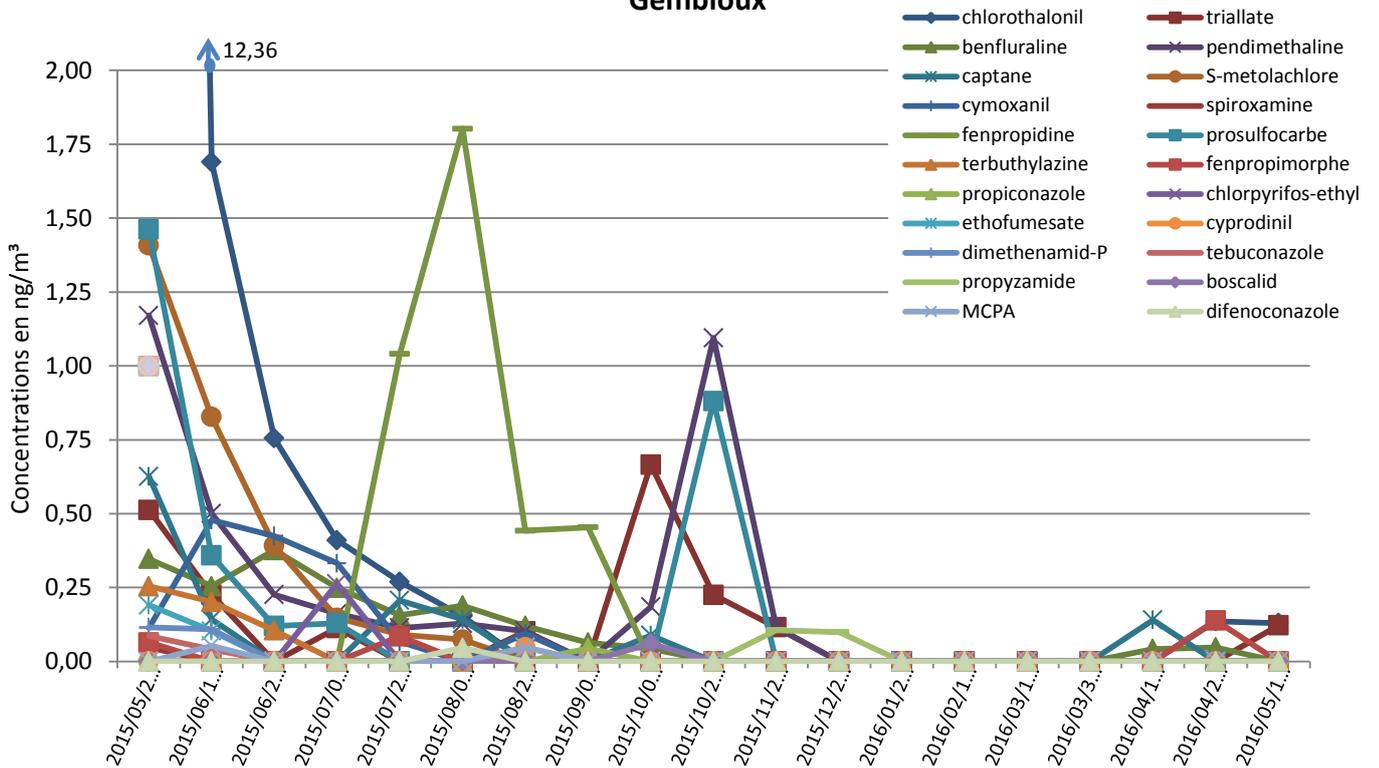
### Profondeville



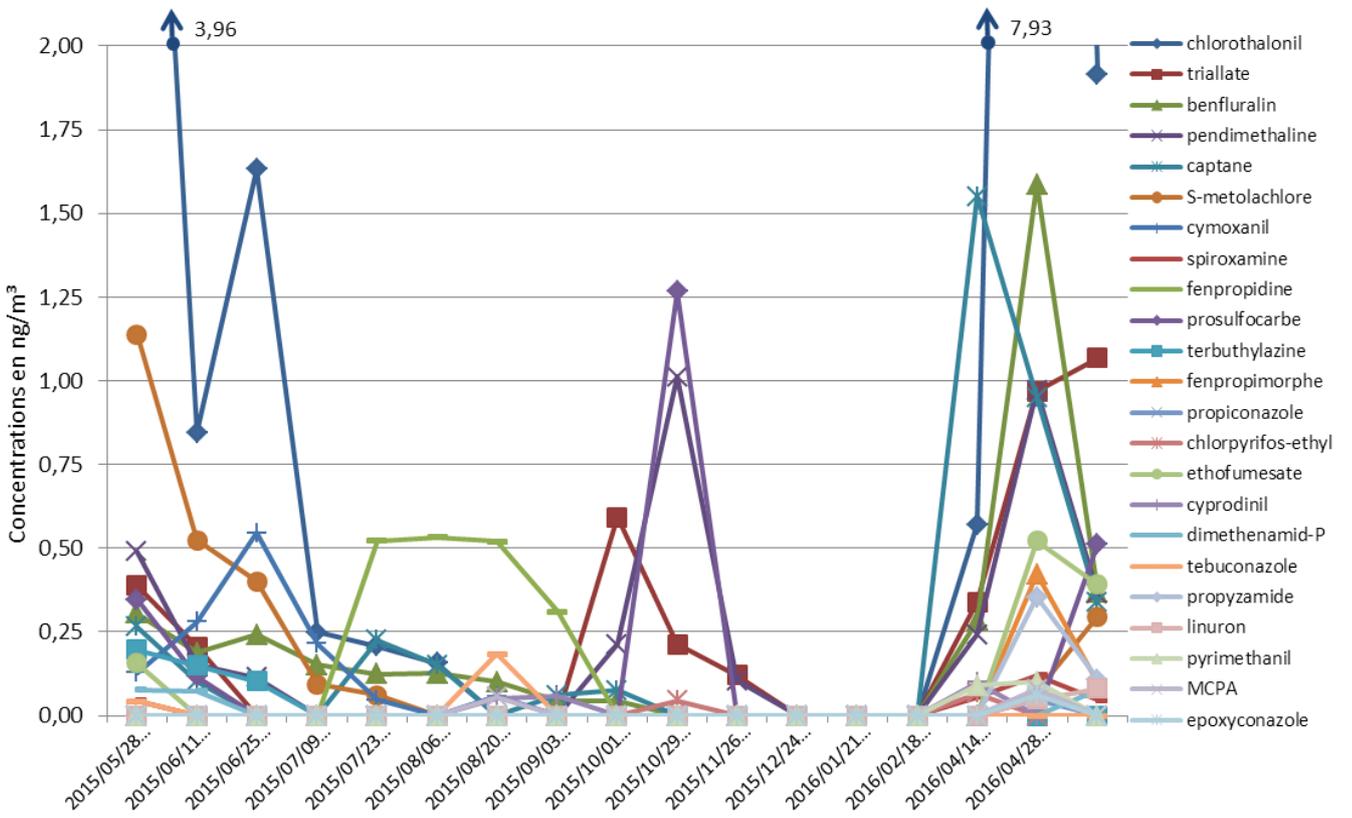
### Mons



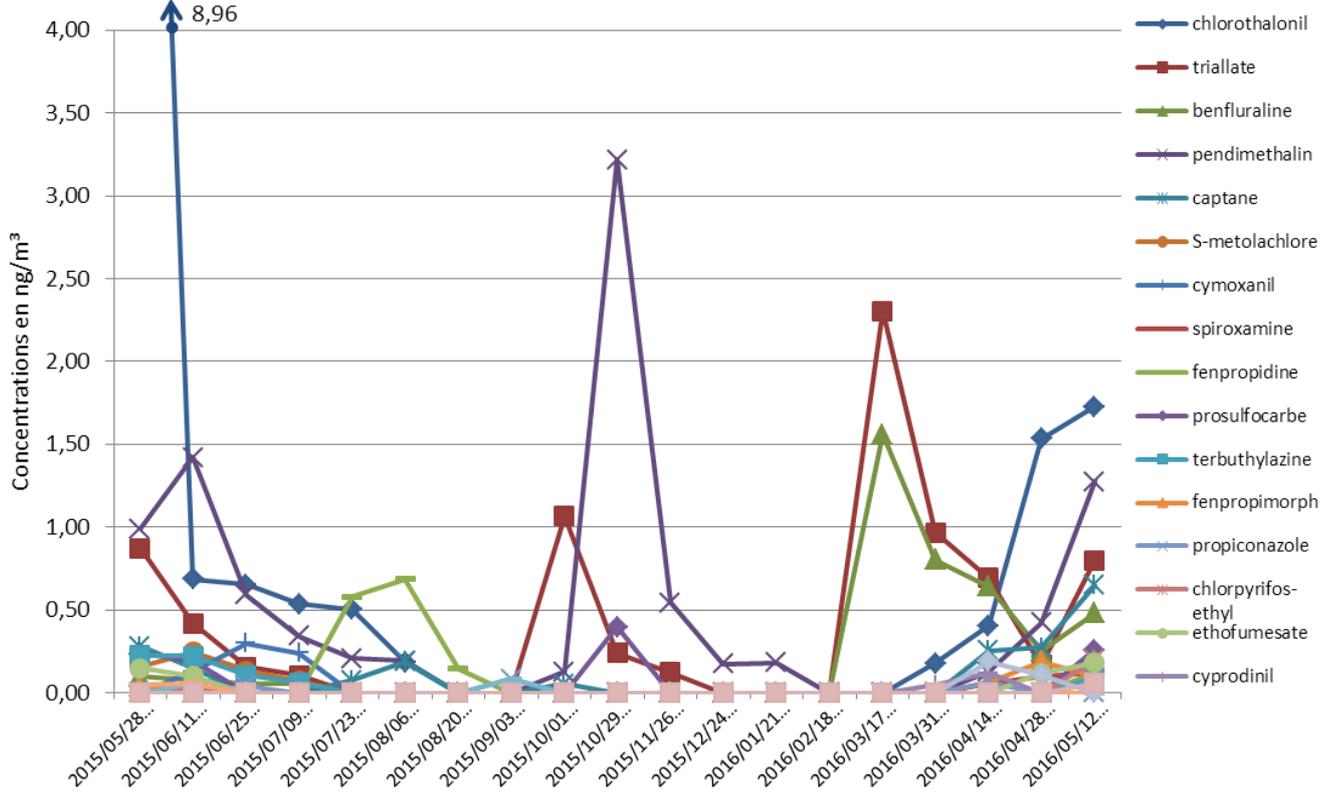
### Gembloux



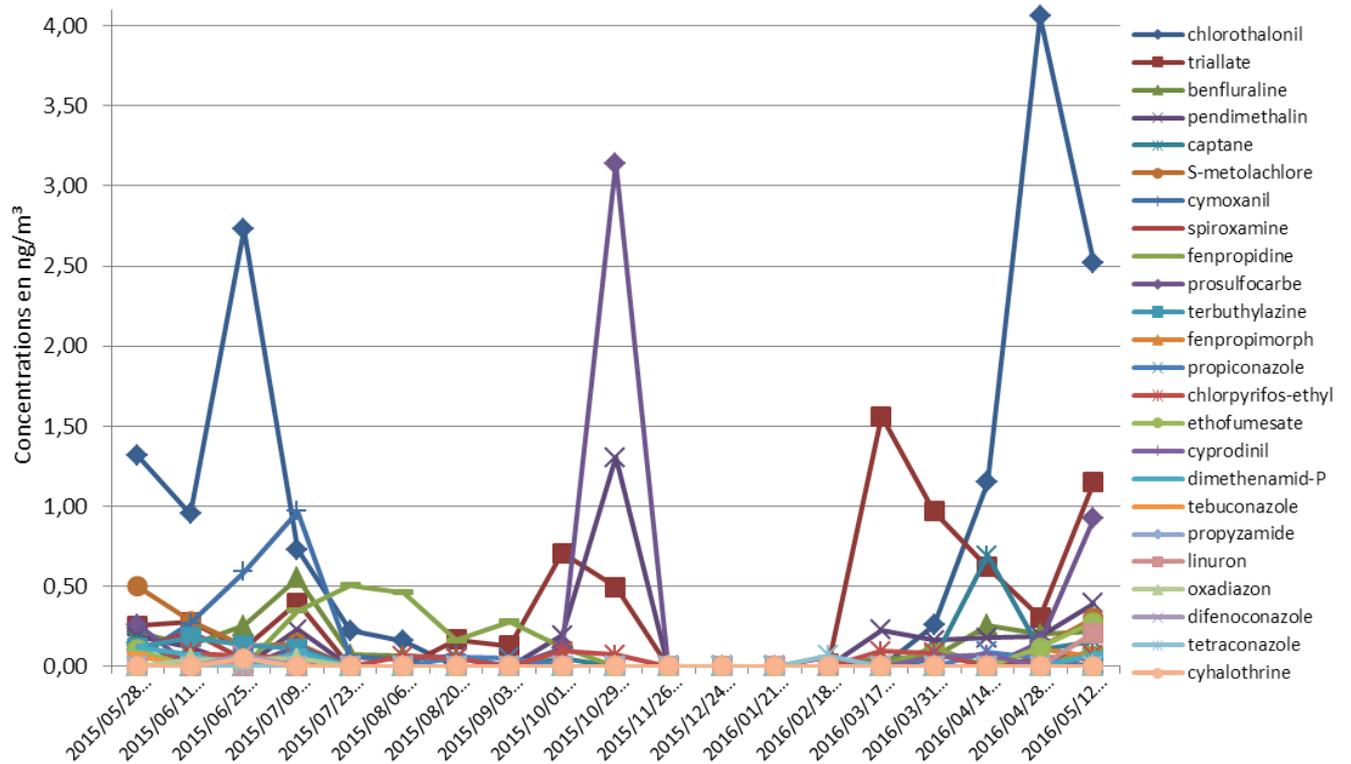
### Louvain-La-Neuve



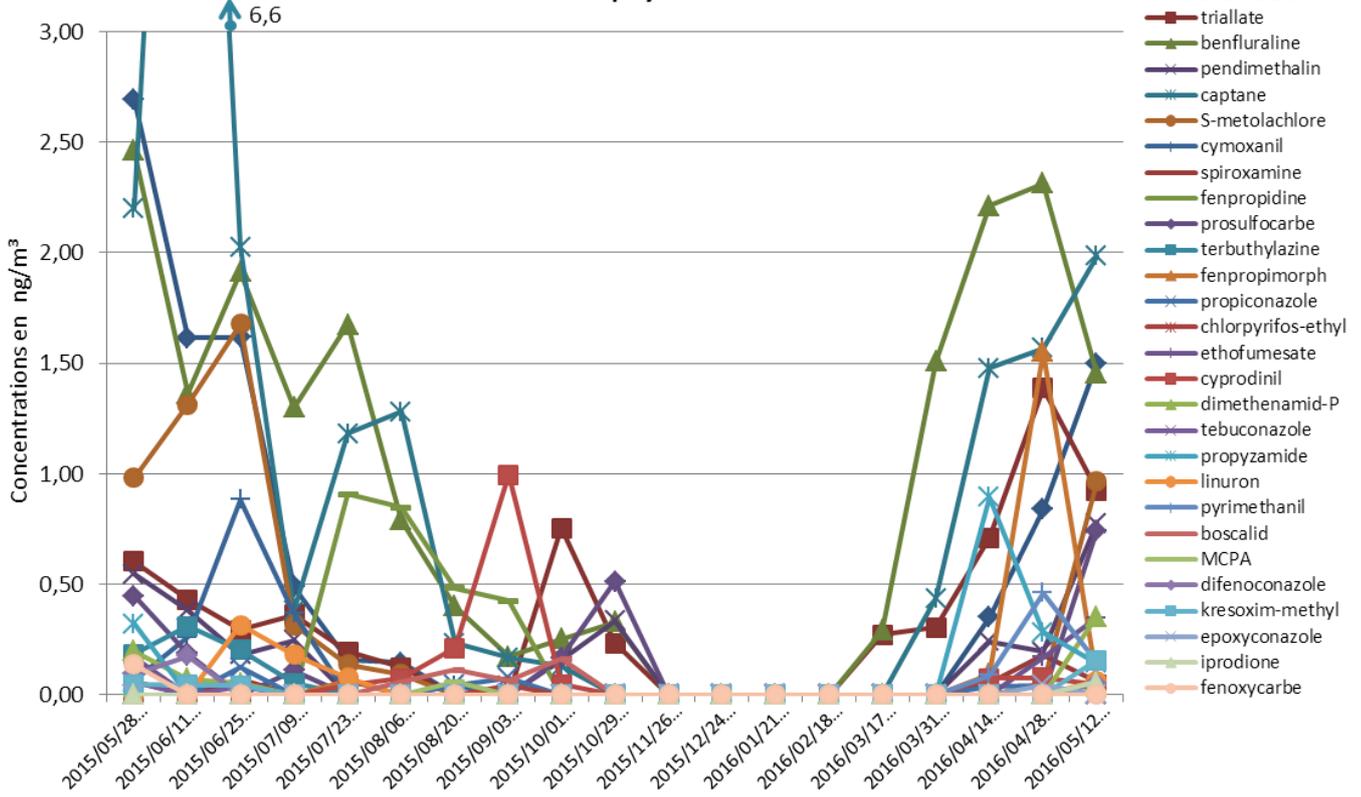
### Tinlot



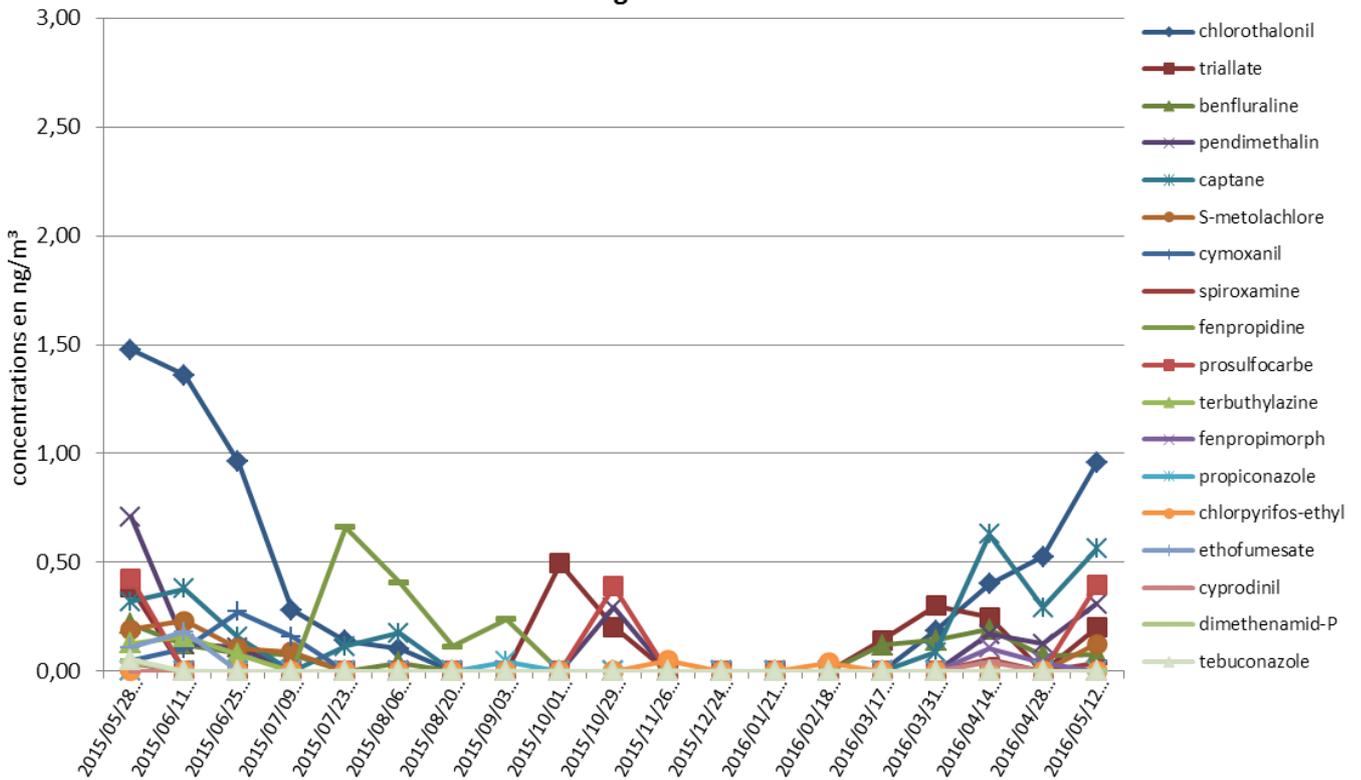
### Dour



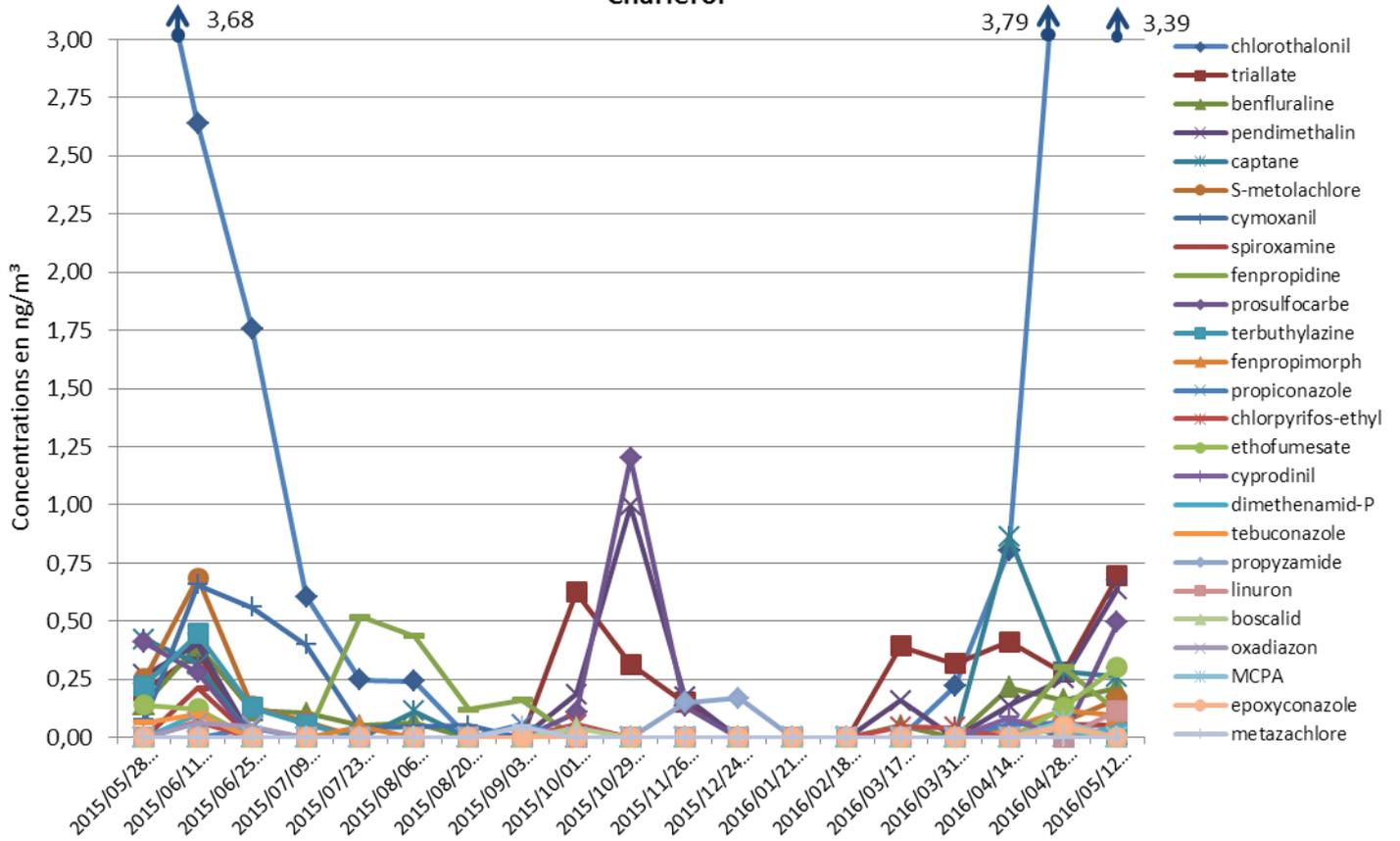
### Oupeye



### Liège



## Charleroi

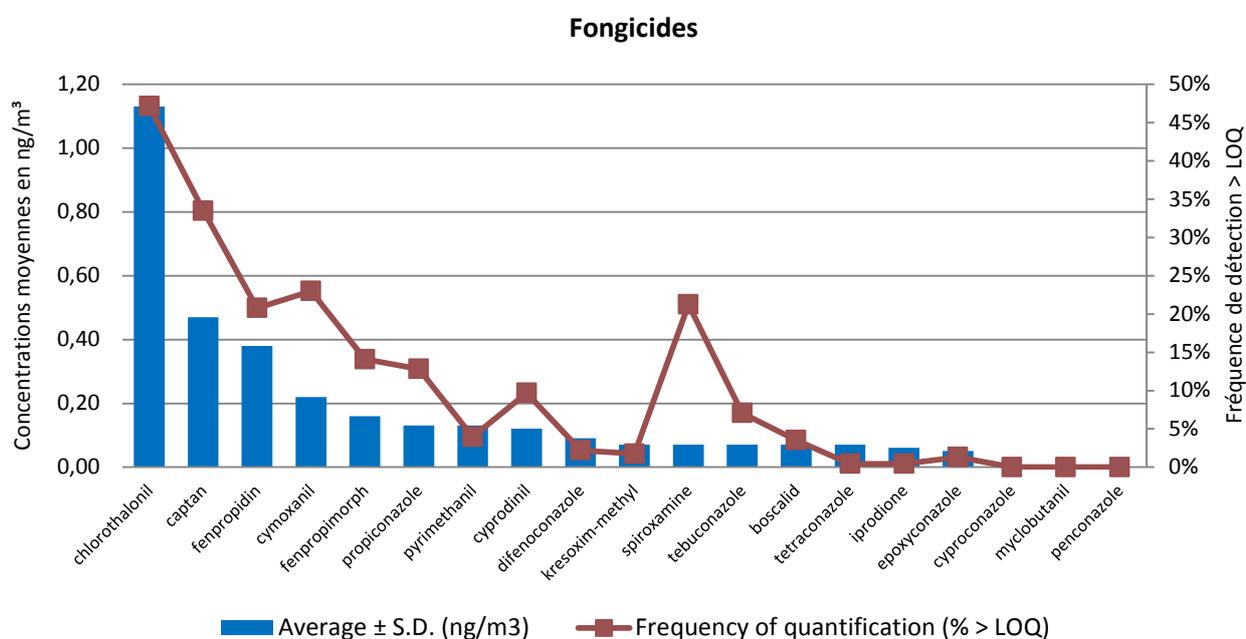


## 4.2. Zoom sur les 10 substances actives les plus retrouvées dans l'air

Pour chacune des substances discutées, un graphe illustre les concentrations moyennes observées en fonction des campagnes et un tableau résume les données trouvées dans la littérature. Une analyse pour les substances moins fréquemment retrouvées se trouve en annexe 8 de ce document.

### 4.2.1. Les fongicides les plus retrouvés : chlorothalonil, captane, cymoxanil, spiroxamine et fenpropidine

Les deux fongicides phtalimides analysés, **le chlorothalonil et le captane, présentent les plus grandes fréquences de détection** (détection dans 59.5 et 51.1 % des échantillons collectés entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016) et la moyenne des concentrations mesurées les plus élevées. Viennent ensuite le fenpropidine et le cymoxanil. En région wallonne, les fongicides les plus utilisés en quantités au niveau de notre sélection sont par ordre décroissant : le chlorothalonil, le fenpropimorphe, le cymoxanil, l'époxyconazole, le captane, le tébuconazole, la spiroxamine et le fenpropidine (voir tableau 6).



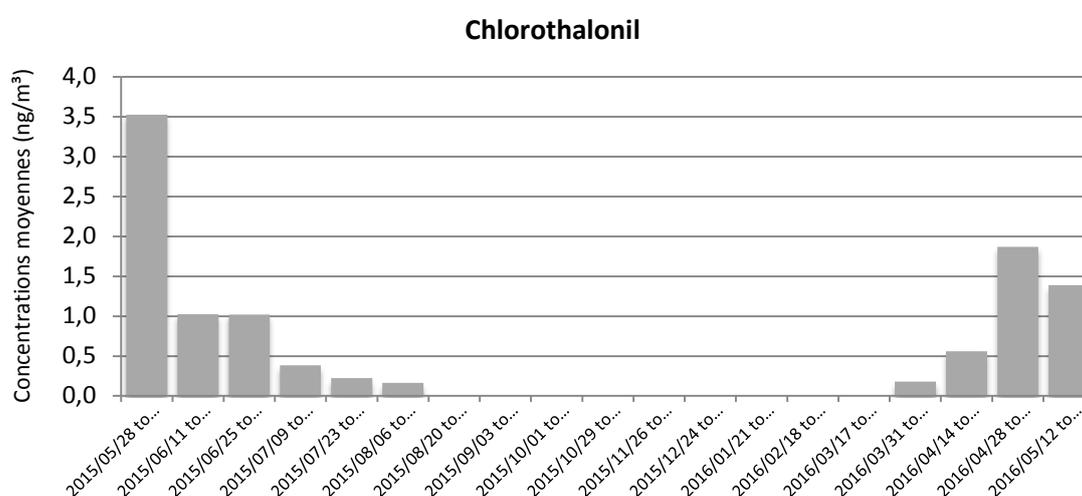
**Figure 15 :** Moyenne des concentrations mesurées (ng/m<sup>3</sup>) des fongicides sur l'ensemble des campagnes de mesure entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016.

### Chlorothalonil

Les teneurs les plus élevées en fongicides ( $4,1 \pm 3,72 \text{ ng/m}^3$ ) ont été observées entre le 28 mai et le 11 juin 2015 (figure 11 et 12b). Ces teneurs élevées étaient principalement attribuables au chlorothalonil. Après ce pic, les concentrations ont diminué (cf. histogramme ci-dessous). Du 20 août au 17 septembre 2015, le fongicide était encore détecté dans quelques stations, mais à des concentrations inférieures à sa LOQ (LOQ= 0,1 ng/m<sup>3</sup>). D'octobre 2015 à mars 2016, le chlorothalonil n'a été détecté que dans un seul échantillon. **La concentration maximale de chlorothalonil (12,36 ng/m<sup>3</sup>) a été mesurée à Gembloux entre le 28 mai et le 11 juin 2015. Sur l'ensemble de la campagne, la moyenne des concentrations mesurées était de  $1,13 \pm 1,76 \text{ ng/m}^3$ . Le chlorothalonil est une substance classée cancérigène probable pour l'homme.**

Le chlorothalonil est un fongicide à large spectre. En Belgique, il est homologué pour des usages professionnels sur les céréales, les betteraves, les pommes de terre et les légumes (tableau 7). Le chlorothalonil est le fongicide le plus utilisé parmi les 46 analysés dans cette étude (54 tonnes en 2015 dont 41 tonnes dans la super zone agricole « Culture » (source DAEA, annexe 5)). Le chlorothalonil a été retrouvé<sup>7</sup> à la station d'échantillonnage du Mont-Rigi située au milieu du parc naturel des Hautes-Fagnes. La détection du chlorothalonil d'avril à septembre peut s'expliquer par ses utilisations mais aussi par sa persistance dans l'air ambiant. Sa demi-vie est estimée à 4,7 ans (Agritox), ce qui suggère que le fongicide pourrait être détecté longtemps après son application via notamment, une remise en suspension liée à l'érosion des sols par le vent. Ceci pourrait expliquer sa détection (<LOQ) sur le site de Liège entre le 18 février et le 3 mars 2016.

Moyennes des concentrations mesurées de chlorothalonil par campagne d'échantillonnage et pour tous les sites d'échantillonnage :



Nos résultats sont en accord avec les concentrations mesurées dans certaines études menées en Amérique du Nord et en France (tableau ci-dessous).

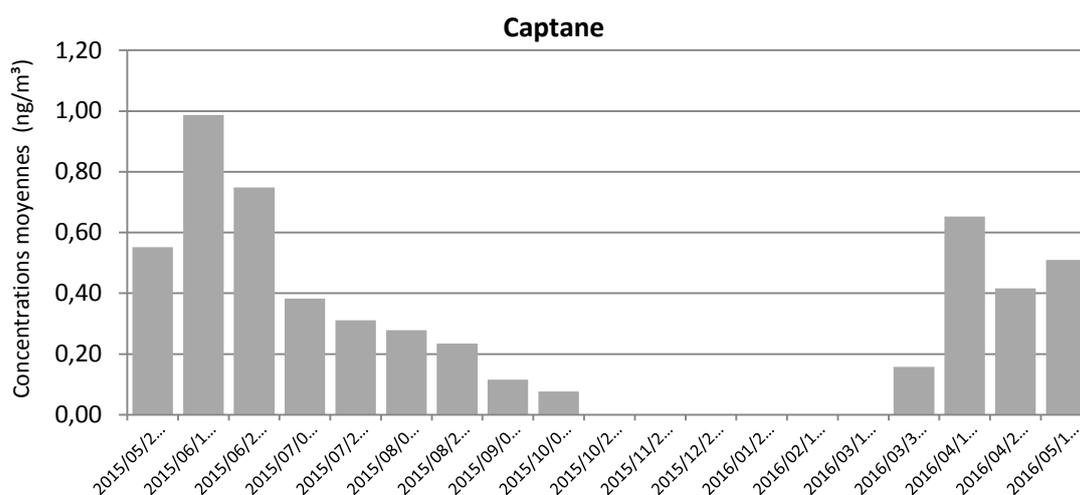
Pays - région	Concentrations (ng/m³)	Remarques	Références
France - région Centre	0,11 à 107,9	/	Coscollà et al., 2010
France - Alsace	0,06 à 0,55	éch. 48h	Schummer et al., 2010a
Valence - Espagne	0,04	éch. 24h , conc.max, sur PM10	Coscollà et al., 2011, Hart et al., 2012, López et al., 2017
	0,04 à 0,27	phase particulaire, dans 4 éch. sur 10	Schummer et al. (2010b)
	0,05 à 0,32	phase gazeuse, dans 6 éch. sur 10	
France - région Francilienne	10	conc. moyenne, printemps	AIRPARIF, mai 2016
Canada	636	éch. 48h, champs proche, pdt	White et al., 2006
	75	éch. 15 et 355 minutes, 100m du champ (pdt)	Garron et al., 2012
	11,9	moyenne, hebdomadaire	Yao et al., 2006
Québec	1,23	moyenne échantillons mensuels	Aulagnier et al., 2008
Ontario	130	concentration maximale	Kurt-Karakus et al. 2011
Californie	238	concentration journalière maximale mesuré	Wofford et al., 2014

<sup>7</sup> Le chlorothalonil a été détecté au Mont-Rigi lors de 11 campagnes d'échantillonnage et quantifié à 7 reprises avec des concentrations allant de 0,13 à 1,12 ng/m³.

## Captane

**Le captane**, deuxième fongicide phtalimide étudié, également détecté à haute fréquence dans nos échantillons (51.1%), est le pesticide présentant **les deuxièmes plus hautes concentrations mesurées avec 6,60 ng/m<sup>3</sup> à Oupeye**. Sur l'ensemble de la campagne, **la moyenne des concentrations mesurées était de 0,47 ± 0,86 ng/m<sup>3</sup>**. Utilisé sur les vergers, le captane est utilisé en plus faibles quantités (les quantités moyennes de captane utilisées par les agriculteurs wallons en 2015 étaient de 11 379 kg et de 19 062 kg en 2016 (voir annexe 5). Par conséquent, les utilisations étaient élevées mais limitées aux zones de vergers. Cela explique probablement les plus fortes concentrations détectées à Oupeye, station agricole caractérisée par une forte proportion de vergers, dont les concentrations moyennes étaient trois fois plus élevées que dans d'autres sites d'échantillonnage (voir section 4.2.). Bien que ses utilisations soient limitées, le captane, moyennement volatil a été détecté dans les 12 localités y compris au Mont Rigi (Waimes). **Le captane est une substance classée cancérogène probable pour l'homme.**

Concentrations moyennes de captane par campagne d'échantillonnage et pour tous les sites d'échantillonnage :



Nos résultats pour le captane sont en accord avec des études françaises et canadiennes (tableau ci-dessous). Mais des concentrations plus élevées mesurées en France pourraient être liées aux utilisations du captane dans les vignobles qui sont nombreux dans les régions surveillées.

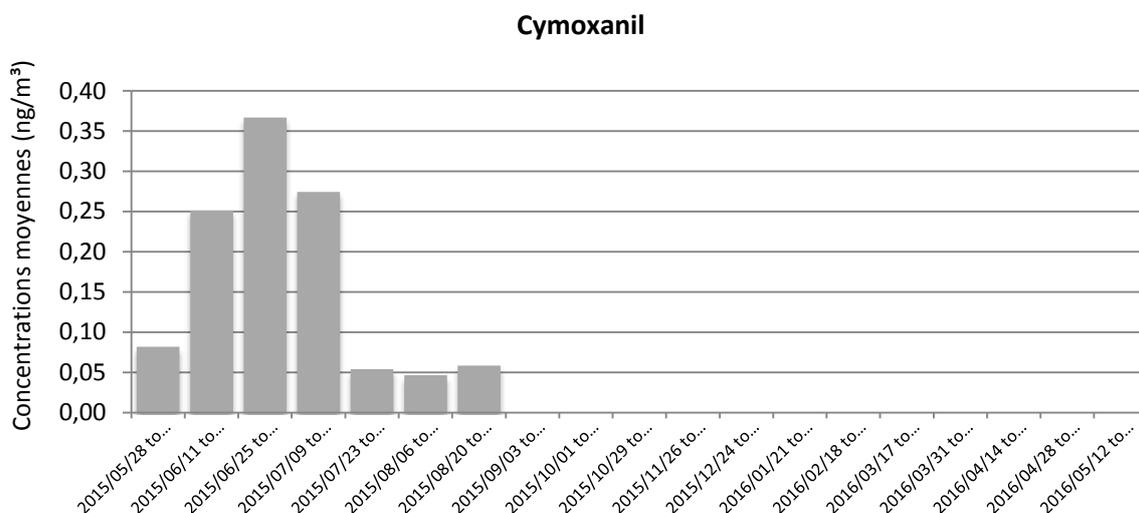
Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - Alsace	0,86 à 2,6	Strasbourg et station rurale (maïs, céréales)	Scheyer et al., 2007
France - Strasbourg	4,12 à 25,19	éch.48h, mesuré dans 8 échantillons sur 10	Schummer et al., 2010a
France - région Centre	1,19 et 67,65	échantillons hebdomadaires	Coscollà et al. 2010
Québec	5,07	concentration max, détecté dans 100% des échantillons hebdomadaires et mensuels	Aulagnier et al., 2008
Colombie-Britannique	4,86	concentration maximale	Bailey et Belzer, 2007

## Cymoxanil

Certains fongicides sont spécifiques à un type de culture, leurs périodes d'application sont donc liées aux spécificités de cette culture. C'est le cas du **cymoxanil**, uniquement employé sur les cultures de pommes de terre en Wallonie. Le **cymoxanil est 4<sup>e</sup> au niveau des quantités utilisées pour notre sélection de SA**. Il a été détecté dans 1/3 des échantillons. La moyenne des concentrations mesurées était de  $0,22 \pm 0,21$  ng/m<sup>3</sup> (tableau 5). La concentration la plus élevée a été constatée à Dour avec  $0,97$  ng/m<sup>3</sup> en juillet 2015. Le cymoxanil a été **détecté entre le 28 mai et le 3 septembre 2015**, sa plus haute concentration moyenne (pour l'ensemble des sites) de  $0,37 \pm 0,24$  ng/m<sup>3</sup> ayant été mesurée entre le 25 juin et le 9 juillet 2015. En effet, les cultures de pommes de terre nécessitent des traitements anti-fongiques durant la période de croissance de juin à septembre.

Les quantités de cymoxanil utilisées sont de 14.829 kg en 2015 contre 35.161 kg en 2016 (données DAEA, annexe 5). Hors, **en 2016**, dans notre étude, le cymoxanil a été détecté (<LOQ) dans **seulement 2 échantillons**. Il est probable que nos prélèvements s'étant terminés fin mai, les traitements en pommes de terre n'avaient pas encore débuté. .

Le cymoxanil n'a pas de toxicité chronique répertoriée. Très volatil, il a été mesuré deux fois au Mont Rigi. Concentrations moyennes de cymoxanil par campagne d'échantillonnage et pour tous les sites d'échantillonnage :



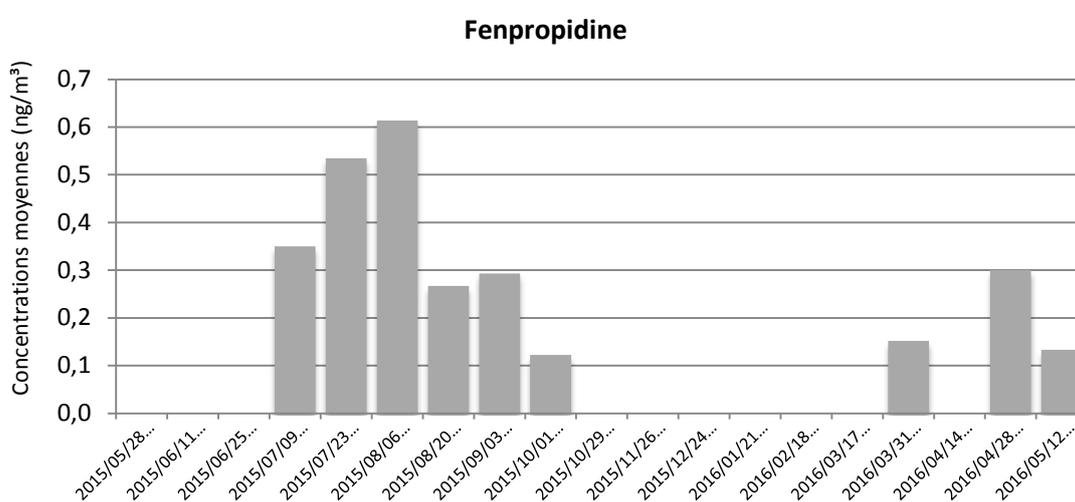
Concentrations dans l'air, données de la littérature :

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - Bretagne	40,25	conc. max	AirBreizh, 2007
France - Alsace	1,07 et 16,33	mesuré dans tous les échantillons urbains, en été	Sauret et al., 2008
France - région Centre	6,92	conc. max	Lig'air, 2013
	0,1 - 0,3	conc. max zone urbaine – zone rurale	Lig'air, 2016
France - Poitou Charentes	< LOQ	éch. hebdomadaires, zone rurale	ATMO-Poitou-Charentes, 2017

## Fenpropidine

9<sup>e</sup> au niveau des quantités utilisées (6577 kg en 2015-2016) mais très volatil, le fenpropidine est le 3<sup>e</sup> fongicide le plus fréquemment détecté dans l'air ambiant en Wallonie avec une **fréquence de détection de 43,4%** (tableau 5). Ce fongicide a été principalement mesuré en Wallonie à des concentrations supérieures à sa LOQ entre **le 23 juillet et le 17 septembre 2015**. La concentration moyenne pour toute la campagne est de **0,38 ± 0,31 ng/m<sup>3</sup>** et la concentration la plus élevée (1,80 ng/m<sup>3</sup>) a été mesurée à Gembloux en août 2015. Ces résultats sont en accord avec les utilisations de cette SA en Wallonie. Le fenpropidine est utilisé entre juillet et août sur les cultures de betteraves sucrières. Entre fin avril et début mai, la détection du fenpropidine pourrait être attribuée à son utilisation sur le blé. Le fenpropidine, a été mesuré 2 fois au Mont Rigi. **Il est classé cancérogène possible pour l'homme. Sa toxicité aiguë est élevée.**

Concentrations moyennes de fenpropidine par campagne d'échantillonnage et pour tous les sites d'échantillonnage :



Nos résultats concordent avec ceux obtenus en France :

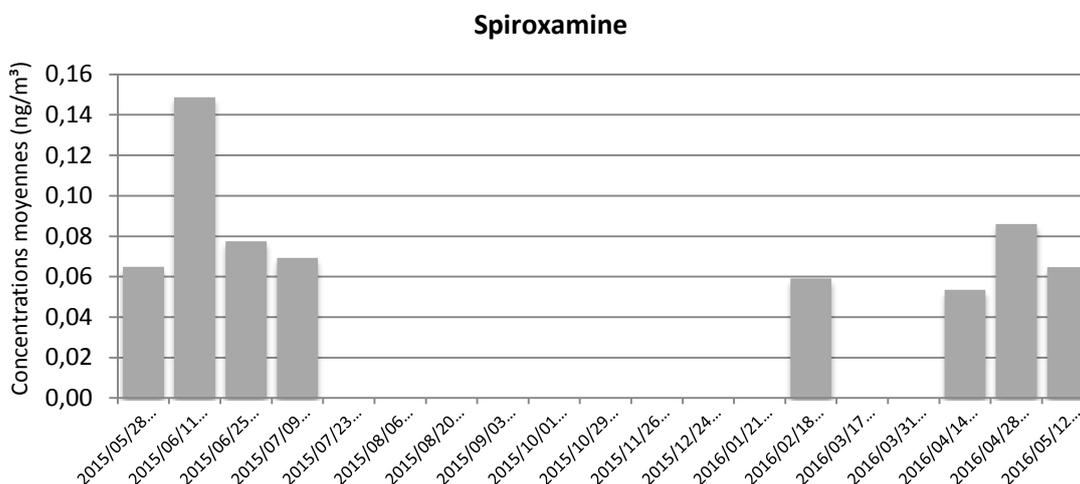
Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - région Centre	3.54 0.51 ± 0.64	concentration maximale et moyenne mesurée au printemps et été, 2006 à 2008 détecté dans 30% des éch.	Coscollà et al., 2010
France - région Francilienne	> 1	station agricole	AirParif, 2016

## Spiroxamine

La spiroxamine (7<sup>e</sup> fongicide au niveau quantitatif) est un fongicide très volatil de la famille des morpholines qui sont principalement utilisées sur les cultures de céréales. Cette SA a été **détectée dans 35,4% des échantillons** et retrouvée au moins 1 fois dans toutes les localités au printemps. À Waimes, la spiroxamine a été mesurée 4 fois au printemps. **La moyenne des concentrations mesurées est de 0,07 ± 0,04 ng/m<sup>3</sup>** (tableau 4) et la concentration la plus élevée de spiroxamine (0,22 ng/m<sup>3</sup>) a été observée à Dour. En 2015, 6.817 kg de spiroxamine ont été utilisés contre 3.687 kg en 2016. Aucune toxicité à long terme ne lui est associée.

Nos résultats sont en accord avec les propriétés physicochimiques de ce fongicide qui présente une forte volatilité (voir données supplémentaires, annexe 2) et donc un bon potentiel de transport à moyennes distances sur le territoire wallon.

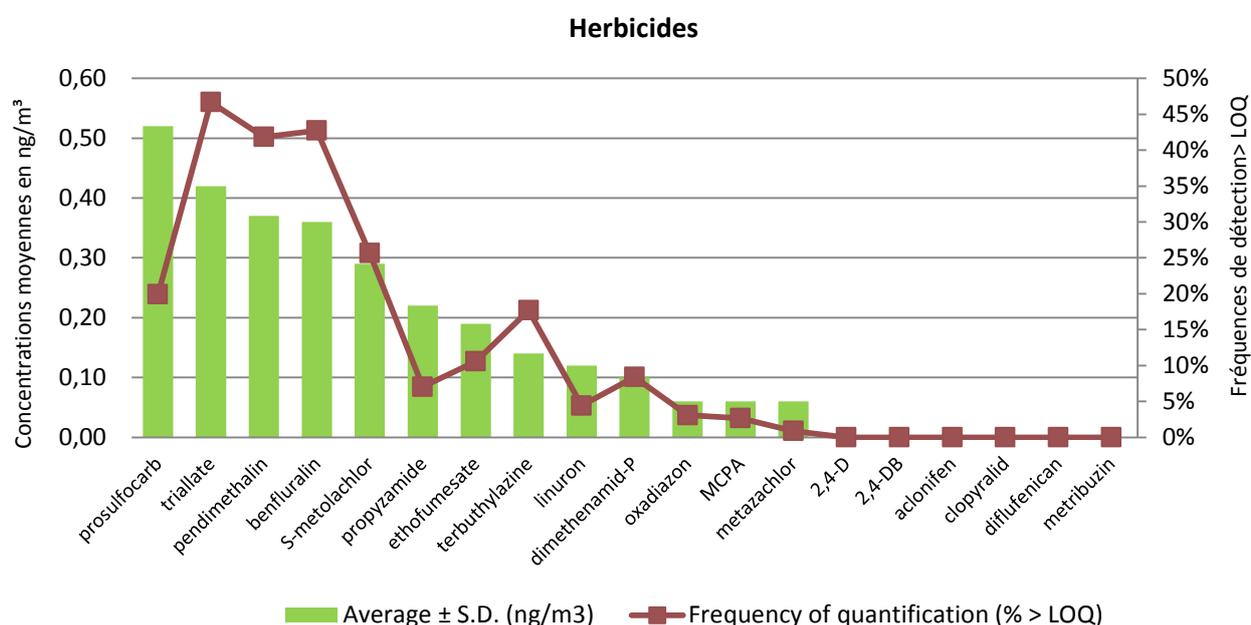
Concentrations moyennes de spiroxamine par campagne d'échantillonnage et pour tous les sites d'échantillonnage :



Concentrations dans l'air, données de la littérature:

Pays/région	Concentrations (ng/m³)	Remarques	Références
France - région Centre et Bretagne	>1 Après 2013 : < 0,5	conc. régulièrement supérieure à	Coscollà et al., 2010, 2014, 2009 - Lig'air, 2015
France - Poitou-Charentes	0,13	conc. moyenne, éch. hebdomadaires 2016 – zone rurale	ATMO-Poitou-Charentes, 2017

#### 4.2.2. Les herbicides les plus retrouvés : prosulfocarbe, triallate, pendimethaline, benfluraline et S-métolachlore



**Figure 16** : Moyennes des concentrations mesurées (ng/m<sup>3</sup>) des herbicides sur l'ensemble des campagnes de mesure de mai 2015 à mai 2016.

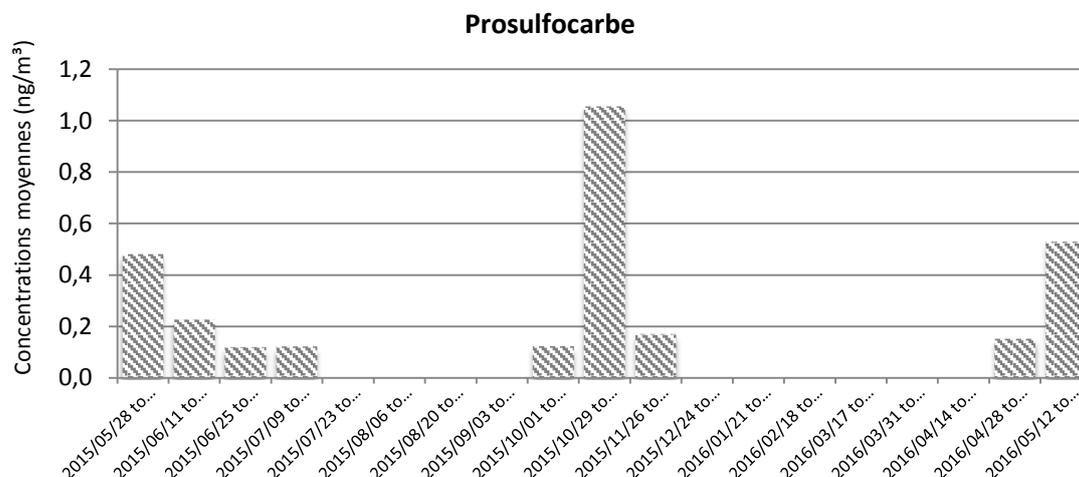
La moyenne des concentrations dans l'air pour les herbicides est la plus importante (>0,2 ng/m<sup>3</sup>) pour le prosulfocarbe, le triallate, la pendimethaline, le benfluraline, le S-metolochlor et le propyzamide.

#### Prosulfocarbe

**La moyenne des concentrations mesurées de prosulfocarbe (0,52 ± 0,63 ng/m<sup>3</sup>) était la plus élevée pour les herbicides avec une teneur maximale de 3,14 ng/m<sup>3</sup> mesurée à Dour.** Le prosulfocarbe a été mesuré en continu et partout dans l'air ambiant wallon au printemps et en automne, avec **des concentrations moyennes maximales constatées entre le 29 octobre et le 12 novembre 2015.** Ces résultats concordent avec des études françaises qui ont détecté des concentrations élevées en automne correspondant aux utilisations du prosulfocarbe pour le désherbage des cultures céréalières (ATMO-Poitou-Charente, 2017; Lig'Air, 2017). En Wallonie, le prosulfocarbe est également appliqué sur les légumes de plein air, en pépinières et en pré-levée sur les cultures de pommes de terre, ce qui pourrait être responsable du plus petit pic observé à la fin du printemps.

Bien qu'il soit utilisé à des quantités près de 6 fois supérieures (cf. annexe 5) à **celles du triallate, le prosulfocarbe a été détecté moins fréquemment que le triallate** (tableau 4). Les concentrations mesurées aux stations de référence (Waimes et Habay) sont également moins importantes que pour le triallate. Les données de volatilité et de demi-vie répertoriées ne permettent pas d'expliquer ces scores plus faibles. Le prosulfocarbe ne possède pas de toxicité chronique répertoriée.

Concentrations moyennes de prosulfocarbe par campagne d'échantillonnage et pour tous les sites d'échantillonnage :



Nos résultats sont en accord avec les études françaises :

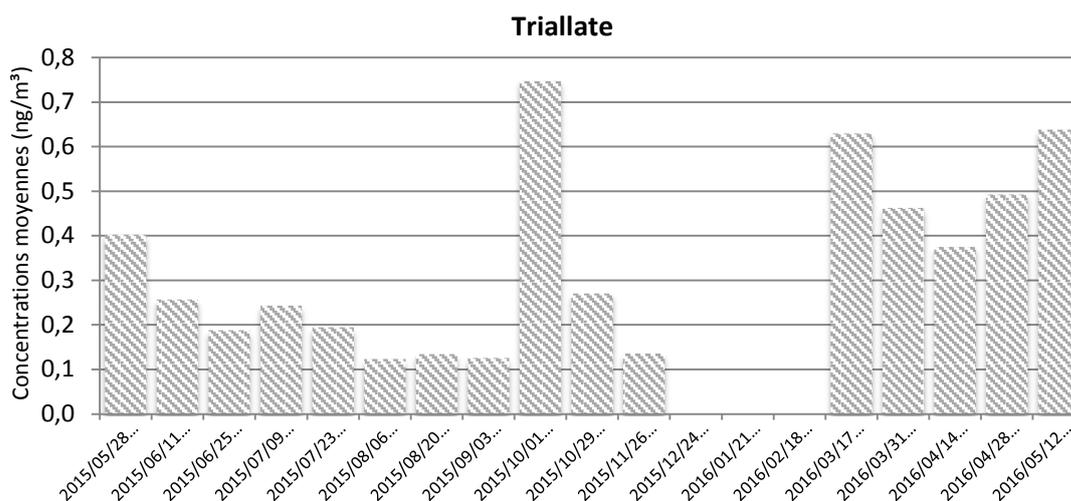
Pays/région	Concentrations (ng/m³)	Remarques	Références
France - région Centre	>50	échantillons hebdomadaires	Lig'air, 2017, 2016
France - Poitou-Charentes	0,67 /1.92	concentrations moyennes, échantillons hebdomadaires - zone urbaine/zone rurale	ATMO-Poitou-Charentes, 2017

### Triallate

**Le triallate est le pesticide qui a été le plus fréquemment détecté** durant l'année d'étude avec 89,0% des échantillons présentant des niveaux détectables. Et il est aussi **le deuxième le plus souvent quantifié** après le chlorothalonil, avec 46,7% des échantillons avec des concentrations supérieures à 0,1 ng/m³ (tableau 4). **La concentration la plus élevée de cet herbicide (2,3 ng/m³) a été mesurée à la station de Tinlot** entre le 17 et le 31 mars 2016. En Wallonie, le triallate est homologué uniquement à des fins professionnelles sur les betteraves, l'orge, épinards de plein air et arbustes ornementaux.

Même si la **quantité moyenne de triallate utilisée** par les agriculteurs est **proportionnellement plus faible** (5573 kg en 2015 et 5792 kg en 2016) par rapport à d'autres herbicides sa **forte volatilité** pourrait expliquer sa fréquence élevée de détection même dans les stations de référence comme à Waimes. **Le triallate est un cancérigène possible pour l'homme selon l'US EPA.**

Concentrations moyennes de triallate par campagne d'échantillonnage et pour tous les sites d'échantillonnage :



Concentrations dans l'air du triallate, données de la littérature:

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - région Centre	/	étudié entre 2011 et 2014 – jamais détecté	Lig'air, 2012, 2015
France - Poitou-Charentes	11.3	conc. max., échantillons hebdomadaires- zones urbaines et rurales	ATMO-Poitou-Charentes, 2017
Canada	15.3	conc. max mesurée au printemps dans les prairies. détection dans 97% des éch.	Yao et al., 2006
	13	zones agricoles intensives	Yao et al., 2008
Canada - Manitoba	0,05 à 0,46	détecté dans 100% des éch. hebdomadaires de mai à août	Messing et al., 2013
USA - Iowa	8	conc. max mesurée	Peck et Hornbuckle, 2005

## Pendimethaline

Herbicide à base de dinitroaniline, **le pendimethaline**, a été fréquemment **mesuré (dans 41,9% des échantillons)** à des concentrations similaires de la benfluraline avec des **teneurs moyennes de 0,37 ± 0,43 ng/m<sup>3</sup>**. Comme pour le prosulfocarbe, la moyenne de concentrations mesurées les plus élevées de **pendimethaline** (0,87 ± 0,84 ng/m<sup>3</sup>) ont été observées entre le 29 octobre et le 12 novembre 2016. Cet herbicide a été un des seuls **détectés lors de chaque campagne d'échantillonnage** (concentrations inférieures à sa LOQ entre le 18 février et le 3 mars 2016).

Herbicide à large spectre, il est homologué pour un usage amateur et professionnel sur le froment, l'orge, l'épeautre, le seigle, les fruitiers, les légumes de plein air, le maïs, la pomme de terre et les arbustes ornementaux. Cependant, les concentrations les plus élevées mesurées en octobre suggèrent que les utilisations en tant qu'herbicide de pré-levée sont prédominantes. En 2015, 18 399 kg ont été utilisés en moyenne en Wallonie par les agriculteurs, contre **19.806 kg en 2016**. Il est le 6<sup>e</sup> en termes de quantité utilisée dans notre sélection de SA. **Le pendimethaline est classé cancérigène possible selon US EPA.**

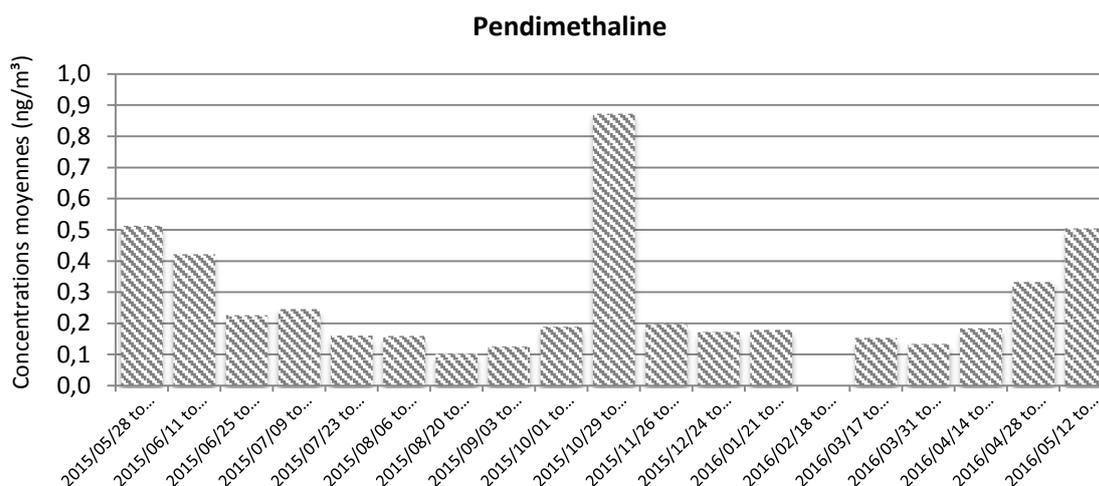
Nos résultats sont en accord avec d'autres études européennes et américaines (tableau ci-dessous). Depuis 2006, la pendimethaline est le pesticide le plus fréquemment détecté dans la région du Centre, en France, avec des fréquences de détection allant de 19% en 2011 à 85% en 2007 (Lig'air, 2016). Nos résultats,

associés à une demi-vie estimée de 12h selon Coscollà et al., 2010 et de 4,2h selon INERIS, 2005, suggèrent que le pendimethaline a été utilisée presque toute l'année en Wallonie.

Concentrations dans l'air, données de la littérature:

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - région Centre	0,07 à 117,33	défecté dans 66% des 262 échantillons hebdomadaires entre 2006 et 2008	Coscollà et al., 2010
	14 et 3,7	conc. max mesurées en octobre en 2015 et 2016	Lig'air, 2017, 2016
France - Poitou-Charentes	0,17 / 0,48	conc. moy., éch. Hebdo. - zone urbaine/zone rurale	ATMO-Poitou-Charentes, 2017
France - Alsace	0,32 à 7,83	gamme de conc. mesurée au printemps 2007	Schummer et al., 2010a
Canada - Ontario	0,11	défecté dans 100% des échantillons de 48h	
		conc. médiane - fréquence de détection de 55 %	Kurt-Kurakus et al., 2011
USA - Mississippi	2,00 et 2,58	conc. moy. mesurées dans 62 et 57% des échantillons d'air de 1995 et de 2007	Majewski et al., 2014

Moyennes des concentrations mesurées de pendimethaline par campagne d'échantillonnage et pour tous les sites d'échantillonnage :



### Benfluraline

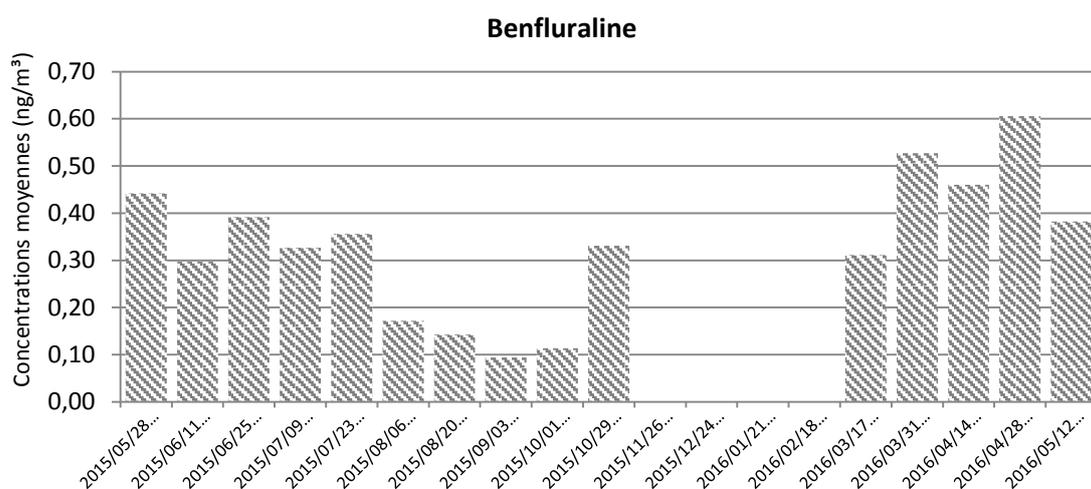
La **benfluraline** est le **deuxième herbicide le plus fréquemment mesuré** avec des concentrations dépassant sa LOQ dans 42,7% des échantillons (tableau 4). La moyenne des concentrations mesurées de cet herbicide dinitroaniline était de  $0,36 \pm 0,54$  ng/m<sup>3</sup> et la **concentration maximale était de 2,46 ng/m<sup>3</sup>**. La benfluraline n'est homologuée qu'à des fins professionnelles sur les légumes et aucun usage sur les cultures majeures (telles que le blé, la betterave, la pomme de terre, le maïs, les prairies et les vergers) n'a été déclaré en Wallonie depuis 2011 (source DAEA). La **quantité moyenne de benfluraline utilisée par les agriculteurs en Wallonie en 2015 s'élève à 8 776 kg et de 8.800 kg en 2016**. Par conséquent, nos résultats suggèrent une utilisation élevée sur les légumes en 2015 et 2016, en particulier sur le site fruitier d'Oupeye, où les concentrations moyennes étaient de  $1,23 \pm 0,81$  ng/m<sup>3</sup>. La volatilité de la benfluraline est élevée. La benfluraline ne possède pas d'effet de toxicité chronique répertorié.

Les concentrations observées sont plus élevées en Wallonie qu'en Espagne et aux États-Unis.

Concentrations dans l'air, données de la littérature:

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
Espagne	0.15	conc. max. - détecté en phase particulière dans 6% des éch. en régions rurales et agricoles	Borrás et al., 2011
USA	0.1	conc. max – détection en phase gazeuse plus élevée dans les éch. hebdo urbains	Foreman et al., 2000

Concentrations moyennes de benfluraline par campagne d'échantillonnage et pour tous les sites d'échantillonnage :



### S-metolachlore

Bien que le metolachlore soit interdit depuis 2003, son énantiomère **le S-metolachlore est utilisé en grande quantité** en Wallonie (**18 207kg en 2015**). Cet herbicide chloroacétanilide a été **détecté dans 38,9% des échantillons**. La moyenne des **concentrations mesurées s'élève à 0,29 ± 0,37 ng/m<sup>3</sup>** (tableau 4). La **concentration la plus élevée de 1,68 ng/m<sup>3</sup> a été mesurée à Oupeye** entre le 25 juin et le 9 juillet 2015. Le **S-metolachlore** n'a jamais été détecté entre le 1er octobre 2015 et le 14 avril 2016. Les concentrations les plus élevées mesurées sur l'ensemble des stations d'échantillonnage étaient de 0,51 ± 0,49 ng/m<sup>3</sup> **entre le 28 mai et le 11 juin 2015. Le S-metolachlore est classé cancérogène possible par l'US EPA.**

Le S-metolachlore est très volatil mais comme sa demi-vie dans l'atmosphère est comprise entre 2 et 5 heures (Agritox), les concentrations dans l'air ambiant mesurées dans nos échantillons peuvent être attribuées aux utilisations locales sur les cultures de maïs, les légumes de plein air et les betteraves.

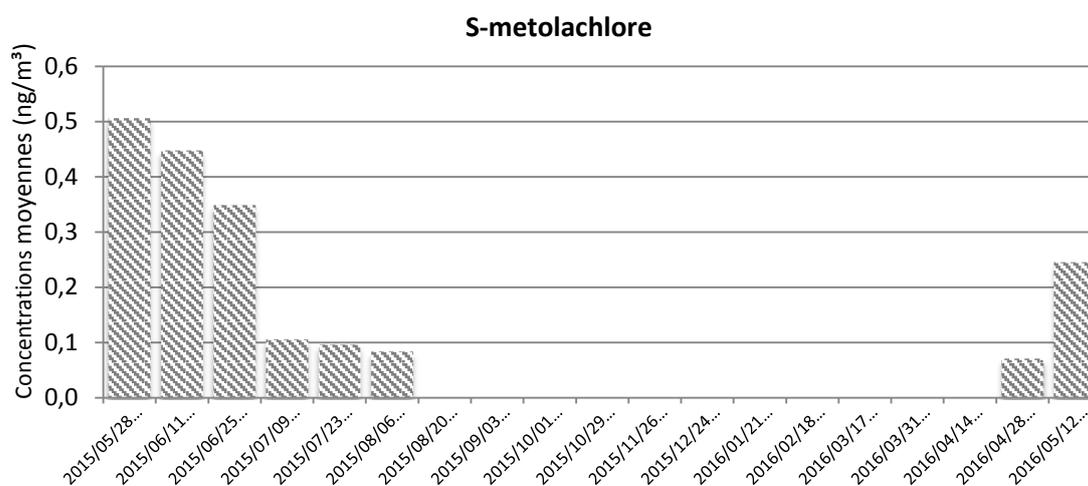
Nos résultats en termes de **fréquence de mesure** sont en accord avec les études françaises. Entre 2006 et 2016, le S-metolachlore est parmi les pesticides les plus fréquemment détectés avec des fréquences de détection allant de 20% en 2012 à 52% en 2010 dans la Région Centre (Lig'air, 2016, 2017). Par contre, le S-metolachlore a été mesuré à des concentrations plus élevées au Canada et aux États-Unis (dans ces études, tous les énantiomères de metolachlore ont été analysés, ce qui pourrait expliquer des concentrations plus élevées mesurées).

Résultats pour le S-metolachlore dans la littérature:

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - région Centre	2.49	conc. max. en 2007	Coscollà et al., 2010
France - Poitou-Charentes	2.76 / 0.69	conc. max. éch. hebdomadaires zone rurale / zone urbaine	ATMO-Poitou-Charentes, 2017
France - Alsace	0.45	conc. max. éch. 48h	Schummer et al., 2010a
République Tchèque	0.33	conc. max. – fréquence de détection de 73.1% éch. hebdomadaires	Degrendele et al., 2016
Canada - Ontario	2.1	conc. max. – fréquence de détection 63 %	Kurt-Karakus et al., 2011
Canada	23.6	conc. max	Yao et al., 2008
USA - Mississippi	2.11	conc. max – fréquence de détection 50% dans éch. hebdomadaires	Majewski et al., 2014
USA - Iowa	27.5	conc. max. en zone agricole	Peck et Hornbuckle, 2005

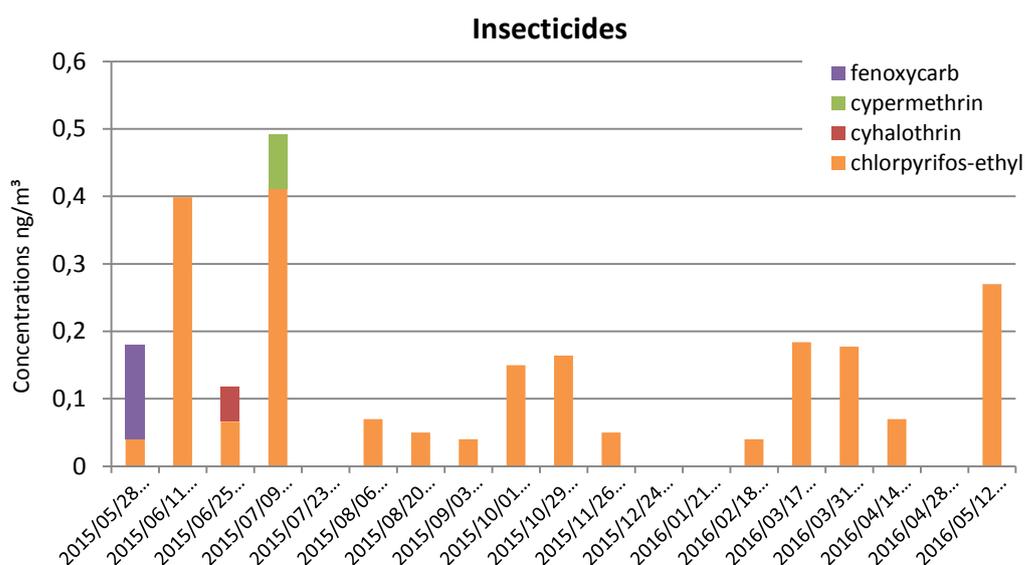
Nos **périodes de détection** pour cet herbicide concordent avec les résultats obtenus en République tchèque, où le S-metolachlore n'a été détecté dans l'air ambiant qu'en avril et mai 2010 et lié à l'activité agricole régionale (Degrendele et al., 2016). En France, le S-metolachlore a été principalement détecté entre avril et juin, ce qui correspond à la période de lutte contre les mauvaises herbes dans les cultures de maïs (ATMO-Poitou-Charentes, 2017; Coscollà et al., 2010 ; Lig'air, 2017 ; Scheyer et al. , 2007).

Concentrations moyennes de S-metolachlore par campagne d'échantillonnage et pour tous les sites d'échantillonnage :



### 4.3. Zoom sur les insecticides

Les insecticides sont moins présents dans l'air relativement aux herbicides et aux fongicides. Sept insecticides sur neuf ont été détectés mais seulement quatre d'entre eux (chlorpyrifos-éthyle, cyhalothrine, cyperméthrine et fénoxycarbe) ont pu être mesurés dans au moins un échantillon. Au cours de l'année, les insecticides sont absents de quatre campagnes d'échantillonnage (figure 17). En 2015, seules trois campagnes d'échantillonnage ont permis la mesure de plus d'un insecticide. **Les concentrations d'insecticides les plus élevées ont été mesurées en juillet 2015 et en mai 2016.**



**Figure 17** : Concentrations totales pour les insecticides mesurés par campagne d'échantillonnage et pour tous les sites d'échantillonnage.

#### Chlorpyrifos-éthyle

Le chlorpyrifos-éthyle a été détecté dans 30,8% des échantillons, mais à des concentrations supérieures à la limite de **quantification dans seulement 12,3% des échantillons** (tableau 4). Cet insecticide organophosphoré à large spectre est le plus vendu et le plus utilisé au monde. Il est homologué pour des usages professionnels et non professionnels sur les cultures, les jardins et l'intérieur des maisons (Estello et al., 2015 ; Pozo et al., 2016). **La concentration la plus élevée de chlorpyrifos-éthyle (0,26 ng/m³) a été mesurée dans le site agricole de Gembloux début juillet 2015.** Les concentrations moyennes de chlorpyrifos-éthyle étaient de  $0,08 \pm 0,05$  ng/m³ (tableau 4). Dans nos échantillons, les concentrations moyennes les plus élevées ont été enregistrées en mai et en juillet, suggérant des utilisations plus élevées en été qu'en automne.

La **fréquence de détection** de cet insecticide dans notre étude est dans **le même ordre ou plus faible que dans d'autres études européennes** (voir tableau ci-après). En effet, le chlorpyrifos-éthyl a été détecté dans 29% des échantillons dans l'air parisien (Airparif, 2016), 84,6% des échantillons hebdomadaires d'air ambiant en République tchèque (Degrendele et al., 2016) et dans 100% des échantillons de 24h dans la région de Valence, Espagne (Coscollà et al., 2011). Cependant, dans ces deux dernières études, les LOQ étaient respectivement de 0,22 et de 1,32 pg/m³. Par conséquent, la LOQ plus élevée de notre étude (0.04ng/m³) empêcherait une détection plus fréquente.

Comme plusieurs autres organophosphorés, le chlorpyrifos-éthyl est transformé en son dérivé d'oxon dans l'atmosphère (Armstrong et al., 2013 ; LeNoir et al., 199 ; Primbs et al., 2008). Plusieurs études ont mesuré des teneurs en chlorpyrifos-éthyl oxon plus élevées que le chlorpyrifos-éthyl, même à haute altitude (LeNoir et al., 1999 ; Primbs et al., 2008). De plus, les concentrations en chlorpyrifos-éthyle seraient sous-estimées de 5 à 30% si les dérivés d'oxon ne sont pas mesurés dans les échantillons prélevés sur résine XAD-2 (Armstrong et al., 2013). Par conséquent, notre faible fréquence de quantification pourrait être due à la fois, à des limites de quantification élevées ainsi qu'à une dégradation rapide en dérivés d'oxon qui n'ont pas été mesurés ici.

**La moyenne des concentrations mesurées** dans notre étude (entre 0,04 et 0,26 ng/m<sup>3</sup>) est **en accord avec d'autres études menées dans les régions agricoles et urbaines en Europe et en Amérique du Nord** bien que des teneurs plus fortes aient également été constatées.

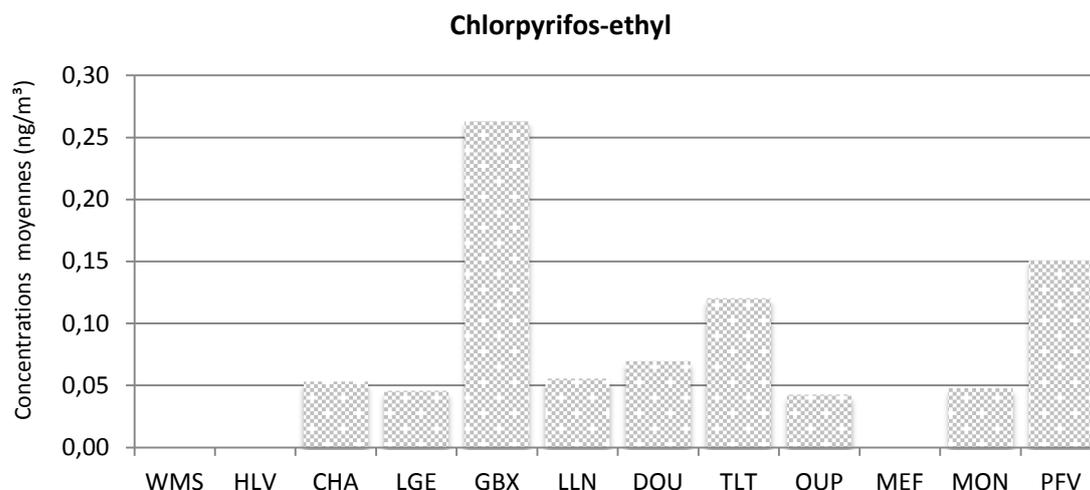
Résultats pour le chlorpyrifos-éthyle dans la littérature:

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - région Centre	1.1	conc. max. sur 2 ans (fin octobre 2016) - mesuré en avril et en octobre sur sites urbains et ruraux en 2015	Lig'air, 2016, Lig'air, 2017
France - région francilienne	0.11 à 97.77	gamme conc. entre 2006 et 2008	Coscolla et al., 2010
	0.15 à 0.45 / 0.05	gamme conc. région urbaine (déteecté à 29%)/ rurale (déteecté à 8%) – 2 pics de mai à juillet et en septembre	AirParif, 2016
France - Poitou-Charentes	1.56	conc. max. éch. hebdomadaires zone rurale / zone urbaine – conc. les plus hautes entre juin et novembre	ATMO-Poitou-Charentes, 2017
Espagne - Valence	0.001 à 2.66	gamme de conc.	Borrás et al., 2011, Coscollà et al., 2011, Hart et al., 2012, López et al. 2017
République Tchèque	0.16	conc. max. éch. hebdomadaires, détection à 84.6% - 2 pics au printemps et automne	Degrendele et al., 2016
Italie - Toscane	0.01 / 0.2	conc. max. en hiver / printemps-été	Estellano et al., 2015
Canada	170	conc. max. éch. hebdomadaires	Yao et al., 2008
USA -Mississippi	2.8	conc. max – fréquence de détection 95% dans éch. hebdomadaires de mi-juin à mi-septembre	Majewski et al., 2014
USA - Iowa	2.9	conc. max.	Peck et Hornbuckle, 2005

Le chlorpyrifos-éthyle est le seul insecticide à avoir été détecté au cours de plus d'une campagne d'échantillonnage, mais les concentrations étaient inférieures à sa LOQ lors de trois périodes. À l'instar d'autres études, cet insecticide est **détecté presque tout au long de l'année** mais avec deux pics de concentrations couramment constatés au printemps et à l'automne. Comme le chlorpyrifos-éthyl posséderait une demi-vie dans l'air ambiant relativement courte (< 1 jour selon Muir et al. 2004 et 1,4h selon INERIS, 2005) nos résultats suggèrent que cet insecticide à large spectre est utilisé tout au long de l'année.

L'insecticide a pu être mesuré au moins une fois dans toutes les stations exceptées les stations de références (2 détections au printemps à Habay, aucune détection à Waimes) et la station « élevage » de Marche-en-Famenne (1 détection en automne).

Concentrations moyennes de chlorpyrifos-éthyle par station pour toutes les campagnes d'échantillonnage :



Cinq autres insecticides, dont deux carbamates (**pirimicarbe** et **fénoxycarbe**) et trois pyréthroïdes (**cyhalothrine**, **cyperméthrine** et **deltaméthrine**) ont également été détectés dans l'air ambiant au cours de l'année, mais à de très basses fréquences et à de faibles concentrations :

Le pirimicarbe est parmi les insecticides suivis dans cette étude celui qui a été utilisé en plus grande quantité en 2015-2016 par les professionnels avec une quantité moyenne de 1943 kg (tableau 2). Il n'a pourtant jamais été mesuré au-delà de sa LOQ. Sa volatilité est élevée et son temps de demi-vie dans l'atmosphère serait inférieur à 1 heure (Agritox).

Le pirimicarbe a été détecté dans quelques échantillons en France, en Espagne et au Canada, mais à des concentrations généralement inférieures à notre LOQ (soit 0,1 ng/m<sup>3</sup>) (Aulagnier et al., 2008 ; Coscollà et al., 2013a ; Lig'air, 2012), ce qui pourrait expliquer nos résultats.

Le fénoxycarbe n'a été détecté que dans un seul échantillon à Oupeye (voir section 4.5.). La quantité moyenne utilisée par les agriculteurs en Wallonie sur la campagne 2015-2016 ne s'élève qu'à 30 kg.

La cyperméthrine, 11<sup>e</sup> insecticide utilisé en termes de quantité (720 kg en 2015-2016) et la cyhalothrine (584 kg), ont été détectées à une concentration supérieure à leur LOQ dans un seul échantillon en juillet 2015, à Marche-en-Famenne et à Dour, respectivement. La deltaméthrine (125 kg) n'a jamais été détectée à des concentrations mesurables (tableau 5).

Nos résultats concordent avec ceux d'autres études qui ont rarement détecté des pyréthroïdes dans l'air ambiant (AirParif, 2007 ; Aulagnier et al., 2008 ; Lig'air, 2012 ; Majewski et al., 2014 ; Raeppl et al., 2014).

Deux insecticides organophosphorés, le **diméthoate (moyenne de 112 kg en 2015-2016)** et l'**éthoprophos (0 kg en 2015-2016)**, n'ont jamais été détectés. La non-détection du diméthoate dans nos échantillons pourrait s'expliquer par la faible quantité utilisée en Wallonie mais aussi par son oxydation atmosphérique en ométhoate (López et al. 2016).

## 4.4. Transport longue distance du chlorothalonil, captane et triallate : les données de la littérature

### Le chlorothalonil

Le chlorothalonil était le pesticide le plus fréquemment quantifié dans cette étude puisqu'il a été mesuré dans toutes les stations d'échantillonnage (figure 18) d'avril à août. C'est également le pesticide le plus utilisé de notre sélection (>54 tonnes en 2015, données DAEA).

À la station de référence de Waimes, il a été mesuré dans les échantillons de 7 campagnes. Tel que discuté précédemment, ce fongicide hautement utilisé possède des propriétés physico-chimiques qui permettent son transport à grande distance (Garron et al., 2012 ; Gouin et al., 2008 ; Hayward et al., 2010a ; White et al., 2006 ; Yao et al., 2006).

Les résultats obtenus à Waimes sont en accord avec d'autres études ayant rapporté des concentrations de chlorothalonil dans des zones reculées. En Ontario, au Canada, le chlorothalonil a été mesuré dans des régions forestières éloignées, mais à des concentrations qui n'ont jamais dépassé 0,015 ng/m<sup>3</sup> (Gouin et al., 2008). Le chlorothalonil a également été détecté dans l'air ambiant dans les montagnes canadiennes, à des concentrations allant de 0,003 à 0,032 ng/m<sup>3</sup> (Daly et al., 2007). De faibles concentrations qui peuvent s'expliquer par une localisation de ces stations bien plus éloignée des zones agricoles que dans le cas de Waimes.

Dans la Sierra Nevada, le chlorothalonil a été détecté à 1,60 ng/m<sup>3</sup> à 1920 m d'altitude, alors que les concentrations étaient de 1,93 et 1,31 ng/m<sup>3</sup> respectivement à 200 et 553 m, suggérant un transport efficace depuis la vallée centrale où est pratiquée une agriculture intensive (LeNoir et al., 1999).

Dans la région agricole du Canada, le chlorothalonil présentait une forte relation avec l'origine des masses d'air, avec une concentration d'un ordre de grandeur plus élevé dans l'air provenant des champs de pommes de terre et de tabac (Hayward et al., 2010). Ces observations ont mis en évidence que le transport éolien est un facteur important pour le transport atmosphérique de ce fongicide volatil et persistant (Hayward et al., 2010 ; Schummer et al., 2010a ; White et al., 2006). L'influence du vent et des usages a également pu être observé ici puisque les concentrations de chlorothalonil étaient plus élevées dans les stations agricoles que dans les autres stations, sauf dans la station urbaine de Charleroi, comme indiqué précédemment.

La forte relation entre les utilisations et les concentrations dans l'air ambiant, même pour les pesticides soumis au transport atmosphérique à longue distance, pourrait également être mise en évidence par les résultats obtenus pour l'autre fongicide phtalimide, le captane.

### Triallate

À l'instar du chlorothalonil, le triallate a également été détecté sur tous les sites d'échantillonnage (figure 18).

Au Canada, en 2013, le triallate a été mesuré dans deux zones agricoles ainsi que dans une station d'échantillonnage située dans un parc national éloigné de 50km de toute culture (Yao et al., 2006). La concentration la plus élevée (à savoir 15,3 ng/m<sup>3</sup>) a été mesurée dans la zone agricole intensive, alors que sur le site reculé, la concentration maximale mesurée tombait à 0,16 ng/m<sup>3</sup>. Lors de cette étude, l'herbicide a été mesuré à 3 hauteurs différentes. Les concentrations moyennes observées à 1 m du sol étaient de 2,88 ng/m<sup>3</sup> et de 1,55 ng/m<sup>3</sup> à 30 m de haut. Ces résultats mettent en évidence que le triallate est mesuré à des

concentrations plus élevées à proximité de ses sites d'application, mais que sa pression de vapeur élevée permet une volatilisation et le transport à longue distance (Messing et al., 2013; Yao et al., 2006). Et ce, même si sa courte demi-vie atmosphérique (Primbs et al., 2008) peut contribuer à une diminution rapide des concentrations loin de ses sites d'application.

Nos résultats sont en accord avec cette observation. Les fréquences de quantification étaient les plus faibles dans les sites de référence de Waimes et d'Habay avec respectivement 21,1 et 31,6% d'échantillons (avec des concentrations supérieures à sa LOQ (soit 0,1ng/m<sup>3</sup>)) et les plus élevées dans stations agricoles avec 68,4% dans les deux stations d'Oupeye et de Dour. Les concentrations moyennes étaient également plus élevées dans les zones agricoles que dans les sites non agricoles, à l'exception de Gembloux (figure 18, tableau 9).

### **Captane**

La situation du captane est différente. Le captane n'est pas un pesticide à large spectre utilisé sur de grandes cultures comme le chlorothalonil et le triallate. L'usage du captane est plutôt limité aux fruitiers et éventuellement aux plantes ornementales. Le captane a été utilisé en grandes quantités en Wallonie entre 2015 et 2016 et il a été mesuré dans toutes les localités. Toutefois son usage semble se concentrer localement comme à Oupeye, localité caractérisée par une forte proportion de vergers, où il est le plus présent dans l'air.

Le captane a été mesuré à Oupeye au cours de 13 périodes d'échantillonnage différentes (68,4% des échantillons), du 28 mai au 25 octobre 2015 et du 31 mars au 26 mai 2016. Ces résultats sont en accord avec les utilisations du captane pendant toute la période de croissance en tant que fongicide préventif contre plusieurs maladies (Aulagnier et al., 2008). Fait intéressant, le captane a toujours été détecté à Oupeye à des concentrations supérieures à sa LOQ. En revanche, les fréquences de détection variaient de 36,8% à Waimes, Habay, Marche, Mons et Profondeville à 66,7% à LLN, mais les concentrations n'étaient pas toujours quantifiables. Les concentrations moyennes étaient également beaucoup plus faibles dans toutes les autres stations (figure 18).

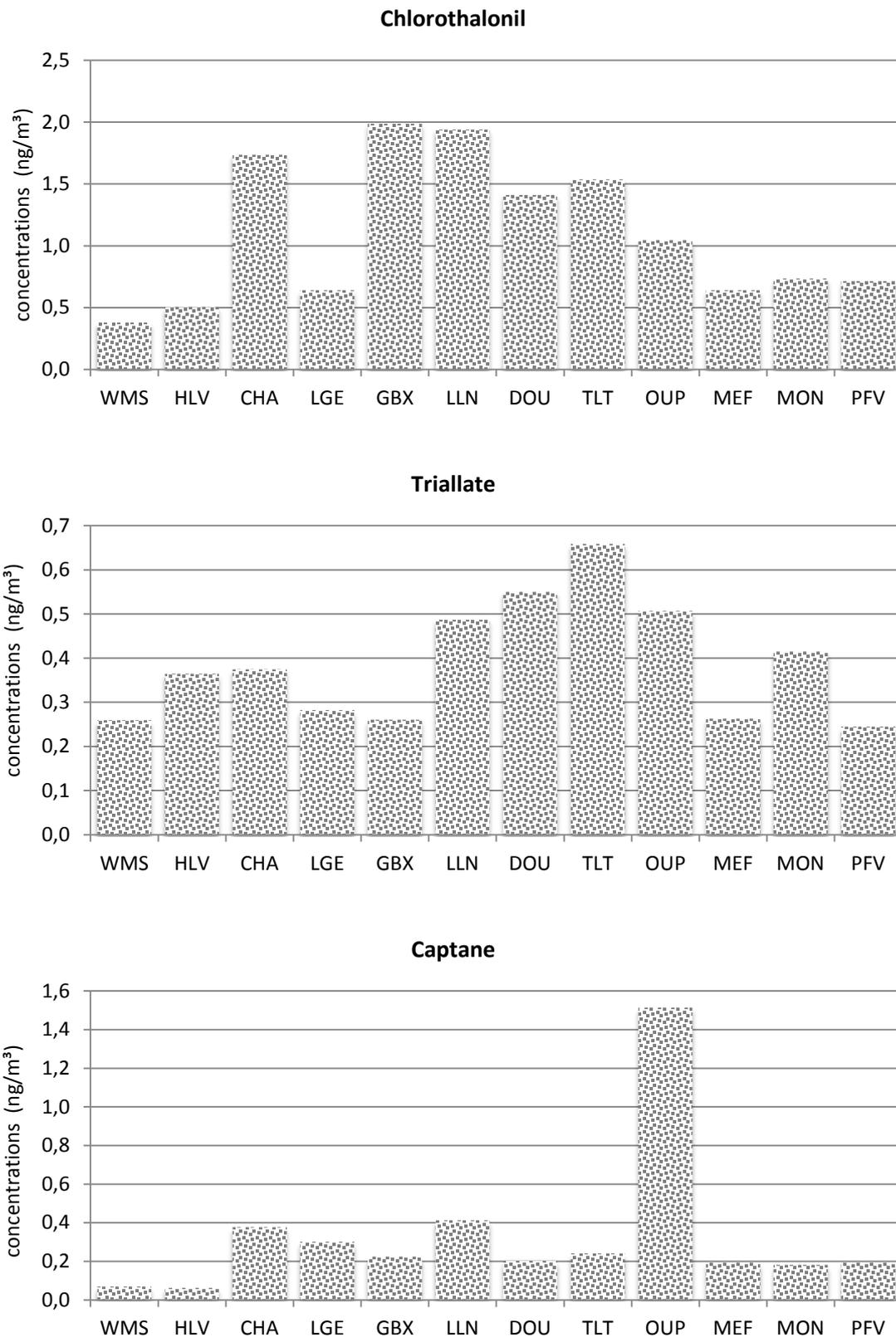
De même, entre 2006 et 2008, le captane a été mesuré uniquement sur un site rural entouré de pommeraies à des concentrations variant de 1,19 à 67,65 ng/m<sup>3</sup> dans des échantillons hebdomadaires dans la région Centre, France (Coscollà et al., 2010).

Ces résultats suggèrent que le captane est mesuré à des concentrations élevées près de ses sites d'application et que, même si sa volatilité permet un transport à longue distance, les concentrations diminuent rapidement avec la distance.

En Alsace, le captane a été mesuré en milieu rural et en milieu urbain à des concentrations variant de 0,86 à 2,6 ng/m<sup>3</sup>, même si ce fongicide n'était pas très utilisé (Scheyer et al., 2007). Dans la même région, une autre étude menée dans la ville de Strasbourg a signalé la molécule dans 8 échantillons d'air sur 10 avec des concentrations variant de 4,12 à 25,19 ng/m<sup>3</sup> (Schummer et al., 2010a). Les fortes concentrations mesurées sur le site urbain de Strasbourg pourraient s'expliquer par l'usage du captane sur les vignobles abondants en Alsace. Dans la zone agricole, le captane avait été mesuré en phase gazeuse (en concordance avec sa pression de vapeur) et l'échantillonneur positionné au milieu de la zone agricole. Alors que sur le site urbain, le fongicide avait été détecté uniquement en phase particulaire (Scheyer et al., 2008). Ces résultats

suggèrent que le captane passerait de la phase gazeuse sur le site exposé vers une phase particulaire dans le site non exposé.

Au Canada, le captane a été détecté dans 100% des échantillons hebdomadaires et mensuels au Québec avec une concentration maximale de 5,07 ng/m<sup>3</sup> (Aulagnier et al., 2008), alors que la concentration maximale mesurée en Colombie-Britannique était de 4,86 ng/m<sup>3</sup> (Bailey et Belzer, 2007). Dans les deux régions canadiennes, le captane était principalement associé aux particules, ce qui laisse croire que les sites d'application n'étaient pas à proximité directe des échantillonneurs. Cela est confirmé par les faibles concentrations mesurées en Colombie-Britannique par rapport aux concentrations mesurées en France, même si le captane était l'un des fongicides les plus utilisés en Colombie-Britannique, mais peu utilisé en Alsace (Bailey et Belzer, 2007 ; Scheyer et al., 2008).



**Figure 18 :** Moyenne des concentrations mesurées de chlorothalonil, de triallate et de captane par station pour l'ensemble des 19 campagnes d'échantillonnage.

#### 4.5. Zoom sur l'oxadiazon et le fénoxycarbe détectés au niveau local uniquement

L'**oxadiazon** est le seul herbicide détecté dans l'air ambiant en Wallonie à n'avoir jamais été mesuré dans les stations agricoles de Louvain-La-Neuve, Gembloux et Tinlot. Sur le site agricole d'Oupeye, l'herbicide a été détecté dans un seul échantillon à une concentration inférieure à sa LOQ.

L'oxadiazon a été mesuré à Charleroi, Dour et à Profondeville. À Profondeville, il a été détecté dans tous les échantillons entre le 28 mai et le 20 août 2015 et c'est dans cette commune que les concentrations les plus élevées (0,07 ng/m<sup>3</sup>) ont été mesurées. Ces résultats suggèrent que l'oxadiazon n'est détecté localement que selon ses utilisations.

En Wallonie, l'herbicide n'est pas utilisé par les agriculteurs, mais il est homologué pour le désherbage professionnel et non professionnel dans les espaces verts (jardins, parcs, espaces publics ou les terrains de golf). Ceci est en accord avec la typologie de Profondeville, qui se caractérise par des résidences avec de grands parcs et jardins et un terrain de golf situé à moins de 2 km. Les fréquences de détection et de quantification étaient similaires dans la station urbaine de Charleroi mais les concentrations légèrement plus faibles qu'à Profondeville, laissent suggérer des utilisations urbaines potentielles par les services publics et les particuliers. Sur le deuxième site urbain, à Liège, l'oxadiazon n'a jamais été détecté.

En France, l'herbicide a été mesuré à basse fréquence et à faible concentration en Région Centre et Poitou-Charentes (ATMO-Poitou-Charentes, 2017; Lig'air, 2017), alors que la concentration la plus élevée mesurée en Alsace était de 85,8 ng/m<sup>3</sup> (Raeppl et al., 2014). Des concentrations plus élevées mesurées en Alsace pourraient s'expliquer par des utilisations agricoles telles que l'oxadiazon car il peut être utilisé sur des vignobles (Coscollà et al., 2010).

Parmi les quatre insecticides mesurés en Wallonie, le **fénoxycarbe** n'a été détecté que dans un seul échantillon à Oupeye au cours d'une seule période d'échantillonnage à une concentration de 0,14 ng/m<sup>3</sup>. Ce résultat est en accord avec les usages et la volatilité de ce pesticide. En effet, le fénoxycarbe est un insecticide utilisé uniquement sur les vergers (Coscollà et al., 2010) et les quantités moyennes utilisées par les agriculteurs en Wallonie entre 2015 et 2016 sont inférieures à 100 kg (tableau 2). En Alsace, le fénoxycarbe était fréquemment détecté à des concentrations plus élevées (Schummer et al., 2010a, 2010b), ce qui pourrait encore être lié à son utilisation sur les vignobles.

## 4.6. Zoom sur l'aclonifen : une substance active abondamment utilisée mais non retrouvée dans l'air

L'**aclonifen** est un herbicide diphényléther à usage professionnel utilisé chez nous sur les cultures de pommes de terre et de petits pois. **Utilisé en grande quantité avec un tonnage similaire au prosulfocarbe** (moyenne de **36 391 kg** pour 2015 et 2016), **il n'a pourtant été détecté que 8 fois à des concentrations inférieures à sa LOQ** (soit 0,1 ng/m<sup>3</sup>) au cours de 4 campagnes d'échantillonnage (principalement au printemps). L'aclonifen présente une volatilité moyenne et son temps de demi-vie dans l'air serait d'une dizaine d'heures (INERIS, 2005).

Certaines études françaises ont également rapporté une faible fréquence de détection (ATMO-Poitou-Charentes, 2017 ; Coscollà et al., 2010 ; Lig'air, 2017, 2016). L'ANSES classe l'aclonifen parmi les pesticides souvent recherchés mais peu ou pas quantifié dans l'air (ANSES, 2017).

Dans l'air francilien, l'aclonifen a été détecté à une fréquence de 12% à la station urbaine de Paris 18<sup>ème</sup> et à 6% à la station rurale de Bois-Herpin sur une campagne de mesure d'août 2013 à août 2014 (LOQ de 100ng/éch.)(AirParif, 2016). En région Centre (France), l'aclonifen n'a pas été détecté en 2007 et 2009, il a été détecté à une fréquence de 24% en 2006 et 17% en 2008. Puis de nouveau, il n'a plus été détecté de 2010 à 2013 (LOQ de 0.24ng/m<sup>3</sup>) (Coscolla et al. 2017). En 2016, les concentrations moyennes d'aclonifen étaient respectivement de 0,05 et 0,01 ng/m<sup>3</sup> dans les sites ruraux et périurbains (ATMO-Poitou-Charentes, 2017).

Ceci suggère que notre LOQ supérieure (0,1 ng/m<sup>3</sup>) empêcherait une fréquence de détection plus élevée de cet herbicide.

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - région Centre	0.23 à 4.15	gamme conc. entre 2006 et 2008 – 7% de détection	Coscolla et al., 2010
France - Alsace	0.64 à 4.5	dans 7 éch./10 au printemps 2007	Schummer et al., 2010a
France - région Francilienne	/	gamme conc. région urbaine (détecté à 12%)/ rurale (détecté à 6%) – éch. 48h	AirParif, 2016
France - Poitou-Charentes	0.05 / 0.01	conc. moy. éch. hebdomadaires zone rurale / zone péri-urbaine	ATMO-Poitou-Charentes, 2017

## 5. Conclusions

Cette étude est la première à évaluer les concentrations de plusieurs pesticides dans l'air ambiant en Wallonie. Au total, **46 pesticides différents ont été analysés tout au long d'une année dans 12 localités**. L'analyse des concentrations dans l'air ambiant sur les différentes saisons a permis d'évaluer la variation temporelle, alors que les résultats pour les 12 stations d'échantillonnage caractérisées par des typologies différentes ont permis d'évaluer les variations spatiales.

**Sur les 46 substances actives recherchées, 33 ont pu être mesurées dans au moins 1 échantillon, 4 n'ont jamais été détectées et 9 ont été détectées dans au moins 1 échantillon** dans l'air mais à une concentration inférieure à la limite de quantification. Ce sont **essentiellement des herbicides et des fongicides** qui sont retrouvés. Les insecticides ne représentent que 0.5% des substances mesurées.

À l'exception du chlorpyrifos, les substances les plus retrouvées dans l'air figurent parmi les substances les plus abondamment utilisées en agriculture. En revanche, certaines substances très utilisées en agriculture, ont été peu retrouvées dans l'air.

Nos résultats mettent en évidence une **présence ubiquiste des pesticides dans l'air**.

**C'est cependant dans les localités agricoles et à Charleroi que les moyennes des concentrations totales mesurées sur l'année ont été les plus élevées**. Les localités agricoles de Gembloux, Louvain-La-Neuve, Tinlot et Dour ainsi que la ville de Charleroi ont présenté des similitudes au niveau du nombre de pesticides retrouvés et des concentrations totales moyennes. C'est dans la localité fruitière d'Oupeye que le nombre de substances actives et la concentration moyenne étaient les plus élevés. C'est à la station de référence du Mont Rigi (Waimes) que le nombre de substances actives et la concentration totale moyenne sont les moins élevés. Les concentrations maximales ont été mesurées à Gembloux et à Louvain-La-Neuve.

**Les concentrations mesurées sont de l'ordre du nanogramme par m<sup>3</sup>. Plus de la moitié des concentrations mesurées dans les 12 localités sont inférieures à 0,2 ng/m<sup>3</sup>.**

Sur base des concentrations totales mesurées dans chaque localité, il apparaît que les doses respirées sont plus intenses dans les localités agricoles et au printemps (d'avril à juin), lorsque nous passons proportionnellement plus de temps à l'extérieur. L'exposition aux pesticides extérieurs est quasi nulle en hiver.

Nos résultats ont mis en évidence que la **fréquence de détection des pesticides et les concentrations mesurées en Wallonie sont en accord avec les résultats d'autres études en Europe et en Amérique du Nord**. Même si notre durée d'échantillonnage de 2 semaines visait à fournir des informations sur l'exposition chronique plutôt que de fournir des concentrations d'exposition aiguë telles que mesurées dans des études utilisant une durée d'échantillonnage plus courte. **Notre durée d'échantillonnage plus étendue pourrait en partie expliquer les concentrations plus basses généralement mesurées** dans nos échantillons. Cependant, des utilisations plus faibles en Wallonie ou des utilisations restreintes à quelques cultures par rapport à d'autres zones agricoles intensives pourraient également expliquer des fréquences de détection plus basses et des concentrations plus faibles mesurées. Ceci a été particulièrement mis en évidence par les résultats des pesticides enregistrés pour des utilisations sur le vignoble français, notamment en Alsace, qui sont utilisés en Wallonie mais seulement sur quelques cultures et en moindre quantité.

Les fréquences de détection des pesticides sont liées à leur utilisation au cours de l'année. En effet, **les fongicides n'ont été mesurés qu'au printemps et en été**, alors que **deux pics de concentrations d'herbicides ont été observés au printemps-été et en automne**. Ces deux principales périodes de détection des herbicides concordent avec leurs utilisations pour le désherbage sur plusieurs cultures différentes au printemps et en été et sur les champs de céréales d'hiver en automne. En revanche, **les insecticides ont été détectés tout au long de l'année mais à basse fréquence**.

Les pesticides qui détiennent les scores les plus élevés en termes de fréquence de détection et de moyenne des concentrations mesurées ont été détectés au cœur du parc naturel des Hautes-Fagnes (Waimes). Si les niveaux de concentrations y sont plus faibles, les variations temporelles sont similaires à celles observées au niveau des autres localités. On peut supposer qu'il s'agit de concentrations de fond liées au transport atmosphérique. Des observations similaires sont constatées pour le fongicide chlorothalonil dans les deux sites urbains lorsque les utilisations dans les stations agricoles ont diminué.

Dans l'ensemble, cette étude fournit un premier aperçu des variations spatiales et temporelles des concentrations de pesticides dans l'air ambiant wallon. Ces **concentrations sont fortement liées aux propriétés physico-chimiques des pesticides et à leurs utilisations**.

Les résultats obtenus dans ce premier volet de l'étude EXPOPESTEN ont permis la préparation du volet 2. Ce second volet vise à évaluer l'impact de la zone de vie sur l'exposition interne des enfants aux pesticides via la recherche de biomarqueurs dans l'urine et d'une enquête.



## 6. Bibliographie

- AFNOR, 2007a. Dosage des substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant - Prélèvement actif.
- AFNOR, 2007b. Dosage des substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant - Préparation des supports de collecte - Analyse par méthodes chromatographiques.
- AirBreizh, 2012. Campagne de mesure de pesticides à Mordelles du 7 avril au 20 juillet 2010.
- AirBreizh, 2009. Campagne de mesure de pesticides à Mordelles du 12 mars au 30 juillet 2008.
- AirBreizh, 2008. Mesure de pesticides à Mordelles - Résultats de la campagne 2007 - Bilan 2005/2006/2007.
- AirBreizh, 2007. Campagne de mesures de produits phytosanitaires à Mordelles (35) du 12 avril au 5 juillet 2006.
- AirParif, 2007. Evaluation des concentrations en pesticides dans l'air francilien: campagne exploratoire.
- AirParif, 2016. Les pesticides dans l'air ambiant francilien – Partie II : Campagne 2013/2014.
- ANSES, 2017. Propositions de modalités pour une surveillance des pesticides dans l'air ambiant.
- Armstrong, J.L., Dills, R.L., Yu, J., Yost, M.G., Fenske, R.A., 2014. A sensitive LC-MS/MS method for measurement of organophosphorus pesticides and their oxygen analogs in air sampling matrices. *J. Environ. Sci. Heal. Part B* 49, 102–108.
- Armstrong, J.L., Fenske, R.A., Yost, M.G., Galvin, K., Tchong-French, M., Yu, J., 2013. Presence of organophosphorus pesticide oxygen analogs in air samples. *Atmos. Environ.* 66, 145–150.
- ATMO-Poitou-Charentes, 2017. Mesure des pesticides dans l'air - Campagne 2016 - Poitiers (86), Saint Saturnin (16), La Rochelle (17), Saint Junien (87) - Février – Décembre 2016.
- 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. *Sci. Total Environ.* 394, 338–348. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.01.042>
- Bailey, R., Belzer, W., 2007. Large volume cold on-column injection for gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry analysis of selected pesticides in air samples. *J. Agric. Food Chem.* 55, 1150–1155.
- Baker, L.W., Fitzell, D.L., Seiber, J.N., Parker, T.R., Shibamoto, T., Poore, M.W., Longley, K.E., Tomlin, R.P., Propper, R., Duncan, D.W., 1996. Ambient Air Concentrations of Pesticides in California. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1365–1368. doi:10.1021/es950608I
- Baraud, L., Tessier, D., Aaron, J.-J., Quisefit, J.-P., Pinart, J., 2003. A multi-residue method for characterization and determination of atmospheric pesticides measured at two French urban and rural sampling sites. *Anal. Bioanal. Chem.* 377, 1148–1152.
- 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* 22, 21–33.
- Belgian Federal Government, n.d. Statistics Belgium [WWW Document]. URL <http://statbel.fgov.be/> (accessed 10.15.14a).
- Belgian Federal Government, n.d. Statistics Belgium [WWW Document].
- Borrás, E., Sánchez, P., Muñoz, A., Tortajada-Genaro, L.A., 2011. Development of a gas chromatography–mass spectrometry method for the determination of pesticides in gaseous and particulate phases in the atmosphere. *Anal. Chim. Acta* 699, 57–65.
- Carratalá, A., Moreno-González, R., León, V.M., 2017. Occurrence and seasonal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and legacy and current-use pesticides in air from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain). *Chemosphere* 167, 382–395. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.157>
- Coscollà, C., Castillo, M., Pastor, A., Yusà, V., 2011. Determination of 40 currently used pesticides in airborne particulate matter (PM 10) by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 693, 72–81.
- 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.
- Coscollà, C., Hart, E., Pastor, A., Yusà, V., 2013a. LC-MS characterization of contemporary pesticides in PM10 of Valencia Region, Spain. *Atmos. Environ.* 77, 394–403. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.022>
- Coscollà, C., León, N., Pastor, A., Yusà, V., 2014a. Combined target and post-run target strategy for a comprehensive analysis of pesticides in ambient air using liquid chromatography-Orbitrap high resolution mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1368, 132–142. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.09.067>
- Coscollà, C., López, A., Yahyaoui, A., Colin, P., Robin, C., Poinson, Q., Yusà, V., 2017. Human exposure and risk assessment to airborne pesticides in a rural French community. *Sci. Total Environ.* 584–585, 856–868. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.132>
- Coscollà, C., Muñoz, A., Borrás, E., Vera, T., Ródenas, M., Yusà, V., 2014b. Particle size distributions of currently used pesticides in ambient air of an agricultural Mediterranean area. *Atmos. Environ.* 95. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.06.022
- Coscollà, C., Yahyaoui, A., Colin, P., Robin, C., Martinon, L., Val, S., Baeza-Squiban, A., Mellouki, A., Yusà, V., 2013b. Particle size

distributions of currently used pesticides in a rural atmosphere of France. *Atmos. Environ.* 81, 32–38.

- Dalvie, M.A., Sosan, M.B., Africa, A., Cairncross, E., London, L., 2014. Environmental monitoring of pesticide residues from farms at a neighbouring primary and pre-school in the Western Cape in South Africa. *Sci. Total Environ.* 466–467, 1078–1084. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.099>
- Daly, G.L., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Wania, F., 2007. Pesticides in Western Canadian Mountain Air and Soil. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6020–6025. doi:10.1021/es070848o
- Degrendele, C., Okonski, K., Melymuk, L., Landlová, L., Kukučka, P., Audy, O., Kohoutek, J., Čupr, P., Klánová, J., 2016. Pesticides in the atmosphere: a comparison of gas-particle partitioning and particle size distribution of legacy and current-use pesticides. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 1531–1544. doi:10.5194/acp-16-1531-2016
- Working document. Draft GUIDANCE FOR THE SETTING AND APPLICATION OF ACCEPTABLE OPERATOR EXPOSURE LEVELS (AOELs). EUROPEAN COMMISSION HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE- GENERAL. Directorate E – Safety of the food chain. E3 - Chemicals, Contaminants, Pesticides. SANCO 7531 - rev.10. 7 July 2006
- Dobson, R., Scheyer, A., Rizet, A., Mirabel, P., Millet, M., 2006. Comparison of the efficiencies of different types of adsorbents at trapping currently used pesticides in the gaseous phase using the technique of high-volume sampling. *Anal. Bioanal. Chem.* 386, 1781–1789. doi:10.1007/s00216-006-0737-2
- Espallardo, T.V., Muñoz, A., Palau, J.L., 2012. Pesticide residues in the atmosphere. *Pestic. Eval. Environ. Pollut.* 203–232.
- Estellano, V.H., Pozo, K., Efstathiou, C., Pozo, K., Corsolini, S., Focardi, S., 2015. Assessing levels and seasonal variations of current-use pesticides (CUPs) in the Tuscan atmosphere, Italy, using polyurethane foam disks (PUF) passive air samplers. *Environ. Pollut.* 205, 52–59.
- EU (2014) EU pesticides database - Active substances - Regulation (EC) N°1107/2009. 28:2014.
- EU, E.U., 2015. SANTE/11945/2015 - Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed.
- Feltz C, Droeven E, Kummert M (2004) Les territoires paysagers de Wallonie.
- Ferragu C. et al. (2010). Pesticides et santé. Etat des connaissances sur les effets chroniques en 2009. Etude réalisée dans le cadre du Programme Régional Santé Environnement. Observatoire Régional de Bretagne, 2010
- Foreman, W.T., Majewski, M.S., Goolsby, D.A., Wiebe, F.W., Coupe, R.H., 2000. Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part II — air. *Sci. Total Environ.* 248, 213–226. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00544-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00544-6)
- Garron, C., Ernst, B., Julien, G., Losier, R., Davis, K., 2012. Concentrations and environmental risk of chlorothalonil in air near potato fields in Prince Edward Island, Canada. *Pest Manag. Sci.* 68, 92–100.
- Giusti, A., Pirard, C., Charlier, C., Petit, J.C., Crevecoeur, S., Remy, S., 2018. Selection and ranking method for Currently Used Pesticides (CUPs) monitoring in ambient air. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 1–12.
- Gouin, T., Shoeib, M., Harner, T., 2008. Atmospheric concentrations of current-use pesticides across south-central Ontario using monthly-resolved passive air samplers. *Atmos. Environ.* 42, 8096–8104. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.070>
- 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>
- Hayward, S.J., Gouin, T., Wania, F., 2010a. Levels and Seasonal Variability of Pesticides in the Rural Atmosphere of Southern Ontario. *J. Agric. Food Chem.* 58, 1077–1084. doi:10.1021/jf902898f
- Hayward, S.J., Gouin, T., Wania, F., 2010b. Comparison of Four Active and Passive Sampling Techniques for Pesticides in Air. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3410–3416. doi:10.1021/es902512h
- INERIS, 2005. Mesure des pesticides dans l'air ambiant : <https://www.lcsqa.org/rapport/2005/ineris/mesure-pesticides-air-ambiant>
- Kamel, F., Hoppin, J.A., 2004. Association of Pesticide Exposure with Neurologic Dysfunction and Disease. *Environ. Health Perspect.* 112, 950–958.
- Kanaroglou, P.S., Jerrett, M., Morrison, J., Beckerman, B., Arain, M.A., Gilbert, N.L., Brook, J.R., 2005. Establishing an air pollution monitoring network for intra-urban population exposure assessment: A location-allocation approach. *Atmos. Environ.* 39, 2399–2409. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.06.049>
- Kurt-Karakus, P.B., Teixeira, C., Small, J., Muir, D., Bidleman, T.F., 2011. Current-use pesticides in inland lake waters, precipitation, and air from Ontario, Canada. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 1539–1548. doi:10.1002/etc.545
- LeNoir, J.S., McConnell, L.L., Fellers, G.M., Cahill, T.M., Seiber, J.N., 1999. Summertime transport of current-use pesticides from California's Central Valley to the Sierra Nevada Mountain Range, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 2715–2722. doi:10.1002/etc.5620181210
- Li, H., Ma, H., Lydy, M.J., You, J., 2014. Occurrence, seasonal variation and inhalation exposure of atmospheric organophosphate and pyrethroid pesticides in an urban community in South China. *Chemosphere* 95, 363–369. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.046>

- Liaud, C., Schwartz, J.-J., Millet, M., 2017. Comparison of atmospheric concentrations of currently used pesticides between urban and rural areas during intensive application period in Alsace (France) by using XAD-2® based passive samplers. *J. Environ. Sci. Heal. Part B* 1–8. doi:10.1080/03601234.2017.1301756
- Lig'air, 2017. Contamination de l'air par des produits phytosanitaires en Région Centre - Rapport Final année 2016.
- Lig'air, 2016. Contamination de l'air par des produits phytosanitaires en Région Centre - Rapport Final année 2015.
- Lig'air, 2015. Contamination de l'air par des produits phytosanitaires en Région Centre - Rapport Final année 2014.
- Lig'air, 2014. Contamination de l'air par des produits phytosanitaires en Région Centre - Rapport Final année 2013.
- Lig'air, 2013. Contamination de l'air par des produits phytosanitaires en Région Centre - Rapport Final année 2012.
- Lig'air, 2012. Contamination de l'air par des produits phytosanitaires en Région Centre - Rapport Final année 2011.
- Lig'air, 2011. Contamination de l'air par des produits phytosanitaires en Région Centre - Rapport Final année 2010.
- Lig'air, 2010. Contamination de l'air par des produits phytosanitaires en Région Centre - Rapport Final année 2009.
- Lig'air, 2009. Contamination de l'air par des produits phytosanitaires en Région Centre - Rapport Final année 2008.
- López, A., Yusà, V., Millet, M., Coscollà, C., 2016. Retrospective screening of pesticide metabolites in ambient air using liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. *Talanta* 150, 27–36. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.068
- López, A., Yusà, V., Muñoz, A., Vera, T., Borràs, E., Ródenas, M., Coscollà, C., 2017. Risk assessment of airborne pesticides in a Mediterranean region of Spain. *Sci. Total Environ.* 574, 724–734. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.149
- Mai, C., Theobald, N., Lammel, G., Hühnerfuss, H., 2013. Spatial, seasonal and vertical distributions of currently-used pesticides in the marine boundary layer of the North Sea. *Atmos. Environ.* 75, 92–102. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.027
- Majewski, M.S., Coupe, R.H., Foreman, W.T., Capel, P.D., 2014. Pesticides in Mississippi air and rain: a comparison between 1995 and 2007. *Env. Toxicol Chem* 33, 1283–1293. doi:10.1002/etc.2550
- Marlière, F., 2009. Observation des niveaux de concentration en pesticides dans l'air ambiant (2/2), *Métrologie des polluants non réglementés*. INERIS.
- Marlière, F., Dalle, M., Beaumont, J., Granier, D., Diago, O., Gouzy, A., Chatelier, J.-Y., Guarneri, J., 2007. *Métrologie des polluants non réglementés, Pesticides dans l'air ambiant*. Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air.
- Messing, P., Farenhorst, A., Waite, D., Sproull, J., 2013. Influence of usage and chemical–physical properties on the atmospheric transport and deposition of pesticides to agricultural regions of Manitoba, Canada. *Chemosphere* 90, 1997–2003. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.071
- Mnif, W., Hassine, A.I.H., Bouaziz, A., Bartegi, A., Thomas, O., Roig, B., 2011. Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: A Review. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 8, 2265–2303. doi:10.3390/ijerph8062265
- Mostafalou S., Abdollahi, M., 2013. Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 268, 157–177. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.taap.2013.01.025
- NTP, N.T.P., 2014. Report on Carcinogens, Thirteenth Edition. Research Triangle Park, NC.
- OJEU, O.J. of E.U., 2002. 2002/657/EC - COMMISSION DECISION of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. *Off. J.* 2002/657/E, 8–36. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- OJEU OJ of EU (2009) Directive 2009/128/EC of the european parliament and of the council of 21 October 2009 establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides. L309/71 2009/128/E:16.
- OJEU OJ of EU (2011) Commission Regulation (EU) No 656/2011 of 7 July 2011 implementing Regulation (EC) No 1185/2009 of the European Parliament and of the Council concerning statistics on pesticides, as regards definitions and list of active substances Text with EEA relevanc. L180/3 36.
- Peck, A.M., Hornbuckle, K.C., 2005. Gas-phase concentrations of current-use pesticides in Iowa. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2952–2959.
- Pozo, K., Llanos, Y., Estellano, V.H., Cortés, S., Jorquera, H., Gerli, L., Pozo, K., Encina, F., Palma, R., Focardi, S., 2016. Occurrence of chlorpyrifos in the atmosphere of the Araucania Region in Chile using polyurethane foam-based passive air samplers. *Atmos. Pollut. Res.* 7. doi:10.1016/j.apr.2016.03.003
- Primbs, T., Wilson, G., Schmedding, D., Higginbotham, C., Simonich, S.M., 2008. Influence of Asian and Western United States Agricultural Areas and Fires on the Atmospheric Transport of Pesticides in the Western United States. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6519–6525. doi:10.1021/es800511x
- PWRP, 2013. Programme Wallon de Réduction des Pesticides.
- Raepffel, C., Fabritius, M., Nief, M., Appenzeller, B.M.R., Millet, M., 2014. Coupling ASE, silylation and SPME–GC/MS for the analysis of current-used pesticides in atmosphere. *Talanta* 121, 24–29. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.12.040
- Raina, R., Sun, L., 2008. Trace level determination of selected organophosphorus pesticides and their degradation products in environmental air samples by liquid chromatography-positive ion electrospray tandem mass spectrometry. *J. Environ. Sci.*

- Russo, M., Avino, P., Cinelli, G., Notardonato, I., 2012. Sampling of organophosphorus pesticides at trace levels in the atmosphere using XAD-2 adsorbent and analysis by gas chromatography coupled with nitrogen–phosphorus and ion-trap mass spectrometry detectors. *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 1517–1527. doi:10.1007/s00216-012-6205-2
- Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P., Wortham, H., 2000. Comparison of atmospheric pesticide concentrations measured at three sampling sites: local, regional and long-range transport. *Sci. Total Environ.* 263, 263–277. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00714-2
- Sauret, N., Wortham, H., Putaud, J.-P., Mirabel, P., 2008. Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air. *Atmos. Environ.* 42, 544–553. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.012
- Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2008. Gas/particle partitioning of lindane and current-used pesticides and their relationship with temperature in urban and rural air in Alsace region (east of France). *Atmos. Environ.* 42, 7695–7705. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.029
- Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2007. Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. *Atmos. Environ.* 41, 3604–3618.
- Schummer, C., Mothiron, E., Appenzeller, B.M.R., Rizet, A.-L., Wennig, R., Millet, M., 2010a. 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
- Schummer, C., Mothiron, E., Appenzeller, B.R., Wennig, R., Millet, M., 2010b. Gas/particle partitioning of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg (France). *Air Qual. Atmos. Heal.* 3, 171–181. doi:10.1007/s11869-010-0065-8
- Segawa, R., Levine, J., Neal, R., Brattesani, M., 2014. Community air monitoring for pesticides. Part 1: selecting pesticides and a community. *Environ. Monit. Assess.* 186, 1327–1341. doi:10.1007/s10661-013-3507-6
- Socorro, J., Durand, A., Temime-Roussel, B., Gligorovski, S., Wortham, H., Quivet, E., 2016. The persistence of pesticides in atmospheric particulate phase: An emerging air quality issue. *Sci. Rep.* 6, 33456. doi:10.1038/srep33456
- Tuduri, L., Harner, T., Blanchard, P., Li, Y.-F., Poissant, L., Waite, D.T., Murphy, C., Belzer, W., 2006a. A review of currently used pesticides (CUPs) in Canadian air and precipitation: Part 1: Lindane and endosulfans. *Atmos. Environ.* 40, 1563–1578. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.034
- Tuduri, L., Harner, T., Blanchard, P., Li, Y.-F., Poissant, L., Waite, D.T., Murphy, C., Belzer, W., 2006b. A review of currently used pesticides (CUPs) in Canadian air and precipitation. Part 2: Regional information and perspectives. *Atmos. Environ.* 40, 1579–1589. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.020
- Walloon Public Service, n.d. Walloon Geoportal [WWW Document]. URL <http://geoportail.wallonie.be/walonmap> (accessed 10.15.14).
- White, L.M., Ernst, W.R., Julien, G., Garron, C., Leger, M., 2006. Ambient air concentrations of pesticides used in potato cultivation in Prince Edward Island, Canada. *Pest Manag. Sci.* 62, 126–136.
- Wofford, P., Segawa, R., Schreider, J., Federighi, V., Neal, R., Brattesani, M., 2014. Community air monitoring for pesticides. Part 3: using health-based screening levels to evaluate results collected for a year. *Env. Monit Assess* 186, 1355–1370. doi:10.1007/s10661-013-3394-x
- Yao, Y., Harner, T., Blanchard, P., Tuduri, L., Waite, D., Poissant, L., Murphy, C., Belzer, W., Aulagnier, F., Sverko, E., 2008. Pesticides in the Atmosphere Across Canadian Agricultural Regions. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5931–5937. doi:10.1021/es800878r
- Yao, Y., Tuduri, L., Harner, T., Blanchard, P., Waite, D., Poissant, L., Murphy, C., Belzer, W., Aulagnier, F., Li, Y.-F., 2006. Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions. *Atmos. Environ.* 40, 4339–4351.
- Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A., De la Guardia, M., 2009. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *J. Chromatogr. A* 1216, 2972–2983.
- Yusà, V., Coscollà, C., Millet, M., 2014. New screening approach for risk assessment of pesticides in ambient air. *Atmos. Environ.*

## 7. Annexes Volet 1

ANNEXE 1 - Stations de prélèvement, description des sites.....	85
ANNEXE 2 - Propriétés physicochimiques (pression de vapeur, constante de Henry, volatilité, source : The Pesticide Properties DataBase (PPDB)) des pesticides étudiés et les quantités moyennes utilisées par an sur le blé, les betteraves, les pommes de terre, le maïs, prairies et vergers en Wallonie entre 2010 et 2014.....	98
ANNEXE 3 – Mise au point des méthodes d’analyse.....	99
ANNEXE 4 – Plan d’échantillonnage de la campagne 2015-2016 : nombre d’échantillons, blancs et QC analysés par période d’échantillonnage.....	103
ANNEXE 5 – Quantités de SA utilisées en région wallonne par les agriculteurs en 2015 et 2016. Détails selon les super régions culturelles (Source : DAEA).....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
ANNEXE 6 – Concentrations moyennes de pesticides mesurées par stations d'échantillonnage en Wallonie, Belgique sur les 19 campagnes d'échantillonnage (S.D. : écart-type).....	104
ANNEXE 7 – Concentrations moyennes de pesticides dans l'air ambiant par campagne d'échantillonnage entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016 sur les 12 stations d'échantillonnage en Wallonie, Belgique (S.D. : écart-type) .....	108
ANNEXE 8 - Analyse des résultats pour les substances actives hors du top 10 .....	110
ANNEXE 9 – Nombre de pesticides différents (par type) mesurés à des concentrations supérieures à leur LOQ, concentrations moyennes et concentrations maximales mesurées par type de pesticide pour tous les sites d'échantillonnage et pour chaque période d'échantillonnage entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016. ....	119

## ANNEXE 1 - Stations de prélèvement, description des sites

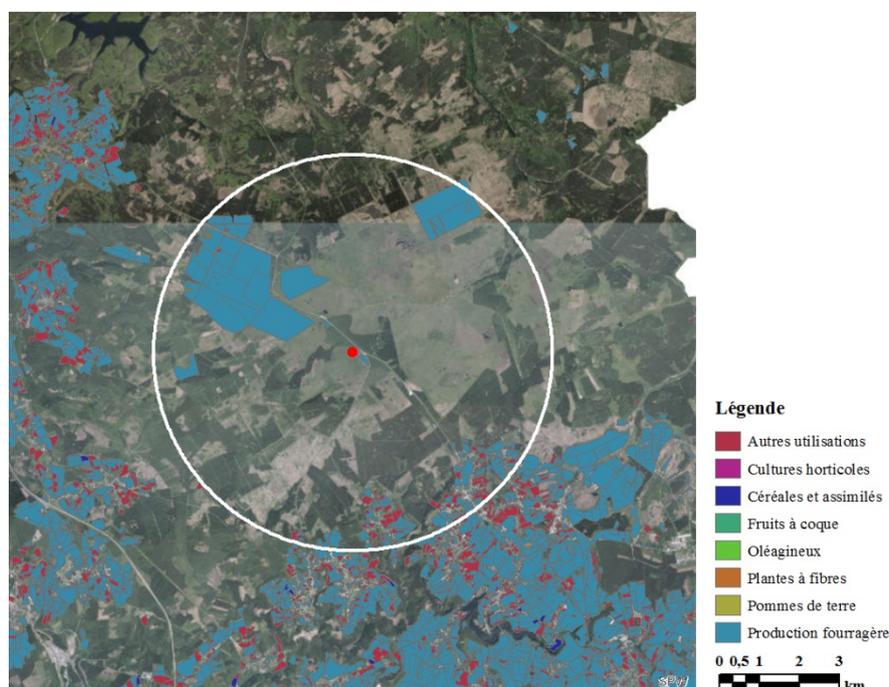
### Stations de référence (2 Stations : 1 habitée et 1 non-habitée)

- Mont-Rigi (Liège).



Située au sommet du plateau des Hautes-Fagnes (674 m) au cœur du parc naturel, la station est entourée de fagnes, de forêts et de prairies. Dès lors, un vaste périmètre de non-utilisation de pesticide entoure cette station qui est notre station de référence non habitée. Les prairies permanentes et temporaires les plus proches sont situées à environ 3,5 km au S-E (figure 2). A l'O, les prairies sont situées à plus de 6 km. Les terres agricoles (prairies et terres arables) au N et à l'E sont à plus de 10 km.

**Figure 1** : Préleveur à la station d'échantillonnage de référence non-habitée du Mont-Rigi



**Figure 2** : Carte parcellaire agricole anonyme de l'utilisation du sol dans les zones agricoles en 2015 à proximité de la station d'échantillonnage (point rouge) de référence non-habitée du Mont-Rigi (diamètre du cercle blanc = 10 km)

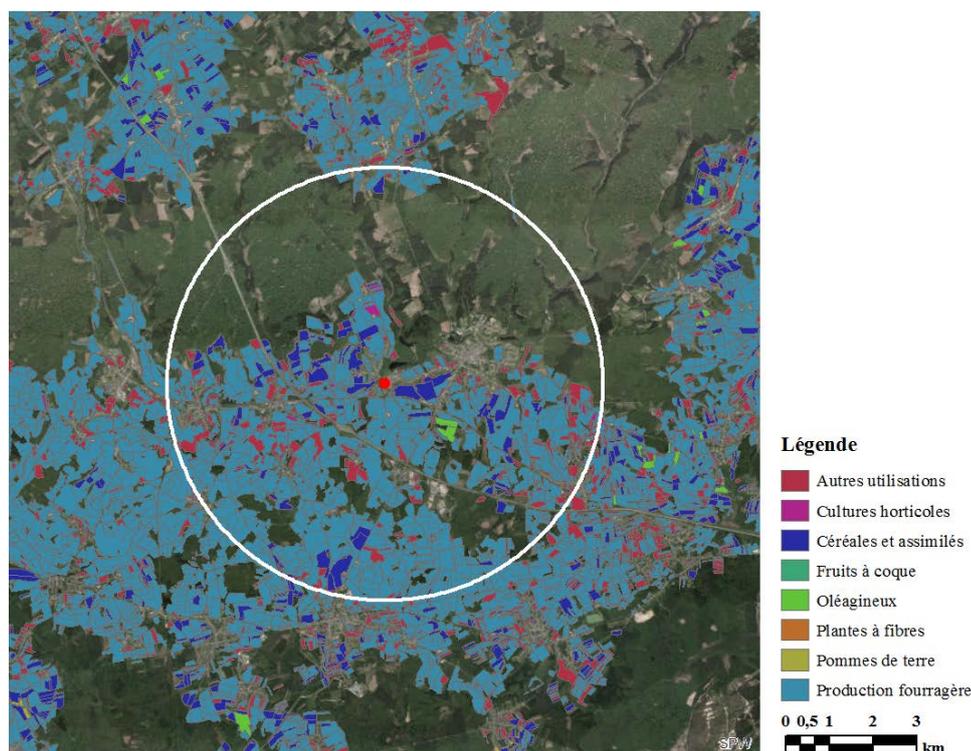
- Habay (Luxembourg)

La station de référence habitée a été sélectionnée dans la province du Luxembourg. En effet, dans cette province, la proportion de culture est très faible en comparaison avec les surfaces boisées et les prairies. Afin de définir les communes les plus intéressantes, les surfaces de terres arables et les surfaces boisées par rapport à la surface communale ont été prises en considération. Habay est la commune dont la superficie communale dédiée aux cultures est la plus faible et dont la population totale sur la commune est la plus grande. Cette commune a donc été choisie pour accueillir la station de référence habitée. La station d'échantillonnage est située au cœur du village de Habay-la-Vieille, juste derrière l'école communale (figure 3). Les terres agricoles entourant la station sont principalement situées au S (de l'O à l'E) du village. Au N (de l'O à l'E), on trouve la forêt d'Anlier qui fait partie du parc naturel Haute-Sûre Forêt d'Anlier (figure 4).

Quelques surfaces arables, majoritairement des champs de maïs, se situent à moins de 2 km à l'O, au S et au S-E de la station d'échantillonnage.



**Figure 3** : Préleveur à la station d'échantillonnage de référence habitée de Habay-la-Vieille



**Figure 4** : Carte parcellaire agricole anonyme de l'utilisation du sol dans les zones agricoles en 2015 à proximité de la station d'échantillonnage (point rouge) de référence habitée de Habay (diamètre du cercle blanc = 10 km)

#### *Stations urbaines (2 stations)*

Les deux principales villes de la région wallonne en termes de population sont Charleroi et Liège. Ces deux villes ont donc été choisies afin de placer les deux stations d'échantillonnage urbaines.

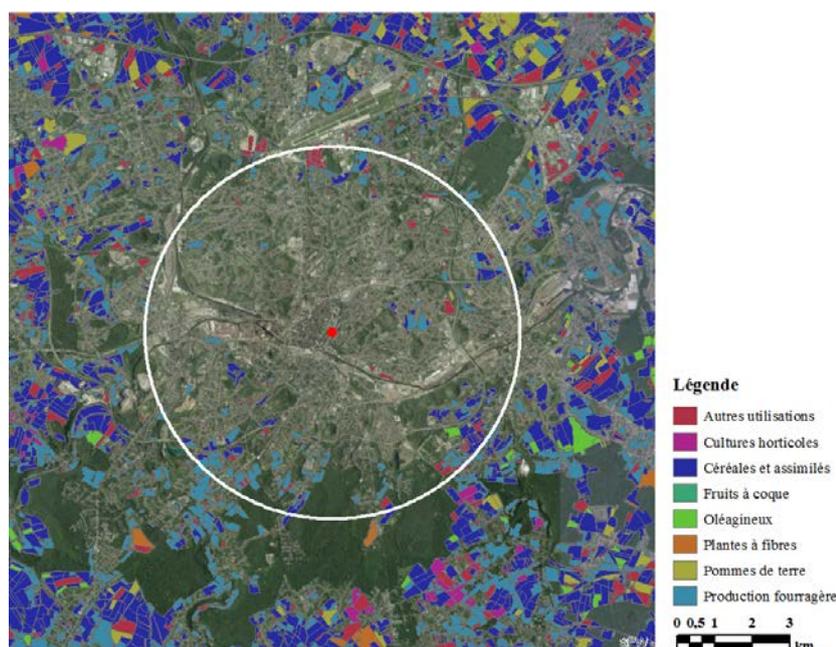
- Charleroi (Hainaut) - Station CQA – Boulevard Pierre Mayence

La station d'échantillonnage de Charleroi est localisée dans l'enceinte de l'ancienne gendarmerie. Cette station est située à moins de 500 m à l'E de la place Charles II où se trouve l'hôtel de ville. A moins de 500 m, on trouve également de nombreuses résidences (maisons, immeubles), deux stades de football (l'Olympic à l'E et le Sporting au N), des bâtiments administratifs (tribunal de commerce, palais de justice,...), différentes écoles (maternelles, primaires et supérieures), l'hôpital civil de Charleroi et la polyclinique du Mambourg. La station est donc située en pleine zone urbaine. Les premières terres agricoles sont situées à 3 km au S-O mais sont peu nombreuses et de petite superficie (figure 6). En revanche, de grandes surfaces de terres arables sont situées tout autour de Charleroi à partir d'une distance de 10 km de la station

d'échantillonnage. Cependant, des bois sont situés entre les terres arables situées au S et la ville de Charleroi.



**Figure 5 :** Préleveur à la station d'échantillonnage urbaine de Charleroi



**Figure 6 :** Carte parcellaire agricole anonyme de l'utilisation du sol dans les zones agricoles en 2015 à proximité de la station d'échantillonnage (point rouge) urbaine de Charleroi (diamètre du cercle blanc = 10 km)

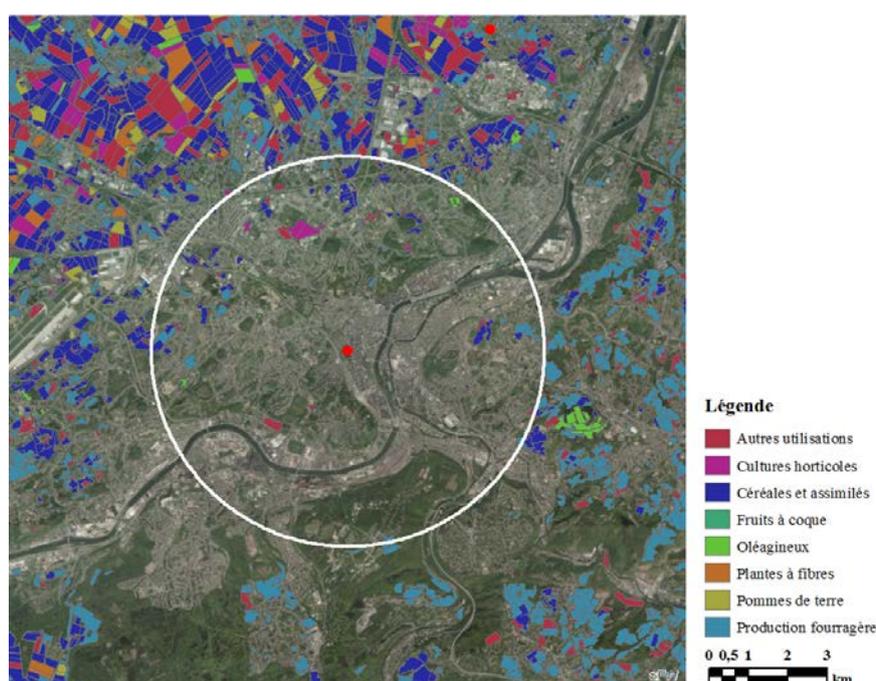
- Liège (Liège) - Parc du jardin Botanique, Maison Liégeoise de l'Environnement

La station d'échantillonnage est placée dans le jardin d'été du jardin botanique, à proximité des serres. Dans le parc du jardin botanique, il n'y a pas d'usage de pesticides étant donné que la ville de Liège n'utilise plus de pesticides sur son territoire (contact téléphonique avec Mr. V. Lesage, éco-conseiller à la ville de Liège le 17/02/15), et que les serres sont entretenues sans usage de produits phytopharmaceutiques (contact avec les jardiniers des serres). Dans un rayon de 500 m autour de la station, on trouve principalement des zones résidentielles composées d'immeubles à appartements, de maisons de maîtres avec jardin et de résidences plus modestes. Des bâtiments administratifs (Palais de justice, Tectéo,...) ainsi que des écoles secondaires (Waha, Saint-Servais, Sainte-Véronique, Saint-Jacques), supérieures (HEC) et de promotion sociale se trouvent également dans un périmètre de moins de 500 m. L'autoroute E25 surplombe les voies de chemin de fer de la gare des Guillemins à moins de 200 m du jardin botanique. La station est donc située en pleine zone urbaine. Les terres agricoles les plus proches sont situées du N-O au N-N-E mais à plus de 7 km (figure 8). Du S au N-E, les terres agricoles sont principalement des prairies. Liège est situé dans la vallée de la

Meuse, les terres agricoles sont donc situées sur les hauteurs de la ville car les bords de Meuse sont principalement occupés par des agglomérations, des industries et des friches industrielles.



**Figure 7** : Préleveur à la station d'échantillonnage urbaine de Liège



**Figure 8** : Carte parcellaire agricole anonyme de l'utilisation du sol dans les zones agricoles en 2015 à proximité de la station d'échantillonnage (point rouge) urbaine de Liège (diamètre du cercle blanc = 10 km)

#### *Station grandes cultures (4 stations)*

- Légumes de plein air - Tinlot (Liège)

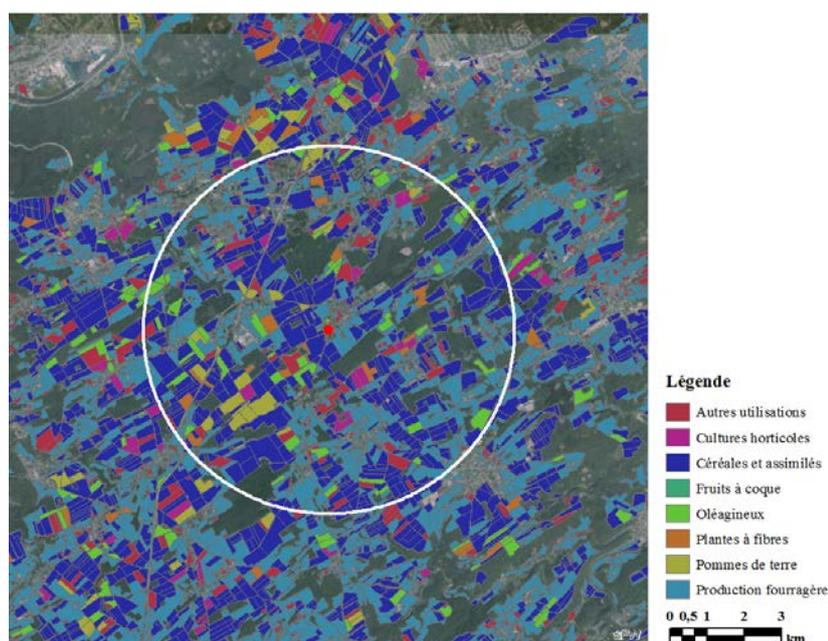
La commune de Tinlot est située sur le plateau du Condroz où de nombreuses surfaces agricoles sont cultivées. Bien qu'elle possède une faible densité de population (70,2 hab./km<sup>2</sup>), la commune de Tinlot présente une proportion importante de surfaces agricoles dédiées à la culture de légumes par rapport à la surface communale. En 2013, 82% de la surface communale totale de Tinlot est occupée par des surfaces agricoles dont la majorité sont des cultures de céréales (30,4% de la surface communale) suivi des cultures de légumes de plein air (6,1%), de betterave (5,4%) et de maïs (4,71%). L'échantillonneur a été placé dans la cours de l'école communale de Fraiture-Tinlot dans le village de Fraiture.

La station d'échantillonnage est elle-même placée à l'O du village de Fraiture, dans la cours de l'école communale, qui est entouré de terres cultivées (figure 10). Les premières terres agricoles autour de l'école

se situent à moins de 200m à l'O de l'échantillonneur (du S au N). A l'E, les terres agricoles sont situées à la sortie du village, soit à environ 1km de notre station.



**Figure 9** : Préleveur à la station d'échantillonnage agricole de Tinlot



**Figure 10** : Carte parcellaire agricole anonyme de l'utilisation du sol dans les zones agricoles en 2015 à proximité de la station d'échantillonnage (point rouge) agricole de Tinlot (diamètre du cercle blanc = 10 km)

- Céréales et betteraves -Gembloux (Namur)

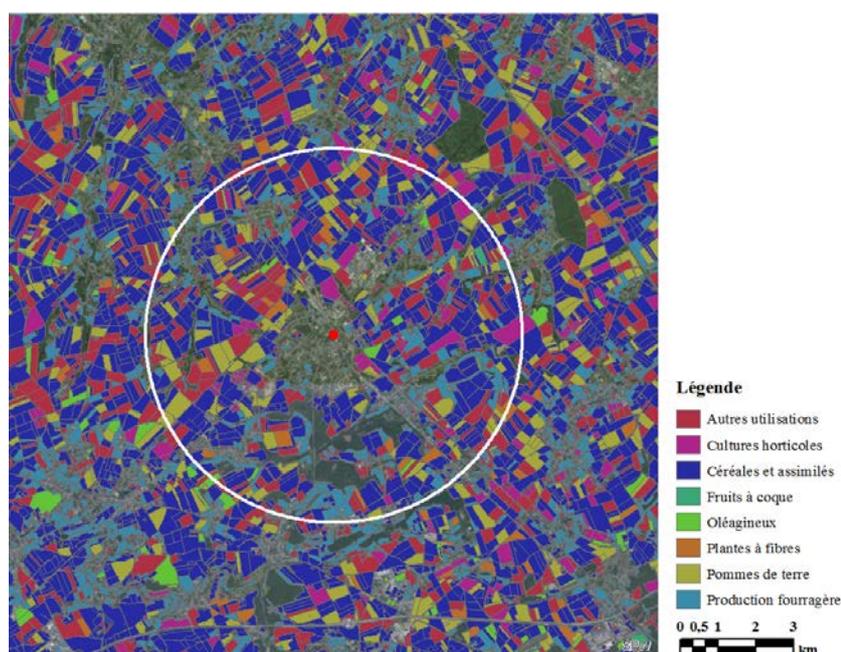
La ville de Gembloux est entourée de champs dont les cultures de betteraves représentent 7,8 % de la surface communale. De plus, la population de Gembloux est importante avec un peu plus de 10.000 habitants. Gembloux accueille la faculté d'agronomie de l'Université de Liège et d'autres organismes importants impliqués dans l'agriculture tels que le CRA-W, partenaire du projet. Il apparaît donc intéressant de placer un échantillonneur dans cette commune. La CQA dispose d'une station sur le site de la faculté d'agronomie dans laquelle sera placé notre préleveur.

La station d'échantillonnage de Gembloux est placée sur une pelouse du campus de la faculté d'agronomie de l'ULg. La ville de Gembloux est entourée de terres agricoles principalement occupées par des cultures de betteraves et de céréales. Les cultures les plus proches sont situées à moins d'un kilomètre à l'E tandis que le centre-ville de Gembloux est situé à environ 500 m au S-O (figure 12). Les cultures les plus éloignées sont situées au S-O à 2 km. La région de Gembloux est, comme la région de Louvain-la-Neuve, relativement plate

et couverte essentiellement de cultures et de petits villages agricoles. Peu de parcelles boisées peuvent faire obstacle au vent.



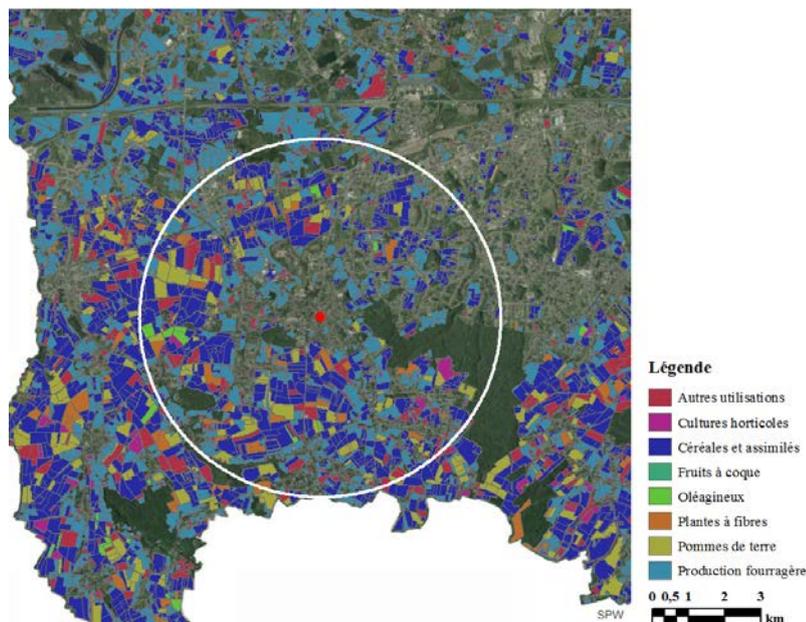
**Figure 11** : Préleveur à la station d'échantillonnage agricole de Gembloux



**Figure 12** : Carte parcellaire agricole anonyme de l'utilisation du sol dans les zones agricoles en 2015 à proximité de la station d'échantillonnage (point rouge) agricole de Gembloux (diamètre du cercle blanc = 10 km)

- Pommes de terre - Dour (Hainaut)

De nombreuses communes du Hainaut ont été identifiées comme intéressantes pour la station de typologie « culture de pommes de terre ». La commune de Dour a été sélectionnée pour accueillir un échantillonneur. La station d'échantillonnage de Dour est située dans le jardin du bâtiment du service communal d'urbanisme qui se trouve en plein cœur d'un quartier résidentiel. L'école maternelle et primaire St-Victor-St Joseph est située à moins de 100 m. Ce jardin est entouré de murs d'environ 2 m de haut et situé au cœur d'un quartier résidentiel. Les terres cultivables les plus proches de la station sont situées à moins d'1 km au S. A l'O et au N, les cultures les plus proches sont situées à environ 2,5 km (figure 13). Les surfaces agricoles françaises situées au S et à l'O de Dour sont également vastes avec peu de surfaces habitées. Tandis qu'à l'E et au N-E de la station d'échantillonnage, le tissu urbain est presque totalement continu jusque Mons avec les villages de Colfontaine, de Frameries et de Quaregnon.



**Figure 13** : Carte parcellaire agricole anonyme de l'utilisation du sol dans les zones agricoles en 2015 à proximité de la station d'échantillonnage (point rouge) agricole de Dour (diamètre du cercle blanc = 10 km)

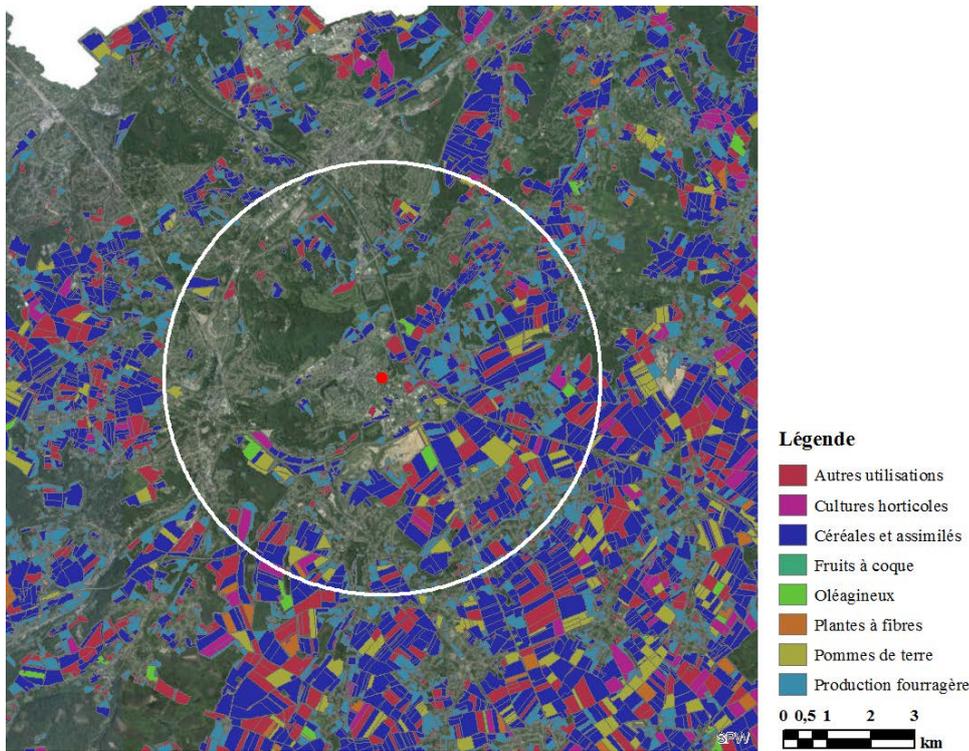


**Figure 14** : Préleveur à la station d'échantillonnage agricole de Dour

- Maïs - Louvain-la-Neuve (Brabant Wallon)

Le Brabant-Wallon est une région dont la proportion de surfaces agricoles est élevée. Ottignies-Louvain-la-Neuve est une commune entourée de champs de maïs, de céréales et de betteraves. Cette commune est densément peuplée (948 hab./km<sup>2</sup>). De plus, la commune accueille une population estudiantine conséquente lors de la majeure partie de l'année et quotidiennement, un grand nombre de travailleurs afflue à Louvain-la-Neuve. Louvain-la-Neuve a donc été sélectionnée pour accueillir un échantillonneur. Celui-ci sera placé à l'E du campus universitaire, sur le toit du bâtiment Vinci, à proximité de zones résidentielles comme le quartier de la Baraque (200 m), de Lauzelle (600 m) et du Biéreau (750 m).

Les premières parcelles agricoles cultivées se trouvent à moins de 500 m à l'E du bâtiment (figure 15). La majorité des terres agricoles situées autour de Louvain-la-Neuve sont des cultures de céréales (15,8% de la surface communale en 2013), de maïs (4,44% de la surface communale en 2013) et de betteraves (4,26 % de la surface communale en 2013). Ces terres sont principalement localisées du S au N-E de la station d'échantillonnage.



**Figure 15 :** Carte parcellaire agricole anonyme de l'utilisation du sol dans les zones agricoles en 2015 à proximité de la station d'échantillonnage (point rouge) agricole de Louvain-la-Neuve (diamètre du cercle blanc = 10 km)



**Figure 16 :** Préleveur à la station d'échantillonnage agricole de Louvain-la-Neuve  
Station culture fruitière (1 station)

- Oupeye (Liège)

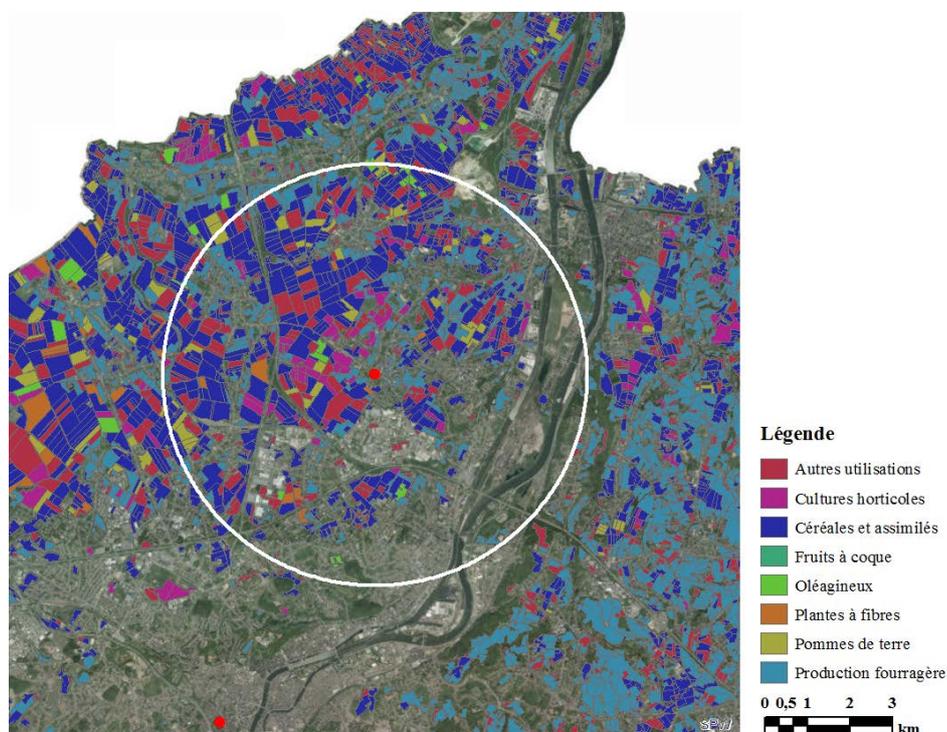
Plusieurs communes du plateau de Herve ont été identifiées comme intéressantes pour placer la station « culture fruitière ». Cependant, la majorité des cultures fruitières dans ces communes sont de type « hautes tiges ». Ce type de parcelles associe souvent arbres fruitiers et prairies. Dès lors ces parcelles sont moins intéressantes car la culture y est moins intensive et les produits phytosanitaires utilisés en moindre quantité. En Wallonie, les plus grandes parcelles de vergers à basses et moyennes tiges (culture intensives) sont situées sur la commune d'Oupeye, et sont particulièrement denses au nord du village d'Hermée. Un échantillonneur sera placé dans le village d'Hermée et plus particulièrement sur le toit de l'école fondamentale communale qui est située à moins de 100 m du centre du village.

L'école de Hermée est située au centre du village et les premières terres agricoles sont situées à moins de 500 m au S mais sont rares (figure 18). Les vergers sont principalement occupés par des poiriers et des

pommiers et se situent majoritairement au N et au N-E du village à une distance de 1,5 km. Ces cultures fruitières sont également importantes dans le Limbourg.



**Figure 17** : Préleveur à la station d'échantillonnage de culture fruitière d'Oupeye



**Figure 18** : Carte parcellaire agricole anonyme de l'utilisation du sol dans les zones agricoles en 2015 à proximité de la station d'échantillonnage (point rouge) fruitière de Oupeye (diamètre du cercle blanc = 10 km)

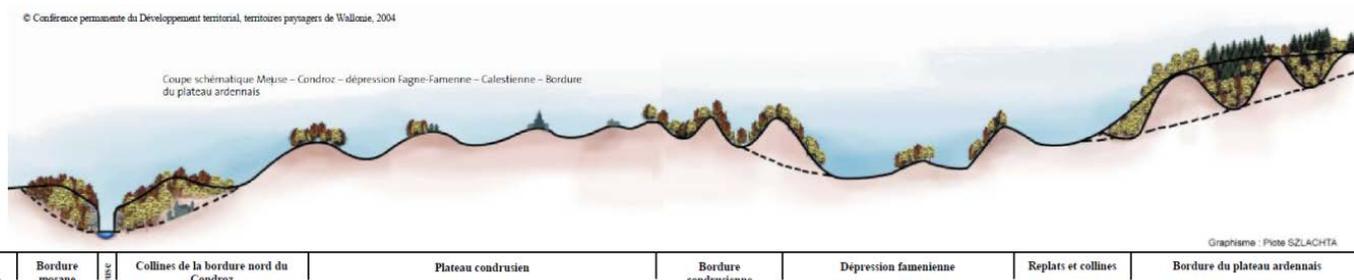
### Station élevage (1 station)

- Marche-en-Famenne (Luxembourg)

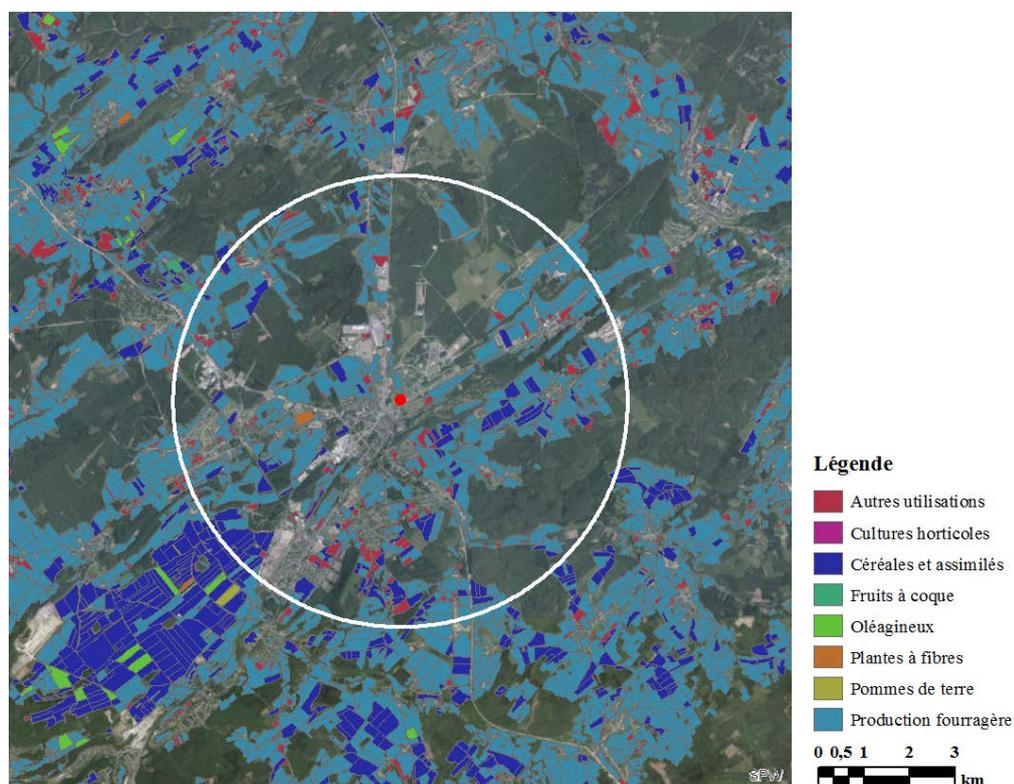
Afin de sélectionner les sites intéressants pour la station de typologie « élevage », le nombre d'animaux (bovins, porcins, ovins, caprins et volailles) élevés par commune a été analysé sur base des données issues de l'enquête agricole de 2013. De par les infrastructures nécessaires à l'élevage de porcins et de volailles, le nombre de porcs et de volailles par commune a été utilisé pour identifier les communes les plus intéressantes pour accueillir une station de typologie « élevage ». Sur la commune de Marche-en-Famenne environ 2000 porcins et plus de 160.000 volailles sont élevés. Notre échantillonneur sera placé sur le toit de la bibliothèque provinciale située à proximité de zones résidentielles, de la maison de la culture, du centre

sportif (football, tennis, athlétisme,...) et d'autres infrastructures accueillant régulièrement les habitants de Marche-en-Famenne et des environs.

Le site militaire «Camp Roi Albert» occupe une superficie de 2800 hectares du N au N-E de la station d'échantillonnage (figure 20). La majorité des terres agricoles entourant la station sont des prairies destinées à la pâture des animaux d'élevage. Cependant, on trouve des terres arables occupées principalement par des cultures de maïs et de céréales à environ 2 km à l'E de la station mais à une altitude plus élevée. Les plus grandes surfaces de terres cultivées se situent au S-O à plus de 4 km de la station.



**Figure 19 :** Coupe schématique Meuse - Condruz - Fagne Famenne - Calestienne - Bordure plateau ardennais (source :(Feltz et al. 2004))



**Figure 20 :** Carte parcellaire agricole anonyme de l'utilisation du sol dans les zones agricoles en 2015 à proximité de la station d'échantillonnage (point rouge) d'élevage de Marche-en-Famene (diamètre du cercle blanc = 10 km)



**Figure 21** : Préleveur à la station d'échantillonnage en zone d'élevage de Marche-en-Famenne

*Stations « autres usages » (2 stations)*

Les utilisations de produits phytosanitaires autres qu'agricoles pourraient influencer les concentrations dans l'air. Dès lors, deux stations « autres usages » ont été choisies afin d'évaluer l'impact de ces utilisations non-agricoles sur les concentrations en pesticides dans l'air. Les types de surfaces les plus intéressantes à considérer pour choisir ces stations sont les surfaces de terrains de sport (terrains de football, golf,...), les espaces verts, les cimetières, les surfaces commerciales, les surfaces industrielles, etc. En effet, sur ce type de surfaces, des produits phytosanitaires sont potentiellement utilisés afin de lutter, notamment, contre les mauvaises herbes. De plus, l'entretien de ces lieux peut être réalisé par des sociétés de parcs et jardins (entretien de haies, de pelouses, ...) qui sont les utilisateurs les plus importants de produits phytosanitaires après les agriculteurs. Les molécules qui sont utilisées par les utilisateurs non-agricoles sont moins nombreuses que les molécules utilisées en agriculture. Les molécules principalement utilisées dans ce cadre sont le glyphosate (substance active du Roundup ; cette molécule n'est pas étudiée dans le cadre de ce projet étant donné la spécificité de la méthode d'analyse inhérente à cette molécule), le diflufenican et l'oxadiazon (ces deux molécules seront analysées dans le cadre de ce projet).

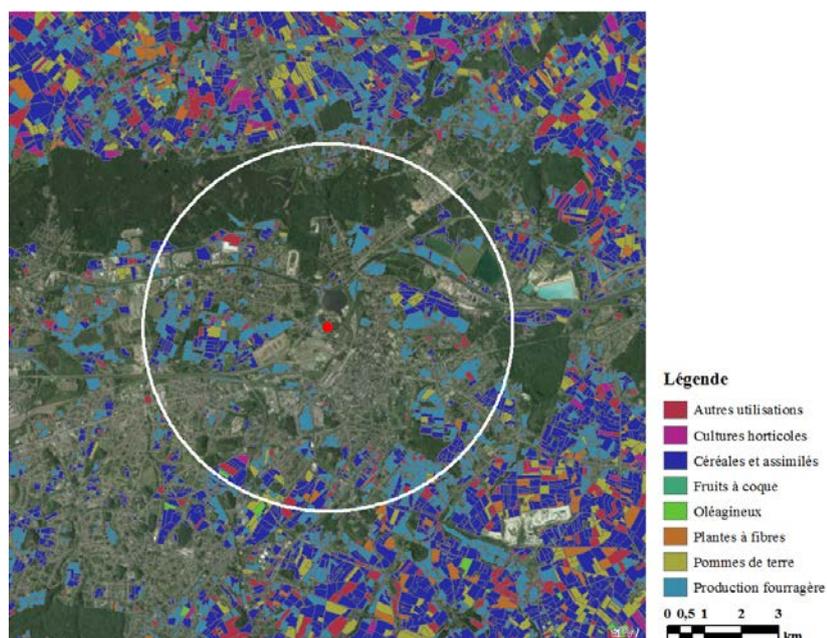
- Mons (Hainaut)

A Mons, la station de la CQA est située à moins de 2 km au nord-ouest de la Grand Place. Cette station est située à proximité du centre récréatif du Grand Large (500 m) qui accueille des infrastructures sportives de l'ADEPS (terrain de sport à 150 m), un site de nautisme récréatif (350 m) et un complexe aquatique (700 m). De plus, la gare de Mons est située à 1 km et la gare d'entretien de Mons est encore plus proche (700 m). Des sites du Ministère des Equipements et des Transports sont également proches de la station (300 m). Des complexes commerciaux et culturels (Imagix, Lotto Mons Expo) sont présents dans un rayon de moins de 1 km de la station de prélèvement. Le centre de formation du Forem et une partie du campus de l'Université de Mons sont également situés à moins d'un kilomètre de la station. Des habitations se trouvent aussi dans l'environnement direct de la station (200 m). Enfin, l'autoroute E19 n'est qu'à 500 m. Ce site présente donc une localisation privilégiée au centre d'une zone présentant des utilisations non-agricoles de pesticides potentiellement importantes.

Les terres agricoles les plus proches sont situées au N et au S de la station à plus de 4 km (figure 23). Au N, la forêt d'Ath constitue une barrière entre la station de Mons et les terres arables situées au N-O.



**Figure 22** : Préleveur à la station d'échantillonnage « autre typologie » de Mons

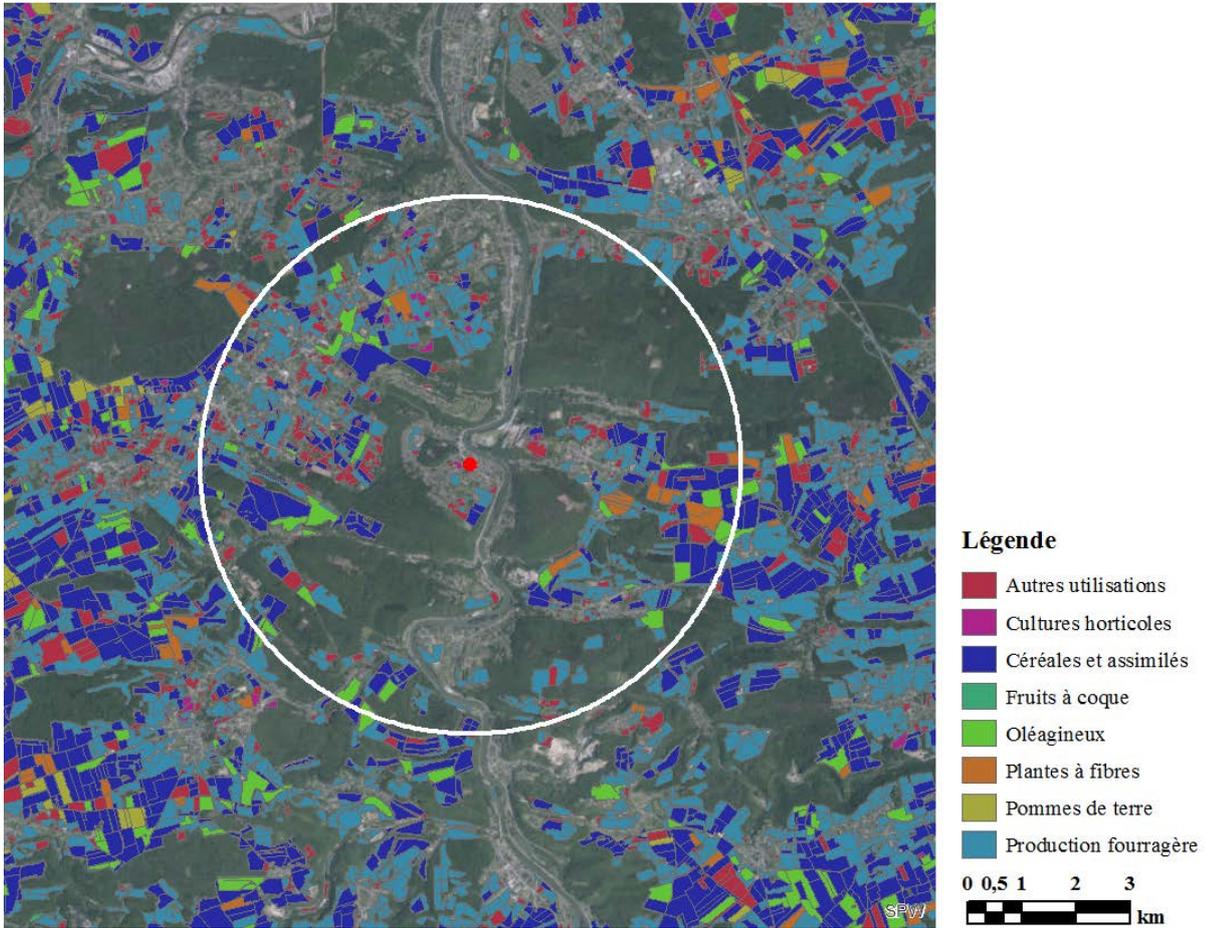


**Figure 23** : Carte parcellaire agricole anonyme de l'utilisation du sol dans les zones agricoles en 2015 à proximité de la station d'échantillonnage (point rouge) « autre typologie » de Mons (diamètre du cercle blanc = 10 km)

- Profondeville (Namur)

A Profondeville, le golf de Rougemont se trouve à proximité d'une zone résidentielle, d'une station d'épuration, d'une carrière et du centre sportif de la Hulle. Le centre hospitalier universitaire de Namur, situé à Godinne, n'est distant que de 2 km du centre de Profondeville. La densité de population sur la commune de Profondeville est de 237,2 habitants/km<sup>2</sup>. Seules quelques cultures sont présentes dans un rayon de 3 km autour de Profondeville et sont situées sur les plateaux surplombants la vallée de la Meuse.

La station d'échantillonnage est située au centre du village à l'arrière de la maison communale sur un toit au premier étage. La machine est donc abritée des vents soufflants du N-E et, dans une moindre mesure, du N. La ville de Profondeville est située dans la vallée de la Meuse, à une altitude d'environ 90 m, et les cultures sont situées sur les plateaux surplombants la vallée, à une altitude de 200 à 250 m. Les cultures les plus proches sont situées à environ 2 km à l'O et à l'E de la maison communale (figure 24). A moins de 1 km au N de la station, le golf de Rougemont s'étend sur une superficie de près de 40 hectares à une altitude de 150 à 200 m. A 500m au N-E de la maison communale se trouve une station d'épuration. De nombreuses zones résidentielles composées de grandes propriétés avec parcs se trouvent sur la commune de Profondeville et dans les alentours, principalement en bord de Meuse.



**Figure 24 :** Carte parcellaire agricole anonyme de l'utilisation du sol dans les zones agricoles en 2015 à proximité de la station d'échantillonnage (point rouge) « autre typologie » de Profondeville (diamètre du cercle blanc = 10 km)



**Figure 25 :** Préleveur à la station d'échantillonnage « autre typologie » de Profondeville

**ANNEXE 2 - Propriétés physicochimiques (pression de vapeur, constante de Henry, volatilité, source : The Pesticide Properties DataBase (PPDB)) des pesticides étudiés et les quantités moyennes utilisées par an sur le blé, les betteraves, les pommes de terre, le maïs, prairies et vergers en Wallonie entre 2010 et 2014.**

CUPs	Chemical class	Vapour pressure at 25°C (Pa)	Henry's law constant at 25°C (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	Volatility	Mean quantity used by professional users in Wallonia between 2010 and 2014 (kg) (Source DAEA)
<b>fungicide</b>					
boscalid	Anilide	7,20E-07	5,18E-08	low volatility	5130,5
captan	Phtalimide	4,20E-06	3,00E-04	medium volatility	18868,3
chlorothalonil	Phtalimide	7,60E-05	2,50E-02	medium volatility	42220,7
cymoxanil	Aliphatic nitrogen	1,50E-04	3,80E-05	high volatility	15267,1
cyproconazole	Conazole	2,60E-05	5,00E-05	medium volatility	1950,0
cyprodinil	Pyrimidine	5,10E-04	5,10E-01	high volatility	937,6
difenoconazole	Conazole	3,33E-08	9,00E-07	low volatility	3220,2
epoxyconazole	Conazole	1,00E-05	4,71E-04	medium volatility	9934,4
fenpropidin	Piperidine	1,70E-02	1,07E+01	high volatility	4937,7
fenpropimorph	Morpholine	3,90E-03	2,74E-04	high volatility	16022,2
iprodione	Dicarboximide	5,00E-07	7,00E-06	low volatility	502,3
kresoxim-methyl	Strobilurine	2,30E-06	3,60E-04	medium volatility	225,3
myclobutanil	Conazole	1,98E-04	4,33E-04	high volatility	155,5
penconazole	Conazole	3,66E-04	6,60E-04	high volatility	88,0
propiconazole	Conazole	5,60E-05	9,20E-05	medium volatility	2843,3
pyrimethanil	Pyrimidine	1,10E-03	3,60E-03	high volatility	310,3
spiroxamine	Morpholine	3,50E-03	3,80E-03	high volatility	6638,7
tebuconazole	Conazole	1,30E-06	1,00E-05	low volatility	6837,4
tetraconazole	Conazole	1,80E-04	3,60E-04	high volatility	261,5
<b>Total</b>					<b>136351,1</b>
<b>herbicide</b>					
2.4-D	Phenoxyacetic acid	9,00E-06	4,00E-06	low volatility	1406,7
2.4-DB	Phenoxyacetic acid	3,58E-03	4,60E-06	medium volatility	2122,4
aclonifen	Diphenyl ether	1,60E-05	3,03E-03	medium volatility	28308,0
benfluralin	Dinitroaniline	1,73E-03	9,10E+00	high volatility	51,8
clopyralid	Pyridinecarboxylic-acid	1,36E-03	1,80E-11	medium volatility	2408,3
diflufenican	Anilide	4,25E-06	4,25E-03	medium volatility	2728,0
dimethenamid-P	Amide	2,51E-03	4,80E-04	high volatility	18233,9
ethofumesate	Benzofurane	3,60E-04	3,72E-03	high volatility	20771,1
linuron	Urea	5,10E-05	2,00E-04	medium volatility	16685,1
MCPA	Phenoxyacetic acid	4,00E-04	5,50E-05	high volatility	14746,3
metazachlor	Anilide	9,30E-05	5,90E-05	medium volatility	197,8
metribuzin	Triazinone	1,21E-04	2,00E-05	high volatility	8264,9
oxadiazon	Oxadiazole	6,70E-04	3,80E-02	high volatility	9,3
pendimethalin	Dinitroaniline	1,94E-03	2,73E-03	high volatility	8251,2
propyzamide	Amide	5,80E-05	7,52E-09	low volatility	0,0
prosulfocarb	Thiocarbamate	7,90E-04	1,52E-02	high volatility	35425,9
S-metolachlor	Chloroacetanilide	3,70E-03	2,20E-03	high volatility	17349,2
terbuthylazine	Triazine	1,20E-04	3,24E-03	high volatility	29286,9
triallate	Thiocarbamate	1,20E-02	8,90E-01	high volatility	6181,9
<b>Total</b>					<b>212428,8</b>
<b>insecticide</b>					
chlorpyrifos-ethyl	Organophosphate	1,43E-03	4,78E-01	high volatility	303,9
cyhalothrin	Pyrethroid	2,00E-07	2,00E-02	medium volatility	216,9
cypermethrin	Pyrethroid	2,30E-07	2,00E-02	medium volatility	1920,0
deltamethrin	Pyrethroid	1,24E-08	3,10E-02	medium volatility	110,0
dimethoate	Organophosphate	2,47E-04	1,42E-06	medium volatility	251,9
ethoprop	Organophosphate	7,80E-02	1,35E-02	high volatility	401,5
fenoxycarb	Carbamate	8,67E-07	3,30E-05	medium volatility	95,9
pirimicarb	Carbamate	4,30E-04	3,30E-05	high volatility	439,7
<b>Total</b>					<b>3739,8</b>

### ANNEXE 3 – Mise au point des méthodes d'analyse

La méthode de prélèvement, d'extraction et d'analyse des pesticides étudiés dans l'air ambiant en Wallonie a été développée et mise au point préalablement au début de l'échantillonnage (voir rapport ISSeP n°03212/2016). Cependant, cette méthode doit être validée selon les critères établis par la Commission Européenne (CE) L221/8 [1]. Cette validation consiste à évaluer la justesse, la spécificité, la robustesse, la stabilité, la récupération, la répétabilité et la reproductibilité intra-laboratoire de la méthode en analysant des échantillons de blancs matrice (cartouches de prélèvement vierges) enrichies avec des quantités connues en chacun des pesticides. Ces analyses sont réalisées à 3 concentrations différentes et en plusieurs réplicats (au minimum 6 par concentration selon les critères établis par la CE). Une première partie de la validation sera réalisée avec le prélèvement d'air (totalité de la méthode de prélèvement et d'analyse) et une seconde partie sera réalisée sans prélèvement d'air (méthode d'extraction et d'analyse en laboratoire uniquement).

Dans un premier temps, la validation de la méthode de prélèvement a été réalisée en collaboration avec la Cellule de la Qualité de l'Air (CQA) selon le processus décrit dans la norme XP X 43-058 [76]. Cette validation va permettre d'évaluer le rendement de récupération total de la méthode. Sur les cartouches vierges, 3 quantités (100, 1000 et 2000 ng) de chaque molécule étudiée ont été ajoutées. Ces quantités correspondent à une concentration d'environ 0,07 ; 0,7 et 1,4 ng/m<sup>3</sup> pour un volume théorique d'environ 1400 m<sup>3</sup> échantillonnés ce qui correspond à la gamme de concentrations en pesticides généralement observée dans les échantillons d'air. De plus une quantité de 250 ng de standards internes terrain ont été également ajoutés à ces cartouches. Les cartouches de prélèvement ont été installées dans la nacelle de prélèvement. Un filtre en quartz de 102 mm de diamètre est placé en amont de la cartouche de prélèvement sur la nacelle de prélèvement. La nacelle de prélèvement est placée dans l'échantillonneur qui pompe l'air avec un débit de 4m<sup>3</sup>/h durant 14 jours. Les échantillonneurs ont été installés dans un local de l'ISSeP afin de limiter les sources de contamination potentielles. En effet, comme observé dans les échantillons issus de la station du Mont-Rigi entre le 28 mai et le 25 juin 2015, certaines molécules peuvent être mesurées à des concentrations pouvant atteindre près de 1 ng/m<sup>3</sup> malgré l'éloignement des terres agricoles. De plus, plus de 10 molécules différentes ont été mesurées dans les échantillons issus de la station de Liège. Dès lors, il était important de réaliser cette validation dans un endroit confiné. L'influence d'une source externe de contamination a également été évaluée à l'aide d'un blanc (cartouche uniquement enrichie avec les standards internes de terrain). Cette cartouche a également été installée dans le local où a été réalisé la validation et l'air a également été aspiré durant 14 jours à un débit de 4 m<sup>3</sup>/h. Au terme des 14 jours de prélèvement, le filtre et la cartouche de prélèvement est extraite et l'analyse des molécules est réalisée selon le protocole défini lors de la mise au point.

Dans un second temps, des cartouches vierges ont été enrichies avec les mêmes quantités de standards analytiques que pour la validation de la méthode de prélèvement, soit 100, 1000 et 2000 ng. Les analyses ont également été réalisées en triplicat pour chaque concentration tel que recommandé par la norme XP X43-059 [77]. En plus des standards analytiques, 250 ng de chaque standard interne, notamment utilisés pour ajuster les rendements de récupération des molécules analysées en HPLC-MS/MS, ont été ajoutés. Les cartouches sont directement extraites selon la méthode définie préalablement au début de l'échantillonnage (voir rapport ISSeP n°03212/2016). Après extraction au soxhlet pendant 4 heures, les extraits sont concentrés puis séparés en 2 aliquotes égales pour l'analyse avec les deux méthodes chromatographiques. Les quantités en substances actives dans chaque fraction est donc théoriquement de 50, 500 et 1000 ng pour les 3 enrichissements.

Les paramètres de justesse, de spécificité, de robustesse, de stabilité, de récupération, de répétabilité et de reproductibilité seront étudiés. Selon les paramètres définis par la CE, la méthode de prélèvement et

d'analyse des pesticides présents dans les échantillons d'air ambiant est considérée comme validée si le rendement de récupération est compris entre 60 et 120%. Selon le document de la CE, la reproductibilité et la répétabilité de la méthode, estimés sur base du coefficient de variation, doivent être inférieurs à 23% pour les concentrations comprises 100 et 1000 ng/g de matière [1]. Etant donné que les concentrations maximales étudiées dans le cadre de ce projet sont très faibles, le coefficient de variation doit être le plus bas possible et la récupération a été jugée acceptable si comprise entre 50 et 150 %. Les résultats ont permis de déterminer de nouvelles limites de quantifications (tableau ci-après). Les résultats obtenus dans les échantillons d'air obtenus dans le cadre de ce projet (volet 1 et volet 2) seront étudiés avec ces nouvelles limites de quantification.

Substances actives	50 ng				500 ng				1000 ng				LOQ (ng/m <sup>3</sup> )
	moyenne (ng)	écart-type (ng)	RSD (%)	rendement (%)	moyenne (ng)	écart-type (ng)	RSD (%)	rendement (%)	moyenne (ng)	écart-type (ng)	RSD (%)	rendement (%)	
2,4-D	38,3	13,6	35,56	69,55	450	100,8	22,39	81,75	1146,5	216,7	18,9	104,14	0,04
2,4-DB	66,9	18,6	27,79	127,91	492,9	70,7	14,34	94,3	1101,4	372	33,77	105,35	0,1
aclonifen	43,1	20,3	47,1	82,4	312,5	258	82,56	59,78	628,3	388,8	61,88	60,1	0,1
boscalid	73,8	17,6	23,91	141,09	669	168	25,11	127,99	1202,4	357,3	29,72	115,02	0,04
clopyralide	40,6	31,8	78,31	69,1	400,6	299,8	74,84	68,21	756,2	303,2	40,09	64,37	0,1
cymoxanil*	58,8	6,7	11,36	112,57	351,3	72,5	20,63	67,21	1018,6	186,5	18,31	97,44	0,04*
cyproconazole	60,1	6,1	10,14	109,77	557,4	64,7	11,6	101,78	1034,9	191,3	18,49	94,49	0,04
diflufenican	43,5	26,7	61,42	80,45	340,8	334	97,99	62,97	576,3	445	77,21	53,24	0,1
diméthénamide-P*	57,7	6,2	10,78	100,51	465,6	86,4	18,56	81,08	922,3	159,2	17,26	80,31	0,04*
diméthoate	46,3	16,6	35,77	84,54	394,5	158,8	40,26	72,03	851,8	324,6	38,1	77,77	0,04
époxyconazole	56,5	12,5	22,12	102,61	507,9	141,4	27,84	92,26	967,4	326,9	33,79	87,88	0,04
fenpropidine	138,1	108,1	78,28	266,29	554,1	94,6	17,07	106,88	598,6	250,5	41,85	57,73	0,1
linuron*	75,3	2,8	3,67	144	631,3	116,1	18,39	120,76	1186,2	183,8	15,5	113,46	0,04*
MCPA	53,4	9,5	17,75	97,26	490,7	60,3	12,3	89,41	1187,6	189,5	15,96	108,2	0,04
métazachlore	46,6	10,6	22,71	85,11	438	107,1	24,46	79,97	924,9	162,5	17,57	84,44	0,04
métribuzine	51,6	14,8	28,77	98,72	457	132,2	28,92	87,42	896,3	304,8	34	85,74	0,04
propiconazole	59,6	13,8	23,17	101,66	515,8	176,7	34,26	88	1000,7	361,5	36,13	85,37	0,04
prosulfocarbe*	60,1	24,4	40,57	103,23	385,5	354,3	91,89	66,23	712,5	535,2	75,12	61,2	0,1*
S-métolachlore*	99,4	36	36,15	155,98	576,1	24,7	4,28	90,36	1183,9	97,5	8,24	92,85	0,04*
spiroxamine*	42,2	6	14,11	92,52	353,6	68,9	19,48	77,46	579,2	171,2	29,55	63,45	0,04*
tébuconazole*	56,3	7,9	14,12	102,75	512,3	95	18,54	93,54	943,2	278,5	29,53	86,12	0,04*
terbutylazine*	48,6	7,7	15,86	89,88	399,7	134	33,53	73,85	822,8	276	33,55	76	0,04*
tétraconazole	99,6	22,2	22,27	95,85	954,4	281,5	29,5	91,87	1772,3	654,3	36,92	85,29	0,04

Tableau: Résultats des rendements de récupération, des coefficients de variations obtenus sur l'ensemble des 6 réplicats étudiés pour les 3 enrichissements étudiés lors de la validation de la méthode de prélèvement et d'analyse et nouvelles limites de quantification des substances actives analysées dans l'air ambiant (\* substances actives pour lesquelles l'ancienne LOQ était de 0,05 ng/m<sup>3</sup>)

Substances actives	50 ng				500 ng				1000 ng				LOQ (ng/m <sup>3</sup> )
	moyenne (ng)	écart-type (ng)	RSD (%)	rendement (%)	moyenne (ng)	écart-type (ng)	RSD (%)	rendement (%)	moyenne (ng)	écart-type (ng)	RSD (%)	rendement (%)	
benfluraline	28,1	13,3	47,39	113,78	143,3	33	23,06	58,13	271,8	74,7	27,49	54,99	0,04
captane	27,4	12,7	46,41	110,67	125,9	26,7	21,24	50,97	266,9	109,3	40,94	54	0,04
chlorothalonil	45,3	37,9	83,68	182,71	100,2	36,9	36,84	40,51	197,2	115,5	58,57	39,9	0,1
chlorpyrifos-éthyl	25,3	2,7	10,85	101,92	156,2	17,6	11,28	63,25	351,6	9,8	2,78	71,14	0,04
cyhalothrine	29,3	7,8	26,54	118,05	157,3	34,9	22,16	63,57	377,2	24,8	6,57	76,32	0,04
cyperméthrine	25	5,4	21,74	100,67	152,4	32,8	21,5	61,6	381,4	21,7	5,69	77,16	0,04
cyprodinil	28	5,3	19,07	112,81	160,5	13,4	8,35	64,96	398,6	18,3	4,59	80,66	0,04
deltaméthrine	22,9	3,5	15,22	92,47	142,1	38,4	27,02	57,37	291,1	31,1	10,68	58,89	0,04
difenoconazole	26	4,7	18,09	104,97	163,5	42,5	26	66,03	309,4	88,3	28,52	62,63	0,04
éthofumésate	32	6,7	21,03	128,59	175,9	25,6	14,56	71,19	412,8	31,7	7,69	83,54	0,1
éthoprophos	9,7	10,7	109,83	39,38	132,3	24,1	18,21	53,65	292,3	22,7	7,76	59,13	0,1
fénoxycarbe	22,9	6,7	29,27	92,34	164,3	44,1	26,86	66,39	399	24	6,02	80,75	0,04
fenpropimorphe	21,1	3	14,05	84,97	122,5	20,2	16,45	49,62	292,1	73,5	25,15	59,09	0,04
iprodione	35,7	8,2	22,96	71,96	305,3	45,1	14,76	61,74	787,8	27,8	3,52	79,7	0,04
krésoxim-méthyl	22,7	4,2	18,57	91,54	153,3	29,7	19,36	61,99	393	14,5	3,7	79,51	0,04
myclobutanil	20,7	3,7	17,89	83,56	153	36,3	23,71	61,81	381,9	14,2	3,73	77,27	0,04
oxadiazon	29,4	4,1	14,11	118,32	167	24,8	14,83	67,57	422,5	26,5	6,28	85,48	0,04
p,p'-DDT	25,4	1,5	5,8	102,27	159,1	29,5	18,52	64,31	396,1	18,9	4,77	80,15	0,04
penconazole	24,3	2,1	8,68	97,78	160,7	24,9	15,49	64,99	393,6	9,8	2,48	79,64	0,04
pendiméthaline	38,3	19,8	51,64	153,73	163,9	29	17,72	66,44	361,7	45,1	12,46	73,19	0,1
pirimicarbe	29,9	5,8	19,44	120,53	163,2	20,1	12,29	66,13	366,9	12,5	3,41	74,23	0,1
propyzamide	11,8	13	109,86	47,75	177,9	30,9	17,34	72,04	370,1	29,3	7,92	74,88	0,1
pyriméthanil	23,6	3,7	15,91	95,08	156,9	21,1	13,47	63,57	374,9	27,1	7,23	75,83	0,04
triallate	43,4	28,8	66,52	173,97	148,6	37,2	25,06	60,33	281,7	51	18,1	57	0,1

Tableau: Résultats des rendements de récupération, des coefficients de variations obtenus sur l'ensemble des 6 réplicats étudiés pour les 3 enrichissements étudiés lors de la validation de la méthode de prélèvement et d'analyse et nouvelles limites de quantification des substances actives analysées dans l'air ambiant (\* substances actives pour lesquelles l'ancienne LOQ était de 0,05 ng/m<sup>3</sup>)

ANNEXE 4 – Plan d'échantillonnage de la campagne 2015-2016 : nombre d'échantillons, blancs et QC analysés par période d'échantillonnage

Période de prélèvement	Lieu de prélèvement	Nature de l'échantillon	Nombre d'échantillons	Période de prélèvement	Lieu de prélèvement	Nature de l'échantillon	Nombre d'échantillons
28/05/15 – 11/06/15	Station 1 à 12	environnemental	12	26/11/15 – 10/12/15	Station 1 à 12	environnemental	12
	Station 1	Blanc terrain	1		Station 10	Blanc terrain	1
	QC	Blanc enrichi	1		QC	Blanc enrichi	1
11/06/15 – 25/06/15	Station 1 à 12	environnemental	12	24/12/15 – 07/01/16	Station 1 à 12	environnemental	12
	Station 2	Blanc terrain	1		Station 12	Blanc terrain	1
25/06/15 – 09/07/15	Station 1 à 12	environnemental	12		QC	Blanc enrichi	1
	Station 3	Blanc terrain	1	21/01/16 – 04/02/16	Station 1 à 12	environnemental	12
	QC	Blanc enrichi	1		Station 1	Blanc terrain	1
09/07/15 – 23/07/15	Station 1 à 12	environnemental	12		QC	Blanc enrichi	1
	Station 4	Blanc terrain	1	18/02/16 – 03/03/16	Station 1 à 12	environnemental	12
23/07/15 – 06/08/15	Station 1 à 12	environnemental	12		Station 2	Blanc terrain	1
	Station 5	Blanc terrain	1	17/03/16 – 31/03/16	Station 1 à 12	environnemental	12
	QC	Blanc enrichi	1		Station 3	Blanc terrain	1
06/08/15 – 20/08/15	Station 1 à 12	environnemental	12		QC	Blanc enrichi	1
	Station 6	Blanc terrain	1	31/03/16 – 14/04/16	Station 1 à 12	environnemental	12
20/08/15 – 03/09/15	Station 1 à 12	environnemental	12		Station 4	Blanc terrain	1
	Station 6	Blanc terrain	1		QC	Blanc enrichi	1
	QC	Blanc enrichi	1	14/04/16- 28/04/16	Station 1 à 12	environnemental	12
03/09/15 – 17/09/15	Station 1 à 12	environnemental	12		Station 5	Blanc terrain	1
	Station 7	Blanc terrain	1	28/04/16 – 12/05/15	Station 1 à 12	environnemental	12
01/10/15 – 15/10/15	Station 1 à 12	environnemental	12		Station 6	Blanc terrain	1
	Station 8	Blanc terrain	1		QC	Blanc enrichi	1
	QC	Blanc enrichi	1	12/05/16 – 26/05/16	Station 1 à 12	environnemental	12
29/10/15 – 12/11/15	Station 1 à 12	environnemental	12		Station 7	Blanc terrain	1
	Station 9	Blanc terrain	1				
	QC	Blanc enrichi	1				

**ANNEXE 5 – Quantités utilisées en région wallonne par les agriculteurs en 2015 et 2016 pour les 46 SA étudiées. Détails selon les super régions culturales (source : DAEA) et quantités de SA vendues en Belgique en 2016 avec le ratio amateur/professionnel (source : SPF santé publique).**

substances actives	2015				
	TOTAL RW (kg)	DETAIL SELON SUPER REGION			
		CONDROZ (kg)	CULTURE (kg)	HERBAGERE_LAIT (kg)	HERBAGERE_VIANDE (kg)
2,4-D	2.528	130	2.291	34	73
2,4-DB	1.587	97	89	0	1.401
aclonifen	32.712	3.959	28.376	157	220
benfluraline	8.776	946	7.700	78	52
boscalid	6.405	1.328	4.713	140	224
captane	11.379	945	8.606	1.660	168
chlorothalonil	54.726	10.724	40.989	1.195	1.818
chlorpyrifos-methyl	0	0	0	0	0
clopyralide	2.538	399	1.839	69	231
cymoxanil	14.829	1.081	13.657	78	13
cypermethrine	660	217	305	66	73
cyproconazole	2.106	486	1.467	64	89
cyprodinil	4.897	1.344	2.882	290	380
deltamethrine	108	20	66	6	17
dimethenamide-P	23.722	3.203	18.170	674	1.676
dimethoate	134	0	134	0	0
epoxyconazole	12.391	2.995	8.366	332	698
ethofumesate	17.676	2.774	14.347	240	314
ethoprophos	0	0	0	0	0
fenoxycarbe	26	2	20	4	0
fenpropidine	6.801	1.394	5.176	90	140
fenpropimorphe	17.219	4.408	12.029	224	558
iprodione	1.808	276	1.505	19	8
kresoxim-methyl	94	7	73	13	1
lambda-cyhalothrine	355	117	213	5	20
linuron	16.704	444	16.040	207	13
MCPA	11.092	1.687	6.971	373	2.061
metazachlore	7.412	3.938	1.817	205	1.451
oxadiazon	0	0	0	0	0
penconazole	96	7	74	13	1
pendimethaline	18.399	4.239	9.731	872	3.557
pirimicarbe	2.311	379	1.875	46	11
propiconazole	3.277	633	2.411	100	132
propyzamide	3.811	473	3.279	36	23
prosulfocarbe	25.594	7.802	17.405	122	264
pyrimethanil	72	9	46	16	2
S-metolachlore	18.207	2.104	13.424	973	1.706
spiroxamine	6.817	1.192	4.996	46	582
tebuconazole	11.144	2.330	7.624	163	1.027
terbuthylazine	30.058	4.678	16.300	2.746	6.334
tetraconazole	40	0	40	0	0
triallate	5.573	550	4.883	5	135
difenoconazole	5.439	506	4.817	69	47
diflufenican	4.764	1.256	3.068	116	324
metribuzine	8.981	1.095	7.746	43	96
myclobutanil	139	11	107	19	2

(Source : DAEA)

substances actives	2016				
	TOTAL RW (kg)	DETAIL SELON SUPER REGION			
		CONDROZ (kg)	CULTURE (kg)	HERBAGERE_LAIT (kg)	HERBAGERE_VIANDE (kg)
2,4-D	1.233	25	1.087	4	117
2,4-DB	1.983	72	90	57	1.765
aclonifen	40.071	5.961	33.517	289	305
benfluraline	8.800	868	7.802	63	67
boscalid	7.673	1.946	5.129	212	385
captane	19.062	1.332	13.628	3.794	307
chlorothalonil	63.019	12.039	46.362	1.356	3.262
chlorpyriphos-methyl	0	0	0	0	0
clopyralide	2.140	269	1.628	59	184
cymoxanil	35.161	2.633	32.223	254	52
cypermethrine	781	187	443	29	122
cyproconazole	2.251	361	1.759	52	79
cyprodinil	5.039	1.172	3.447	122	298
deltamethrine	141	42	87	3	9
dimethenamide-P	31.165	4.855	23.485	805	2.020
dimethoate	91	0	91	0	0
epoxyconazole	12.107	2.325	8.760	284	737
ethofumesate	19.294	3.146	15.682	272	193
ethoprophos	0	0	0	0	0
fenoxycarbe	34	2	24	7	1
fenpropidine	6.354	963	5.097	120	174
fenpropimorphe	12.748	2.216	9.584	294	654
iprodione	2.206	309	1.860	19	18
kresoxim-methyl	109	7	79	21	2
lambda-cyhalothrine	459	78	343	5	33
linuron	15.921	842	14.825	220	33
MCPA	8.357	1.108	5.515	374	1.360
metazachlore	7.994	4.836	1.468	180	1.511
oxadiazon	0	0	0	0	0
penconazole	97	7	70	19	2
pendimethaline	19.806	4.581	11.372	690	3.163
pirimicarbe	1.574	221	1.288	32	34
propiconazole	3.449	672	2.600	68	109
propyzamide	3.865	556	3.247	32	31
prosulfocarbe	40.476	9.182	29.743	1.356	195
pyrimethanil	196	17	127	48	4
S-metolachlore	17.048	2.287	11.781	1.236	1.745
spiroxamine	3.687	828	2.349	67	442
tebuconazole	12.649	2.785	8.589	234	1.042
terbuthylazine	22.749	4.438	11.428	2.127	4.755
tetraconazole	132	11	110	0	12
triallate	5.792	709	4.973	4	105
difenoconazole	8.773	1.513	7.092	131	37
diflufenican	6.642	1.928	4.134	115	463
metribuzine	9.012	1.426	7.454	64	68
myclobutanil	4	0	3	1	0

(Source : DAEA)

Substance active	Total vendu en 2016 en Belgique (kg)	Amateur (kg)	%Amateur	Pro (kg)	%Pro
2,4-D	20511,26	2950,01	14,38	17561,25	85,62
2,4-DB	2908,00	0,00	0,00	2908,00	100,00
ACLONIFEN	76083,00	0,00	0,00	76083,00	100,00
BENFLURALINE	20156,40	0,00	0,00	20156,40	100,00
BOSCALID	28116,67	0,00	0,00	28116,67	100,00
CAPTANE	247464,00	0,00	0,00	247464,00	100,00
CHLOROTHALONIL	122413,07	0,00	0,00	122413,07	100,00
CHLORPYRIPHOS	29323,66	154,26	0,53	29169,40	99,47
CLOPYRALIDE	9078,96	98,88	1,09	8980,08	98,91
CYMOXANIL	90515,25	0,00	0,00	90515,25	100,00
CYPERMETHRINE	3314,21	50,08	1,51	3264,13	98,49
CYPROCONAZOLE	4578,72	0,00	0,00	4578,72	100,00
CYPRODINIL	13520,00	0,00	0,00	13520,00	100,00
DELTAMETHRINE	911,65	8,63	0,95	903,03	99,05
DIFENOCONAZOLE	27842,30	91,65	0,33	27750,65	99,67
DIFLUFENICAN	14262,32	12,42	0,09	14249,90	99,91
DIMETHENAMIDE-P	125067,20	0,00	0,00	125067,20	100,00
DIMETHOATE	21206,00	0,00	0,00	21206,00	100,00
EPOXYCONAZOLE	21187,45	0,00	0,00	21187,45	100,00
ETHOFUMESATE	40127,29	0,00	0,00	40127,29	100,00
ETHOPROPHOS	9063,00	0,00	0,00	9063,00	100,00
FENOXYCARBE	556,50	0,00	0,00	556,50	100,00
FENPROPIDINE	10007,00	0,00	0,00	10007,00	100,00
FENPROPIMORPHE	24234,37	0,00	0,00	24234,37	100,00
IPRODIONE	18938,86	230,25	1,22	18708,61	98,78
KRESOXIM-METHYL	1016,70	0,00	0,00	1016,70	100,00
LAMBDA-CYHALOTHRINE	1968,45	2,85	0,14	1965,60	99,86
LINURON	95500,00	0,00	0,00	95500,00	100,00
MCPA	83793,75	2775,65	3,31	81018,10	96,69
METAZACHLORE	13958,90	108,15	0,77	13850,75	99,23
METRIBUZINE	15544,40	0,00	0,00	15544,40	100,00
MYCLOBUTANIL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OXADIAZON	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PENCONAZOLE	1042,20	0,00	0,00	1042,20	100,00
PENDIMETHALINE	81540,31	0,00	0,00	81540,31	100,00
PIRIMICARBE	9021,17	15,17	0,17	9006,00	99,83
PROPICONAZOLE	6546,65	0,00	0,00	6546,65	100,00
PROPYZAMIDE	15271,00	0,00	0,00	15271,00	100,00
PROSULFOCARBE	156840,00	0,00	0,00	156840,00	100,00
PYRIMETHANIL	11416,40	0,00	0,00	11416,40	100,00
S-METOLACHLORE	94526,20	0,00	0,00	94526,20	100,00
SPIROXAMINE	12043,00	0,00	0,00	12043,00	100,00
TEBUCONAZOLE	26482,77	28,17	0,11	26454,60	99,89
TERBUTHYLAZINE	50742,17	0,00	0,00	50742,17	100,00
TETRACONAZOLE	1243,27	218,02	17,54	1025,25	82,46
TRIALATE	9830,40	0,00	0,00	9830,40	100,00

(Source : SPF Santé publique)

**ANNEXE 6 – Moyennes des concentrations de pesticides mesurées par stations d'échantillonnage en Wallonie sur les 19 campagnes d'échantillonnage (S.D. : écart-type)**

CUPs	Chemical class	LOQ (ng/m <sup>3</sup> )	Frequency of quantification (% > LOQ)	WMS	HLV	CHA	LGE	GBX	LLN	DOU	TLT	OUP	MEF	MON	PFV
				Mean ± S.D. (ng/m <sup>3</sup> )											
chlorothalonil	fungicide	0,1	47,1%	0,38 ± 0,34	0,5 ± 0,22	1,74 ± 1,51	0,64 ± 0,51	1,99 ± 4,22	1,94 ± 2,56	1,41 ± 1,29	1,54 ± 2,66	1,05 ± 0,87	0,64 ± 0,59	0,74 ± 0,58	0,71 ± 0,62
captan	fungicide	0,04	33,5%	0,07 ± 0,01	0,06	0,38 ± 0,26	0,3 ± 0,19	0,22 ± 0,2	0,41 ± 0,51	0,2 ± 0,24	0,24 ± 0,19	1,51 ± 1,7	0,19 ± 0,1	0,18 ± 0,2	0,19 ± 0,12
cymoxanil	fungicide	0,04	23,0%	0,08 ± 0,04	0,09 ± 0,03	0,26 ± 0,27	0,15 ± 0,1	0,25 ± 0,18	0,21 ± 0,19	0,29 ± 0,36	0,22 ± 0,09	0,32 ± 0,34	0,11 ± 0,04	0,16 ± 0,09	0,17 ± 0,06
spiroxamine	fungicide	0,04	21,2%	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,03	0,11 ± 0,09	0,04 ± 0,01	0,05	0,07 ± 0,04	0,08 ± 0,06	0,08 ± 0,04	0,08 ± 0,05	0,05 ± 0,01	0,13 ± 0,03	0,05 ± 0,02
fenpropidin	fungicide	0,1	20,8%	0,15 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,28 ± 0,17	0,36 ± 0,24	0,93 ± 0,64	0,47 ± 0,11	0,26 ± 0,16	0,38 ± 0,29	0,67 ± 0,25	0,14 ± 0,01	0,29 ± 0,15	0,32 ± 0,17
fenpropimorph	fungicide	0,04	14,1%	0,05	0,19	0,07 ± 0,04	0,07 ± 0,05	0,1 ± 0,04	0,26 ± 0,23	0,09 ± 0,03	0,1 ± 0,06	0,44 ± 0,74	0,1 ± 0,06	0,17 ± 0,08	0,12 ± 0,12
propiconazole	fungicide	0,04	12,8%	-	0,04	0,05 ± 0,01	0,04	0,04	0,05	0,06 ± 0,02	0,06 ± 0,02	0,07 ± 0,04	0,08 ± 0,02	0,63 ± 1,01	0,24 ± 0,27
cyprodinil	fungicide	0,04	9,7%	-	-	0,08	0,04	0,05	0,07 ± 0,03	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,05	0,2 ± 0,33	0,05	-	0,09 ± 0,04
tebuconazole	fungicide	0,04	7,1%	-	0,04	0,08 ± 0,02	0,05	0,06 ± 0,03	0,11 ± 0,1	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	-	0,08	-
pyrimethanil	fungicide	0,04	4,0%	-	-	-	0,07 ± 0,01	-	0,1 ± 0,01	-	0,06	0,23 ± 0,2	-	-	-
boscalid	fungicide	0,04	3,5%	-	-	0,04 ± 0	-	0,06	-	-	-	0,1 ± 0,05	-	-	0,05
difenoconazole	fungicide	0,04	2,2%	-	-	-	-	0,05	-	0,07	-	0,11 ± 0,06	-	-	-
kresoxim-methyl	fungicide	0,04	1,8%	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07 ± 0,06	-	-	-
epoxyconazole	fungicide	0,04	1,3%	-	-	0,05	-	-	0,06	-	-	0,04	-	-	-
tetraconazole	fungicide	0,04	0,4%	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-
iprodione	fungicide	0,04	0,4%	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-
triallate	herbicide	0,1	46,7%	0,26 ± 0,23	0,36 ± 0,49	0,37 ± 0,17	0,28 ± 0,12	0,26 ± 0,21	0,49 ± 0,36	0,55 ± 0,44	0,66 ± 0,63	0,51 ± 0,36	0,26 ± 0,25	0,41 ± 0,25	0,25 ± 0,16
benfluralin	herbicide	0,04	42,7%	-	-	0,15 ± 0,11	0,11 ± 0,06	0,17 ± 0,12	0,3 ± 0,42	0,18 ± 0,14	0,45 ± 0,5	1,23 ± 0,81	-	0,11 ± 0,05	0,07 ± 0,04
pendimethalin	herbicide	0,1	41,9%	0,11	0,34 ± 0,28	0,36 ± 0,29	0,26 ± 0,21	0,38 ± 0,41	0,41 ± 0,35	0,32 ± 0,35	0,7 ± 0,84	0,34 ± 0,2	0,22 ± 0,08	0,29 ± 0,27	0,18 ± 0,06
S-metolachlor	herbicide	0,04	25,7%	-	-	0,23 ± 0,23	0,15 ± 0,06	0,49 ± 0,53	0,37 ± 0,38	0,25 ± 0,15	0,14 ± 0,07	0,69 ± 0,63	0,06 ± 0,02	0,12 ± 0,08	0,09 ± 0,03
prosulfocarb	herbicide	0,1	19,9%	0,23	0,68	0,44 ± 0,4	0,4 ± 0,02	0,59 ± 0,58	0,56 ± 0,5	0,79 ± 1,19	0,27 ± 0,09	0,36 ± 0,25	0,11	0,94 ± 1,09	0,2 ± 0,11
terbuthylazine	herbicide	0,04	17,7%	-	0,13 ± 0,1	0,21 ± 0,17	0,12 ± 0,04	0,19 ± 0,08	0,15 ± 0,05	0,13 ± 0,03	0,14 ± 0,08	0,16 ± 0,11	0,08 ± 0,03	0,12 ± 0,06	0,1 ± 0,06
ethofumesate	herbicide	0,1	10,6%	-	-	0,17 ± 0,09	0,15 ± 0,05	0,15 ± 0,06	0,36 ± 0,19	0,17 ± 0,1	0,14 ± 0,04	0,23 ± 0,1	-	0,14 ± 0,03	0,14
dimethenamid-P	herbicide	0,04	8,4%	-	-	0,07 ± 0,04	0,04	0,11 ± 0	0,08 ± 0	0,09 ± 0,02	0,07 ± 0,02	0,17 ± 0,14	-	0,06	-
propyzamid	herbicide	0,1	7,0%	-	0,21	0,16 ± 0,01	-	0,1 ± 0	0,23 ± 0,17	-	0,15 ± 0,06	0,41 ± 0,33	0,13	0,15 ± 0,02	-
linuron	herbicide	0,04	4,4%	-	-	0,12	-	-	0,06 ± 0,02	0,21	-	0,16 ± 0,12	-	0,06 ± 0,01	-
oxadiazon	herbicide	0,04	3,1%	-	-	0,05 ± 0,01	-	-	-	0,05 ± 0	-	-	-	-	0,07 ± 0
MCPA	herbicide	0,04	2,7%	-	-	0,07	-	0,05 ± 0	0,07 ± 0,02	-	-	0,06	-	-	-
metazachlor	herbicide	0,04	0,9%	-	0,08	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
chlorpyrifos-ethyl	insecticide	0,04	12,3%	-	-	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,26	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,02	0,12 ± 0,11	0,04	-	0,05 ± 0	0,15 ± 0,08
cyhalothrin	insecticide	0,04	0,4%	-	-	-	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-
cypermethrin	insecticide	0,04	0,4%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	-	-
fenoxy carb	insecticide	0,04	0,4%	-	-	-	-	-	-	-	-	0,14	-	-	-

Number of CUPs <LOQ		24	19	8	14	11	10	10	13	5	18	14	15
Number of CUPs measured		9	14	25	19	22	23	23	20	28	15	19	18
Total number of CUPs		33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33

**ANNEXE 7 – Moyennes des concentrations de pesticides mesurées dans l'air ambiant par campagne d'échantillonnage entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016 sur les 12 stations d'échantillonnage en Wallonie (S.D. : écart-type)**

CUPS	Chemical class	LOQ (ng/m <sup>3</sup> )	Freq. of quantification (% > LOQ)	2015/05/28 to 2015/06/11	2015/06/11 to 2015/06/25	2015/06/25 to 2015/07/09	2015/07/09 to 2015/07/23	2015/07/23 to 2015/08/06	2015/08/06 to 2015/08/20	2015/08/20 to 2015/09/03	2015/09/03 to 2015/09/17	2015/10/01 to 2015/10/15	2015/10/29 to 2015/11/12	2015/11/26 to 2015/12/10	2015/12/24 to 2016/01/07	2016/01/21 to 2016/02/04	2016/02/18 to 2016/03/03	2016/03/17 to 2016/03/31	2016/03/31 to 2016/04/14	2016/04/14 to 2016/04/28	2016/04/28 to 2016/05/12	2016/05/12 to 2016/05/26
				Mean ± S.D. (ng/m3)																		
chlorothalonil	fungicide	0,1	47,1%	3,52 ± 3,54	1,02 ± 0,69	1,02 ± 0,76	0,38 ± 0,18	0,22 ± 0,12	0,16 ± 0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,18 ± 0,05	0,56 ± 0,28	1,87 ± 2,31	1,39 ± 0,93
captan	fungicide	0,04	33,5%	0,55 ± 0,63	0,99 ± 2,27	0,75 ± 1,11	0,38	0,31 ± 0,43	0,28 ± 0,41	0,23	0,11 ± 0,08	0,08 ± 0,03	-	-	-	-	-	-	0,16 ± 0,19	0,65 ± 0,51	0,42 ± 0,51	0,51 ± 0,58
cymoxanil	fungicide	0,04	23,0%	0,08 ± 0,03	0,25 ± 0,19	0,37 ± 0,24	0,27 ± 0,24	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0	0,06 ± 0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
spiroxamine	fungicide	0,04	21,2%	0,06 ± 0,04	0,15 ± 0,08	0,08 ± 0,04	0,07 ± 0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	0,05 ± 0,01	0,09 ± 0,04	0,06 ± 0,02
fenpropidin	fungicide	0,1	20,8%	-	-	-	0,35	0,53 ± 0,27	0,61 ± 0,46	0,27 ± 0,18	0,29 ± 0,11	0,12	-	-	-	-	-	-	0,15 ± 0,05	-	0,30	0,13 ± 0,03
fenpropimorph	fungicide	0,04	14,1%	0,05 ± 0,02	-	-	-	0,07 ± 0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07 ± 0,02	0,31 ± 0,42	0,1 ± 0,05
propiconazole	fungicide	0,04	12,8%	-	-	0,06 ± 0,04	0,06	-	-	0,07 ± 0,03	0,11 ± 0,14	1,80	-	-	-	-	-	-	-	0,06 ± 0,02	0,05 ± 0,01	-
cyprodinil	fungicide	0,04	9,7%	-	-	-	-	0,04	0,08	0,1 ± 0,09	0,53 ± 0,66	0,05	-	-	-	-	-	-	0,05 ± 0,01	0,09 ± 0,03	0,08	0,06 ± 0,03
tebuconazole	fungicide	0,04	7,1%	0,06 ± 0,02	0,07 ± 0,03	0,04 ± 0	0,05	-	-	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pyrimethanil	fungicide	0,04	4,0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08 ± 0,02	0,21 ± 0,21	0,09 ± 0,05
boscalid	fungicide	0,04	3,5%	-	0,05	-	-	-	0,06	0,11	0,06	0,09 ± 0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	-
difenoconazole	fungicide	0,04	2,2%	0,09	0,18	0,07	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05
kresoxim-methyl	fungicide	0,04	1,8%	0,05	0,05	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,16
epoxyconazole	fungicide	0,04	1,3%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05 ± 0,01	-
tetraconazole	fungicide	0,04	0,4%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-
iprodione	fungicide	0,04	0,4%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06

	de																					
triallate	herbicide	0,1	46,7%	0,4 ± 0,23	0,26 ± 0,12	0,19 ± 0,09	0,24 ± 0,16	0,19	0,12	0,13 ± 0,05	0,13 ± 0	0,75 ± 0,25	0,27 ± 0,09	0,14 ± 0,02	-	-	-	0,63 ± 0,78	0,46 ± 0,34	0,38 ± 0,22	0,49 ± 0,49	0,64 ± 0,37
benfluralin	herbicide	0,04	42,7%	0,44 ± 0,76	0,3 ± 0,41	0,39 ± 0,62	0,33 ± 0,42	0,36 ± 0,65	0,17 ± 0,26	0,14 ± 0,15	0,09 ± 0,07	0,11 ± 0,12	0,33	-	-	-	-	0,31 ± 0,56	0,53 ± 0,63	0,46 ± 0,68	0,61 ± 0,85	0,38 ± 0,45
pendimethalin	herbicide	0,1	41,9%	0,51 ± 0,35	0,42 ± 0,43	0,23 ± 0,18	0,25 ± 0,07	0,16 ± 0,07	0,16 ± 0,04	0,10	0,13	0,19 ± 0,03	0,87 ± 0,84	0,2 ± 0,16	0,17	0,18	-	0,15 ± 0,06	0,13 ± 0,03	0,18 ± 0,05	0,33 ± 0,3	0,51 ± 0,34
S-metolachlor	herbicide	0,04	25,7%	0,51 ± 0,49	0,45 ± 0,39	0,35 ± 0,51	0,11 ± 0,08	0,1 ± 0,04	0,08 ± 0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07 ± 0,03	0,25 ± 0,28
prosulfocarb	herbicide	0,1	19,9%	0,48 ± 0,39	0,23 ± 0,09	0,12	0,12 ± 0,01	-	-	-	-	0,12 ± 0,03	1,06 ± 1,01	0,17 ± 0,05	-	-	-	-	-	-	0,15	0,53 ± 0,3
terbuthylazine	herbicide	0,04	17,7%	0,17 ± 0,05	0,19 ± 0,11	0,11 ± 0,04	0,07 ± 0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07 ± 0,03
ethofumesate	herbicide	0,1	10,6%	0,14 ± 0,03	0,13 ± 0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,21 ± 0,17	0,26 ± 0,1
dimethenamid-P	herbicide	0,04	8,4%	0,11 ± 0,06	0,08 ± 0,02	0,05	0,09	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,14 ± 0,14
propyzamid	herbicide	0,1	7,0%	0,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15 ± 0,04	0,14 ± 0,04	-	-	-	-	0,54 ± 0,5	0,25 ± 0,13	0,13 ± 0,03
linuron	herbicide	0,04	4,4%	0,05	-	0,32	0,18	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,11 ± 0,06
oxadiazon	herbicide	0,04	3,1%	0,07	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MCPA	herbicide	0,04	2,7%	-	0,05	-	-	-	-	0,05 ± 0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07 ± 0,01	-
metazachlor	herbicide	0,04	0,9%	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
chlorpyrifos-ethyl	insecticide	0,04	12,3%	0,04	0,1 ± 0,07	0,07	0,14 ± 0,11	-	0,07	0,05	0,04	0,08 ± 0,03	0,05 ± 0,01	0,05	-	-	0,04	0,06 ± 0,03	0,06 ± 0,02	0,07	-	0,13 ± 0,09
cyhalothrin	insecticide	0,04	0,4%	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
cypermethrin	insecticide	0,04	0,4%	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
fenoxycarb	insecticide	0,04	0,4%	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Nb of CUPs <LOQ		12	14	14	15	22	21	21	22	22	28	28	31	32	30	29	25	21	14	12
Nb of CUPs >LOQ		21	19	19	18	11	12	12	11	11	5	5	2	1	3	4	8	12	19	21
Total number of CUPs		33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33

## ANNEXE 8 - Analyse des résultats pour les substances actives hors du top 10 des plus fréquemment trouvées

### Les fongicides

Le **fenpropimorphe** (3<sup>e</sup> au niveau quantitatif) est un fongicide très volatil de la famille des morpholines principalement utilisées sur les cultures de céréales. Il a été détecté dans 22% des échantillons. Aucune toxicité à long terme ne lui est associée mais le fenpropimorphe présente une toxicité aiguë élevée. Au Mont Rigi, le fenpropimorphe a été mesuré 1 fois en avril. La moyenne des concentrations en fenpropimorphe mesurées était de  $0,16 \pm 0,27$  ng/m<sup>3</sup>. La concentration maximale a été mesurée à la station d'OUP (1,55 ng/m<sup>3</sup>).

#### Fenpropimorphe

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - Bretagne	1,7 - 0,21	Conc. max 2006 / 2010	AirBreizh, 2012, 2007
France – région du Centre	> 1 13.2	Conc. Régulièrement supérieure à Conc. Max en 2006	Coscollà et al., 2010, Lig'air, 2015
République tchèque	0,07	Conc.max hiver 2012-13, éch. hebdomadaires	Degrendele et al., 2016

Bien que détecté dans plus d'un tiers des échantillons, le **boscalide** de la famille des anilides n'a été mesuré à des concentrations supérieures à la limite de quantification que dans 3,5% des échantillons. La concentration la plus élevée était de 0,16 ng/m<sup>3</sup> et a été mesurée à OUP en octobre 2015. Ce fongicide à large spectre est utilisé sur les céréales, les pommes de terre, le maïs et les vergers. La quantité moyenne utilisée en Wallonie entre 2010 et 2014 était de 5 130 kg, 6405 kg en 2015 (annexe 5). Le boscalide a été détecté dans au moins un échantillon des 12 sites d'échantillonnage entre avril et octobre. Il a toutefois été détecté dans 2 échantillons de la station de référence au Mont-Rigi. Le boscalide est un cancérigène possible pour l'homme.

#### Boscalide

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - Alsace	0,55 à 0,81	détecté dans 100% des d'éch. 48h	Schummer et al., 2010a
France - Poitou-Charentes	0,29 - 0,01	conc. max – moy	ATMO-Poitou-Charentes, 2017
Afrique du Sud - Le Cap	0,6	durant la pulvérisation	Dalvie et al., 2014

**Parmi les 19 fongicides analysés, figurent 8 conazoles.** La volatilité des conazoles est plus faible. Le tetra-, le diféno-, le tébu- et le propi- sont cancérigènes possible pour l'homme (selon la liste US EPA). Six d'entre eux sont classés par l'Europe comme perturbateurs endocriniens : le tébu-, le propi-, le penco-, l'époxy-, le difénoconazole et le myclobutanil. Ce dernier est également toxique pour la reproduction et le développement. Les conazoles ont été peu souvent retrouvés dans nos échantillons.

Les 5 premiers présentent des quantités d'utilisation entre 12 et 2 tonnes annuels (données utilisation moyenne pour 2015-2016). Leur volatilité est moyenne à faible.

- **L'époxyconazole (12.2T), le tébuconazole (11.9T) le difénoconazole (7.1T)** étaient les conazoles les plus fréquemment détectés dans les échantillons, avec des fréquences de quantification de 1,3, 7,1 et 2,2 %. Le difénoconazole et le tébuconazole, de volatilité moyenne, ont tous deux présenté une concentration maximale de 0,18 ng/m<sup>3</sup>, tandis que la concentration maximale d'époxyconazole (peu volatil) était de 0,06 ng/m<sup>3</sup> (tableau 5).

- le **cyproconazole (volatilité moyenne, 2.2T) a été détecté 5 fois à des concentrations non quantifiables**. Entre 2015 et 2016, une quantité moyenne de 2179 kg de cyproconazole a été utilisée en Wallonie sur les céréales au cours de la mi-floraison. Nos résultats suggèrent que la détection du cyproconazole est en accord avec ses utilisations car les sites d'échantillonnage où il a été détecté sont situés dans une région agricole où les cultures céréalières sont fréquentes (DOU, MON, CHA, LLN) et où la période de détection, (avril à mai 2016) correspond au traitement du blé. Cependant, sa volatilité moyenne pourrait expliquer les faibles concentrations de détection mesurées.
- Le **propiconazole (volatilité moyenne, 3.4T) est un fongicide à large spectre**. Il a été détecté dans 40% des échantillons mais en concentration quantifiable dans seulement 14% des échantillons. La concentration moyenne des échantillons était de 0.13 ng/m<sup>3</sup> (tableau 3). Il n'a pas été observé à la station de référence de WMS mais il a été mesuré à HLV.

**Les 3 suivants présentent des quantités utilisées en Wallonie de moins 300kg par an** selon les données d'utilisation en Wallonie entre 2015 et 2016

- **Le myclobutanil (71 kg en moyenne sur 2015/2016) est très volatil** mais il n'a jamais été détecté. Il est uniquement employé dans les vergers.
- **Le penconazole, très volatil**, a été détecté à OUP entre le 25 juin et le 6 août 2015 et en mai 2016j, suggérant des utilisations locales de ce fongicide. En effet, cette station est caractérisée par la présence de vergers et le penconazole est utilisé en tant que traitement curatif et préventif du printemps à l'automne (Coscollà et al., 2011).
- **Le tétraconazole, peu volatil**, a été détecté à des concentrations inférieures à 0,04 ng/m<sup>3</sup> dans 3 échantillons. La seule concentration mesurable de 0,07 ng/m<sup>3</sup> a été observée à DOU.

#### Cyproconazole

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - Alsace	20,5	concentration maximale	AirBreizh, 2007, AirParif, 2007, Schummer et al., 2010a

#### Difénoconazole

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - Alsace	0,15 à 0,8	dans 9 échantillons sur 1	Schummer et al., 2010a
France – région du Centre	0,34	dans 17% éch. hebdomadaire	2013

#### Tébuconazole

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - Alsace	0,23 - 5,03	dans des échantillons de 48 h	Schummer et al., 2010a
Espagne - Valence	0,007 - 0,021	Conc. inférieures à notre limite de détection	Coscollà et al., 2013b
France – Rennes et Région francilienne	0,74 et 1.4	Conc max (Rennes) et Paris. Fréquences de détection élevées et concentrations élevées	AirBreizh, 2007, AirParif, 2007

## Penconazole

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
Espagne - Valence	0,002 à 0,044	Conc. inférieures à notre limite de détection	Coscollà et al., 2011
France - Alsace	>1	Vignobles	Raappel et al., 2014, Schummer et al., 2010a
France - Alsace	1,22 et 19,41	100% des éch. de 48h prélevés	Schummer et al., 2010a

En Alsace, le penconazole comme le myclobutanil ont été mesurés à des concentrations supérieures dans plusieurs échantillons ce qui pourrait s'expliquer par une utilisation en grande quantité sur les vignobles alsaciens.

Le **pyriméthanil (134 kg)** et le **cyprodinil (4.9T)** sont deux fongicides à base de pyrimidine, très volatils, principalement utilisés dans les vergers. Ces fongicides ont été retrouvés sporadiquement dans plusieurs localités mais le plus fréquemment et en plus grande concentration à OUP. Des résultats similaires ont été observés en 2006 pour le cyprodinil dans la région du Centre en France (Coscollà et al., 2010). Le pyriméthanil est répertorié comme perturbateur endocrinien (Eu Liste).

## Pyriméthanil

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France – région du Centre	0,49 à 0,77	Conc.max entre 2009 et 2014	Lig'air, 2015, 2013, 2010
Espagne	<0,01	Sur PM10 dans 1% des éch. hebdo et 5% des éch.24h	Hart et al., 2012, López et al., 2017

## Cyprodinil

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - région du Centre	0,12 à 3,29 0,7/0,2	dans 24% des éch. hebdomadaires Conc. max Zone rural / zone urbaine	Coscollà et al., 2010, Ligair, 2016
Afrique du Sud - Le Cap	1,3	Ech. hebdomadaires, pendant pulvérisation	Dalvie et al., 2014

**L'iprodione et le Krésoxim-méthyle sont des fongicides à larges spectre** (vergers, cultures de pdt gazon, plantes ornementales, légumes). Moins volatils, ils n'ont été observés qu'à OUP durant le mois de mai. **Le premier** n'a été détecté et quantifié qu'une seule fois en mai 2016 (0.06 ng/m<sup>3</sup>). Le **krésoxim-méthyle** a été mesuré dans 4 échantillons (moyenne 0,07 ng/m<sup>3</sup>). En Wallonie, entre 2015 et 2016, la quantité annuelle moyenne utilisée par les agriculteurs était respectivement de 2T et 0.1T pour l'iprodione et le krésoxim-méthyle. Ces deux substances sont classées cancérigènes probables pour l'homme et l'iprodione est également retenue comme perturbateur endocrinien par l'Europe.

## Iprodione

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
Espagne – Valence	0,04	Conc. max, présent dans 5% des échantillons 24h de 2008 et 2014	López et al., 2017
France - région du Centre	0.18 0.3	Mesuré 1 seule fois (2010) Mesuré dans un seul échantillon hebdo. (2016)	Coscollà et al., 2010, Lig'air, 2017
France - Alsace	3,84 à 42,31	dans 100% des échantillons en 2007 (jamais en 2002)	Schummer et al., 2010a

## Krésoxim-méthyl

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France - Alsace	0,22 à 3,58	Mesuré dans 9 échantillons sur 10	Schummer et al., 2010a
France - Poitou-Charentes	0,06	concentration moyenne, échantillons hebdomadaires	ATMO-Poitou-Charentes, 2017
Espagne	0,01	concentration max, sur PM10, présent dans 3% des échantillons hebdomadaires	Hart et al., 2012
Espagne	0,01	concentration max, présent dans 6% des échantillons 24h, entre 2008 et 2014	López et al., 2017

La fréquence de détection plus élevée et les concentrations observées en Alsace pour le krésoxim-méthyl et l'iprodione pourraient être liées à des utilisations plus élevées. En effet, ces fongicides sont également utilisés dans les vignobles qui sont abondants en Alsace.

En revanche, des concentrations plus faibles en Espagne pourraient s'expliquer en partie par la séparation entre la phase gazeuse et la phase particulaire, car seules les PM10 ont été étudiées (Hart et al., 2012). En effet, en 48h, des échantillons de Strasbourg, Alsace, ont été dosés à des concentrations allant de 3,68 à 38,92 ng / m<sup>3</sup> en phase particulaire et allant de 2,56 à 5,97 ng / m<sup>3</sup> en phase gazeuse (Schummer et al., 2010b). De même, les concentrations de krésoxim-méthyle dans la phase particulaire variaient de 0,22 à 1,87 ng / m<sup>3</sup>, tandis qu'en phase gazeuse, les concentrations allaient de 0,22 à 3,58 ng / m<sup>3</sup> (Schummer et al., 2010b).

## Herbicides

Le **propyzamide**, cet herbicide utilisé dans les vergers et sur les légumes, a été **détecté dans 30,7% des échantillons avec seulement 7% d'échantillons quantifiables**, suggérant que les concentrations étaient principalement dans les limites de 0,05 et 0,1 ng/m<sup>3</sup> (tableau 5). La **concentration la plus élevée, à savoir 0,89 ng/m<sup>3</sup>, a été mesurée à la station d'OUP** à la mi-avril 2016. Entre 2010 et 2014, aucune quantité n'a été rapportée comme utilisée dans les vergers. En 2015, **3811 kg ont été utilisés**. Nos résultats suggèrent que, sa volatilité étant faible, le propyzamide est détecté dans l'air ambiant à proximité des sites d'usages. Cet herbicide est répertorié comme cancérigène probable (US EPA et California Prop 65) ainsi que comme perturbateur endocrinien par l'Europe.

Nos résultats sont en accord avec les quelques études qui ont analysé cet herbicide :

### Propyzamide

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France – région du Centre	1.7	Conc. max. éch. hebdomadaires en station rurale, fréquence détection < 10%	Lig'air, 2017
France – Poitou-Charentes	-	éch. hebdomadaires, fréquence détection < 10%	ATMO-Poitou-Charentes, 2017
USA –Iowa	0.33	Conc. max – détection dans 4% des éch. de 24h	Peck et Hornbuckle, 2005

L'**éthofumesate** est un herbicide à usage professionnel employé sur les cultures de betteraves et les légumes de plein air. En 2015, en Wallonie, 17 676 kg ont été utilisés contre 20 771 kg en moyenne entre 2010 et 2014. L'éthofumesate a été détecté dans 25% des échantillons. Les concentrations moyennes dans les 10,6% d'échantillons ayant des concentrations supérieures à la limite de quantification (c'est-à-dire 0,1 ng/m<sup>3</sup>) étaient plutôt faibles avec **0,19 ± 0,11 ng/m<sup>3</sup>**. La **concentration la plus élevée de 0,52 ng/m<sup>3</sup> a été**

**mesurée à LLN** entre le 28 avril et le 12 mai 2016. Cet herbicide est décrit comme hautement volatil et ne présente pas de toxicité chronique répertoriée.

Peu d'études ont analysé cet herbicide dans l'air ambiant et leurs résultats étaient comparables aux nôtres.

#### Ethofumesate

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France – région du Centre	0.52 à 1.16	Gamme de conc. éch. hebdomadaires printemps/été, fréquence de détection 2%	Coscollà et al., 2010
France – région du Centre	0.2	Station agricole dans 2 éch.	Lig'air, 2017
France - Alsace	0.07 à 1.13	Gamme de conc. max – détection dans 100% des éch. de 48h en avril/mai	Schummer et al., 2010a

L'herbicide triazine, le **terbuthylazine** a été détecté dans 25,7% des échantillons avec des **concentrations moyennes de 0,14 ± 0,08 ng/m<sup>3</sup>** dans les 17,7% des échantillons ayant des concentrations supérieures à la LOQ (c.-à-d. 0,04 ng/m<sup>3</sup>). **Une concentration maximale de 0,45 ng/m<sup>3</sup> a été mesurée à CHA** fin juin 2015.

**Appliqué sur les cultures de maïs, le terbuthylazine est le deuxième herbicide employé en termes de quantité** en Wallonie entre 2010 et 2014 et en 2015 avec 30 058 kg utilisés. Les faibles concentrations mesurées malgré des utilisations élevées pourraient s'expliquer par sa dégradation dans l'atmosphère. En effet, des métabolites de 3 terbuthylazine ont également été fréquemment détectés dans des échantillons d'air ambiant en Espagne à des concentrations maximales allant de 0,22 ng/m<sup>3</sup> pour le terbuthylazine-déséthyl à 2,90 ng/m<sup>3</sup> pour le terbutylhazin-2-OH (Coscollà et al., 2013a). La substance active est classée perturbateur endocrinien par l'Europe.

Nos résultats sont en accord avec d'autres résultats européens:

#### Terbuthylazine

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
République Tchèque	0.05	conc. max. éch. hebdomadaires, fréquence de détection 8.8%	Degrendele et al., 2016
France – Poitou-Charentes	/	Non détecté en 2016	ATMO-Poitou-Charentes, 2017
France - Alsace	0.12	conc. max – détection dans 34.5% des éch.	Sauret et al., 2008
Espagne - Valence	0.95 (2010) 0.1 et 34 (2008 à 2014)	conc. max. éch. de 24h, fréquence de détection 75% Conc. moyenne et max.	Coscollà et al., 2013a López et al., 2017

**Le linuron**, détecté dans 15.9% des échantillons a pu être **mesuré dans 4,4% des échantillons** ou il était présent à une **concentration moyenne de 0,12 ± 0,09 ng/m<sup>3</sup>**. **La concentration maximale était de 0,32 ng/m<sup>3</sup>**. Le linuron est une substance à large spectre employé sur le froment, l'orge, le maïs, la pomme de terre, les fruitiers et les plantes ornementales par les professionnels. Il est le huitième herbicide en termes de quantités utilisées en 2015 avec 16 704 kg. Sa volatilité est moyenne.

Nos résultats suggèrent que le linuron peut être détecté dans l'air ambiant, même dans un site urbain, mais à faible concentration et uniquement à proximité des sites d'utilisation. En effet, il n'a jamais été détecté sur les sites d'échantillonnage de référence ni en dehors de ses périodes d'utilisation. Le linuron est considéré comme cancérigène possible par l'US EPA, il montre également des propriétés de reprotoxicité et de toxicité développementale. Il est classé perturbateur endocrinien par l'Europe.

Seules quelques études ont porté sur les concentrations dans l'air ambiant de cet herbicide, et les résultats concordent avec les nôtres. En France, le linuron n'a été détecté dans le site urbain qu'à 5,1 ng/m<sup>3</sup> en mai-juin 2001 (Baraud et al., 2003). Le linuron a été surveillé en Poitou-Charentes pour la première fois en 2016 mais n'avait pas été détecté (ATMO-Poitou-Charentes, 2017). De même, le linuron n'a jamais été détecté en Ontario, au Canada (Kurt-Karakus et al., 2011).

**Le diméthénamide-P** a été détecté dans l'air wallon dans 19,5% des échantillons avec une **concentration maximale de 0,36 ng/m<sup>3</sup>**. Cet herbicide a été **détecté dans tous les échantillons entre le 11 et le 25 juin 2015**. Une grande quantité de diméthénamide-P (18 234 kg) a été utilisée en Wallonie entre 2010 et 2014 et en 2015 (23 722 kg) principalement sur les betteraves et le maïs. C'est le quatrième herbicide utilisé en termes de quantité en 2015. Le diméthénamide -P est classé cancérigène possible par l'US EPA. Les concentrations mesurées dans l'air ambiant en Wallonie sont similaires aux concentrations relevées en France.

#### Diméthénamide-P

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France – région du Centre	0.16 à 0.74	Gamme de conc., éch. hebdomadaires, fréquence de détection 2%	Coscollà et al., 2010
France – Poitou-Charentes	0.18	Conc. max. en zone agricole	ATMO-Poitou-Charentes, 2017
Canada - Ontario	/	Jamais détecté	Kurt-Karakus et coll., 2011
Canada - Québec	1.02 – 2.59	conc. moy. et max. éch. hebdomadaires, fréquence de détection 63% de mai à juin, 0% détection de juillet à septembre	Aulagnier et al., 2008

Ces résultats suggèrent une faible volatilité du diméthénamide-P puisqu'il est principalement détecté dans les zones agricoles.

L'oxadiazon, un herbicide homologué pour des usages non professionnels a également été détecté dans l'air ambiant en Wallonie. Il est utilisé pour la maintenance d'espaces verts tels que des terrains de golf, parcs et autres jardins d'ornement. **L'oxadiazon** a été détecté dans 8,8% des échantillons et mesuré à des **concentrations moyennes de 0,06 ± 0,01 ng/m<sup>3</sup> dans 3,1% des échantillons. La concentration mesurée la plus élevée était de 0,07 ng/m<sup>3</sup> sur le site de Profondeville**. Ce site est entouré de parc, de jardins et d'un golf à moins de deux kilomètres de distance. L'oxadiazon détecté pendant notre campagne de mesure est donc lié aux **usages non professionnels** à proximité des stations de prélèvement puisqu'aucune quantité n'a été déclarée en 2015 par les professionnels. Cette molécule est classée cancérigène et présente une toxicité développementale.

#### Oxadiazon

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France – région du Centre	0,2 / 0,1	conc. max. zone agricole/zone urbaine	Lig'air, 2017, 2016
France – Poitou-Charentes	0,09 / 0,03	conc.max. zone rurale/zone urbaine	ATMO-Poitou-Charentes, 2017
France - Alsace	85,5	conc. max – éch. hebdomadaires avril à juillet 2010	Raepfel et al., 2014

Les concentrations plus élevées mesurées en Alsace pourraient s'expliquer par des utilisations agricoles car l'oxadiazon peut être utilisé sur les vignobles (Coscollà et al., 2010), fréquents en Alsace.

Le **métazachlore** est un herbicide anilide comme le diflufénican. Homologué pour un usage par le professionnel et amateur, il est employé sur les pommes de terre, colza, légumes plein air et fruitiers. En Wallonie, les professionnels ont employé en moyenne sur 2015 et 2016, 7700kg de métazachlore. Il a été détecté dans 4,9% des échantillons mais il n'a pu être mesuré que dans **deux échantillons à des concentrations de 0,05 et de 0,08 ng/m<sup>3</sup> dans les stations de CHA et de HLV**, respectivement. Outre une volatilité moyenne, les faibles quantités utilisées en Wallonie peuvent expliquer la fréquence de détection et les basses concentrations mesurées dans nos échantillons. De plus, l'absence de détection du métazachlore en dehors des périodes d'utilisation suggère une faible persistance environnementale (Lig'air, 2017). Les concentrations de métazachlore dans l'air ambiant en Wallonie pourraient être principalement influencées par des utilisations non professionnelles sur les légumes et les arbres fruitiers. En effet, les deux concentrations supérieures à la LOQ ont été mesurées dans la station de référence de HLV et dans la station urbaine de CHA. Le métazachlore ne présente pas de toxicité chronique répertoriée.

Nos résultats sont similaires à ceux des études françaises.

#### Métazachlore

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France – région du Centre	0,2 / 0,1	conc. max. zone agricole/zone urbaine	Lig'air, 2017, 2016
France – Poitou-Charentes	0,01 - 0,2 / 0,17	conc.moyenne et conc.max. zone urbaine /zone rurale	ATMO-Poitou-Charentes, 2017
République Tchèque	0,34	conc. max – éch. Hebdomadaires, fréquence de détection 86%	Degrendele et al., 2016

Dans la Région Centre, le métazachlore a été détecté dans 8% des échantillons hebdomadaires entre 2006 et 2008 (Coscollà et al., 2010). Cependant, les concentrations étaient supérieures à celles mesurées en Wallonie, les concentrations allant de 0,17 à 3,13 ng / m<sup>3</sup>. Plus tard dans la même région, les fréquences de détection allaient de 1% en 2009 et 2013 à 11% en 2014, mais le métazachlore n'a pas été détecté entre 2010 et 2012, indiquant une variation annuelle des utilisations (Lig'air, 2016).

Cinq herbicides : le **2,4-D, 2,4-DB, aclonifen, diflufénican et métribuzine** ont été détectés dans au moins un échantillon entre mai 2015 et mai 2016 mais à des concentrations inférieures à leur LOQ.

Le **métribuzine** a uniquement été détectée à GBX entre le 11 et le 25 juin 2015. Cet herbicide employé sur les pommes de terre et les légumes de plein air a été utilisé dans une quantité moyenne de 8996 kg (chiffres 2015-2016). Cet herbicide est considéré comme hautement volatil et est considéré comme perturbateur endocrinien, reprotoxique et toxique pour le développement. Nos résultats sont en accord avec d'autres études menées au Canada (Yao et al., 2008, Aulagnier et al., 2008) et en République Tchèque (Degrendele et al., 2016) qui ont relevé de faibles fréquences de détection ainsi que de faibles concentrations.

#### Métribuzine

Pays/région	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )	Remarques	Références
France – région du Centre	0,005	conc. max. éch. hebdomadaires, fréquence de détection 15,6%	Degrendele et al., 2016
Canada – Ontario	< 0,04	conc.moyenne éch. de 48h, fréquence de détection 73%	Kurt-Karakus et al., 2011
Canada – Saskatchewan	7,27	conc. max	Yao et al., 2008

**Le diflufénican** a été détecté dans 4 échantillons à des concentrations inférieures à sa limite de quantification de 0,1 ng/m<sup>3</sup> et ce, uniquement dans la station de DOU. La faible fréquence de détection de cet herbicide anilide principalement utilisé sur les céréales en hiver pourrait s'expliquer par sa volatilité moyenne (Dobson et al., 2006). Mais aussi par sa LOQ élevée et les faibles quantités utilisées en Wallonie (5770 kg en moyenne pour 2015 et 2016). Le diflufénican ne présente pas de toxicité chronique répertoriée. Plusieurs études françaises menées dans les régions d'Alsace, du Centre et en Poitou-Charentes ont également enregistré de faibles concentrations (proches de notre limite de détection) et à des fréquences réduites (Coscollà et al., 2010, ATMO-Poitou-Charentes, 2017, Scheyer et al., 2007, Schummer et al., 2010a, Liaud et al., 2017).

**Le cas de l'aclonifen** est présenté en section 4.6

Trois herbicides phénoxyacétiques, **2,4-D, 2,4-DB et MCPA**, ont été analysés dans nos échantillons. Le MCPA et le 2,4-D sont homologués pour des utilisations non professionnelles dans les jardins en plus de leurs utilisations professionnelles sur les céréales et les prairies, tandis que le 2,4-DB n'est homologué qu'à des fins professionnelles sur le froment et les prairies.

Le **2,4-D** (1,9T en 2015-2016) a été détecté à trois reprises en octobre 2015 en zone agricole (GBX, TLT, OUP) mais toujours à des concentrations inférieures au seuil de quantification (0,04 ng/m<sup>3</sup>). De façon similaire, le 2,4-D a été détecté à une seule reprise en avril, sur un site agricole dans l'air francilien (AirParif, 2016). En Alsace, région du Centre et en Poitou-Charentes, il n'a pas été détecté (ATMO-Poitou-Charentes, 2017, Liaud et al., 2017, Lig'air, 2017, Scheyer et al., 2008).

Même si le **2,4-DB** (1,8T en 2015-2016) avait des limites de détection plus élevées, il est le plus fréquemment détecté avec 18,6% de détection entre mai 2015 et 26 mai 2016. Cependant, les concentrations étaient toujours inférieures à sa LOQ de 0,1 ng/m<sup>3</sup>. À notre connaissance, seules deux études menées au Canada ont étudié le 2,4-DB dans l'air ambiant et la plus forte concentration, soit 0,09 ng/m<sup>3</sup>, a été mesurée en Ontario en 2005 (Aulagnier et al., 2008, Yao et al., 2008).

Dans notre étude, le **MCPA** (9,7T en 2015-2016) a pu être quantifié dans 2,7% des échantillons et été mesuré à une concentration maximale de 0,08 ng/m<sup>3</sup> à LLN début mai 2016. Des résultats similaires ont été observés entre mai et juin 2004 dans un site rural au Québec avec une concentration maximale de 0,05 ng/m<sup>3</sup> (Aulagnier et al., 2008). Le MCPA a également été détecté à des concentrations allant de 0,06 ng/m<sup>3</sup> à 5,83 ng/m<sup>3</sup> dans plusieurs régions du Canada (Aulagnier et al., 2008, Messing et al., 2013, Yao et al., 2008, 2006).

Les concentrations plus élevées de MCPA observées dans nos échantillons par rapport au 2,4-D et au 2,4-DB pourraient s'expliquer par les quantités utilisées en Wallonie. En effet, la quantité moyenne de MCPA utilisée par les agriculteurs wallons entre 2015 et 2016 est 5 à 6 fois supérieure à celle du 2,4-D et du 2,4-DB. La fréquence plus grande de détection du 2,4-DB indiquerait une volatilité et/ou une persistance atmosphérique plus élevée du 2,4-DB par rapport au MCPA.

À notre connaissance, seules deux études menées au Canada ont étudié le 2,4-DB dans l'air ambiant et la plus forte concentration, soit 0,09 ng/m<sup>3</sup>, a été mesurée en Ontario en 2005 (Aulagnier et al., 2008, Yao et al., 2008). Contrairement à nos résultats, au Canada, le 2,4-D était plus fréquemment détecté et à des concentrations plus élevées que le 2,4-DB (Aulagnier et al., 2008, Yao et al., 2008). En effet, le 2,4-D a été mesuré dans différentes régions du Canada à des concentrations pouvant dépasser 1 ng/m<sup>3</sup> (Aingagnier et al., 2008, Messing et al., 2013, Yao et al., 2008, 2006). En France, le 2,4-D a également été mesuré à des concentrations supérieures à 1 ng/m<sup>3</sup> avec une concentration maximale de 37 ng/m<sup>3</sup> mesurée en 48h dans un site rural (Baraud et al., 2003; Raeppl et al., 2014), mais n'a pas été détectée dans les sites ruraux et urbains en Alsace, Région Centre et Poitou-Charentes (ATMO-Poitou-Charentes, 2017, Liaud et al., 2017,

Lig'air, 2017, Scheyer et al., 2008). Le troisième herbicide phénoxyacétique MCPA a été détecté dans des sites ruraux et urbains respectivement dans 8 et 16% des échantillons passifs en 2012 mais pas dans d'autres études françaises (ATMO-Poitou-Charentes, 2017; Baraud et al., 2003; 2017, Raeppl et al., 2014). En revanche, le MCPA a été détecté à des concentrations allant de 0,06 ng/m<sup>3</sup> à 5,83 ng/m<sup>3</sup> dans plusieurs régions du Canada (Aulagnier et al., 2008, Messing et al., 2013, Yao et al., 2008, 2006).

Sur les 19 herbicides analysés, seul le **clopyralide** n'a jamais été détecté dans les échantillons wallons. Ce pesticide homologué à des fins professionnelles et non-professionnelles est destiné à la lutte contre les mauvaises herbes à feuilles larges sur les céréales, les betteraves et les cultures de maïs ainsi que dans les vergers et les prairies. Une seule étude a détecté cet herbicide dans 50% des échantillons hebdomadaires de mai à août 2007 au Manitoba, Canada, mais à des concentrations allant de 0,03 à 0,06 ng/m<sup>3</sup> (Messing et al., 2013). Ces faibles concentrations trouvées dans une zone à forte utilisation (une quantité moyenne de 19 tonnes par an a été appliquée avant l'échantillonnage) (Messing et al., 2013) suggèrent que même si la quantité moyenne de clopyralide utilisée en Wallonie entre 2015 et 2016 était de 2,3 tonnes, la LOD de 0,05 ng/m<sup>3</sup> de notre méthode empêche la détection du clopyralide dans l'air ambiant.

De même, le clopyralide n'a jamais été détecté dans l'air ambiant dans la région Centre, en France, entre 2012 et 2014 (Lig'air, 2015, 2014, 2013). Dans quelques études canadiennes, le clopyralide a généralement été mesuré à basse fréquence à des concentrations inférieures à 1 ng/m<sup>3</sup> (Aingagnier et al., 2008, Messing et al., 2013, Yao et al., 2008).

**ANNEXE 9** –Nombre de pesticides différents (par type) mesurés à des concentrations supérieures à leur LOQ, concentrations moyennes et concentrations maximales mesurées par type de pesticide pour tous les sites d'échantillonnage et pour chaque période d'échantillonnage entre le 28 mai 2015 et le 26 mai 2016.

Dates d'échantillonnage	Total des pesticides mesurés			Fongicides			Herbicides			Insecticides		
	Nb pesticide	Moyenne ± S.D. (ng/m <sup>3</sup> )	Max (ng/m <sup>3</sup> )	Nb pesticide	Moyenne ± S.D. (ng/m <sup>3</sup> )	Max (ng/m <sup>3</sup> )	Nb pesticide	Moyenne ± S.D. (ng/m <sup>3</sup> )	Max (ng/m <sup>3</sup> )	Nb pesticide	Moyenne ± S.D. (ng/m <sup>3</sup> )	Max (ng/m <sup>3</sup> )
2015/05/28 to 2015/06/11	21	6,3 ± 5,28	18,76	8	4,10 ± 3,72	13,3	11	2,18 ± 1,91	5,91	2	0,01 ± 0,04	0,14
2015/06/11 to 2015/06/25	19	3,45 ± 3,49	12,76	8	2,02 ± 2,31	8,7	10	1,44 ± 1,31	4,06	1	0,03 ± 0,06	0,2
2015/06/25 to 2015/07/09	19	2,48 ± 2,48	9,45	8	1,63 ± 1,36	4,81	9	0,83 ± 1,26	4,64	2	0,01 ± 0,03	0,12
2015/07/09 to 2015/07/23	18	1,35 ± 1,26	3,95	7	0,77 ± 0,56	2,2	9	0,56 ± 0,80	2,57	2	0,04 ± 0,08	0,26
2015/07/23 to 2015/08/06	11	1,1 ± 1,2	4,44	6	0,85 ± 0,67	2,36	5	0,25 ± 0,59	2,08	0	-	0
2015/08/06 to 2015/08/20	12	1 ± 1,01	3,41	7	0,83 ± 0,74	2,41	4	0,17 ± 0,29	1,01	1	0,006 ± 0,02	0,07
2015/08/20 to 2015/09/03	12	0,4 ± 0,51	1,59	7	0,29 ± 0,36	1,13	4	0,10 ± 0,16	0,46	1	0,004 ± 0,01	0,05
2015/09/03 to 2015/09/17	11	0,42 ± 0,52	1,95	5	0,35 ± 0,47	1,73	5	0,07 ± 0,06	0,17	1	0,003 ± 0,01	0,04
2015/10/01 to 2015/10/15	11	1,2 ± 0,69	3,04	5	0,22 ± 0,53	1,86	5	0,97 ± 0,32	1,61	1	0,01 ± 0,03	0,09
2015/10/29 to 2015/11/12	5	2,13 ± 1,54	5,01	0	-	0	4	2,12 ± 1,52	4,94	1	0,01 ± 0,025	0,07
2015/11/26 to 2015/12/10	5	0,29 ± 0,28	0,66	0	-	0	4	0,28 ± 0,28	0,66	1	0,004 ± 0,01	0,05
2015/12/24 to 2016/01/07	2	0,05 ± 0,08	0,17	0	-	0	2	0,05 ± 0,08	0,17	0	-	0
2016/01/21 to 2016/02/04	1	0,01 ± 0,05	0,18	0	-	0	1	0,01 ± 0,05	0,18	0	-	0
2016/02/18 to 2016/03/03	3	0,01 ± 0,04	0,13	2	0,01 ± 0,04	0,13	0	-	0	1	0,003 ± 0,01	0,04
2016/03/17 to 2016/03/31	4	0,79 ± 1,15	3,86	0	-	0	3	0,77 ± 1,15	3,86	1	0,02 ± 0,03	0,09
2016/03/31 to 2016/04/14	8	0,77 ± 0,81	2,25	4	0,19 ± 0,15	0,48	3	0,56 ± 0,68	1,81	1	0,01 ± 0,028	0,08
2016/04/14 to 2016/04/28	12	2,15 ± 1,66	6,24	7	1,24 ± 0,75	2,37	4	0,90 ± 1,10	4,06	1	0,006 ± 0,02	0,07
2016/04/28 to 2016/05/12	19	3,75 ± 4,27	14,24	10	2,65 ± 2,76	9,64	9	1,46 ± 1,77	4,6	0	-	0
2016/05/12 to 2016/05/26	21	4,05 ± 2,98	9,89	10	2,01 ± 1,26	4,07	10	2,20 ± 1,76	5,82	1	0,02 ± 0,06	0,2





