

John R. Cox¹

Natural Resources Institute, University of Greenwich at Medway, Central Avenue,
Chatham Maritime, Kent ME4 4TB, Royaume-Uni.

INTRODUCTION

Les pesticides utilisés en agriculture et dans le cadre de programmes de lutte contre les ravageurs pour la santé publique et l'agriculture peuvent s'introduire dans l'environnement de nombreuses façons, qui varient selon la méthode et la maîtrise des applications, de manière accidentelle ou par le biais de décharges interdites de pesticides ou de leurs récipients.

Les résidus de pesticides sont constitués des dépôts de matière active (m.a.) du produit, de ses métabolites ou des produits de sa dégradation, présents dans certains composants de l'environnement après avoir appliqué, renversé ou jeté lesdits pesticides. L'analyse des résidus permet de mesurer la nature, le taux et la rémanence de toute contamination chimique de l'environnement. Il est souvent difficile d'établir une corrélation entre les résidus de pesticides dans l'environnement et leurs effets sur la faune et/ou sur les processus écologiques. Cependant, ils peuvent témoigner de l'exposition d'un animal ou d'un site à des produits chimiques et permettre de définir les problèmes susceptibles de se présenter. Des programmes d'échantillonnage peuvent être mis en place pour:

- étudier les taux de résidus de pesticides dans l'environnement, leurs mouvements et leurs taux de dégradation;
- identifier les zones contaminées et/ou les sources de contamination;
- étudier l'assimilation de pesticides par les composants de la chaîne alimentaire;
- déterminer si les pesticides ont constitué une cause de mortalité.

Une fois libérés dans l'environnement, tous les pesticides sont susceptibles d'être dégradés et/ou métabolisés. Les taux de dégradation et de dissipation varient beaucoup selon les pesticides et les situations. Le but de l'analyse des résidus est d'identifier les résidus présents au moment de l'échantillonnage; toutes les précautions doivent être prises pour garantir que les échantillons qui arrivent au laboratoire ne se sont pas détériorés, ce qui invaliderait les résultats. Des pertes et/ou des changements dans les produits chimiques sont inévitables et varient selon les conditions et la nature des pesticides présents. Lors de l'échantillonnage en vue de l'analyse des résidus, l'objectif est de minimiser les pertes et donc de maximiser la corrélation entre les résultats obtenus à partir des échantillons prélevés et le taux de résidus effectivement présent sur le site d'échantillonnage.

Dans les pays tropicaux, la difficulté à échantillonner des matières biotiques et abiotiques, pour des résidus de pesticides, est majeure dans les zones situées loin d'installations de stockage appropriées ou des laboratoires d'analyses. Tout délai dans la conservation des échantillons ou dans l'extraction des résidus de pesticides augmente le risque de dégradation des résidus présents, ce qui augmente l'incertitude par rapport aux résultats analytiques et à leur interprétation. S'il faut analyser des composés à durée de vie courte (tels que les organophosphorés ou les carbamates), le risque de perte est important. Cependant, avec certains pesticides (en particulier avec les pesticides chlorés rémanents et avec certains herbicides), le risque de perte est mineur. Pour tous les composés, le taux de perte est plus important dans les tropiques que dans les zones tempérées.

¹Adresse: 42 Boughton Lane, Maidstone, Kent ME15 9QP, R-U. john_coxuk@btopenworld.com

PROPRIÉTÉS DES PESTICIDES

La connaissance des propriétés et des caractéristiques des pesticides est essentielle pour élaborer un plan d'échantillonnage en vue de l'analyse des résidus. Bien qu'il soit difficile (et risqué!) de généraliser, cette partie expose brièvement les caractéristiques environnementales correspondant aux différentes classes de pesticides.

À la suite de chacune des sections suivantes, un bref résumé des données disponibles (issues de l'ouvrage *The Pesticides Manual* et des fichiers *EXTOXNET* – voir la partie 'Pour en savoir plus') sur la solubilité dans l'eau, la stabilité des résidus dans le sol et le métabolisme/excrétion des résidus par les mammifères est fourni pour chaque classe de pesticides. Cela donnera une idée des caractéristiques générales des classes et de la variation potentielle de leur rémanence dans l'environnement. Il est difficile de faire des déclarations d'ordre général sur l'interprétation de ces données étant donné que les composés sont très différents les uns des autres. Cependant, une augmentation de la solubilité dans l'eau indique la possibilité de mouvement/lessivage majeur dans le sol (bien que le type de sol de la zone traitée ait son importance ici: par ex. les sols argileux retiennent davantage l'eau que les sols sablonneux). Les sols à forte teneur en matières organiques retiennent également davantage certains résidus. Les données de demi-vie (c.-à-d. le temps nécessaire pour que la moitié de la matière active se perde par dégradation ou par dissipation) sont des indicateurs utiles de la rémanence probable et aident à l'élaboration des programmes d'échantillonnage, notamment en ce qui concerne les échelles de temps. L'importance des métabolites et des produits de dégradation connus doit également être prise en compte.

Les pesticides organochlorés

La mobilité des pesticides organochlorés dans le sol est généralement limitée, même si elle est plus importante dans les sols sablonneux. Ces composés ont tendance à être confinés dans les sols argileux et leur lessivage est limité. Des résidus du composé d'origine ou des métabolites peuvent rester dans des échantillons de sol, de sédiments ou de végétaux et chez les vertébrés/invertébrés pendant longtemps. Leur solubilité dans l'eau est faible, bien que des résidus puissent être trouvés dans des eaux où la contamination est très élevée et, en particulier, dans des matières en suspension dans l'eau.

Des exemples de solubilité dans l'eau, de rémanence dans le sol et d'excrétion par les mammifères sont fournis ci-dessous.

- **lindane (isomère gamma de l'hexachlorocyclohexane)**
Solubilité dans l'eau: 7,3 mg l⁻¹ (25°C), 12 mg l⁻¹ (35°C). Sa demi-vie est de 15 mois (zone tempérée) lorsqu'il est incorporé dans le sol; elle est bien inférieure s'il est appliqué sur la surface du sol. Il a une faible affinité pour le sol et peut être mobile dans certains types de sols. Il est assez rapidement métabolisé par les animaux en pentachlorocyclohexane, 1,2,4-trichlorobenzène et isomères de trichlorophénols; il est excrété sous forme de dérivés d'acide glucuronique. D'autres isomères de l'hexachlorocyclohexane peuvent être davantage rémanents.
- **dieldrine**
Solubilité dans l'eau: 0,19 mg l⁻¹ (25°C). Elle est rémanente dans le sol dans des conditions tempérées; pour une application conventionnelle (3,1 à 5,6 kg ha⁻¹), on estime qu'il faut 12,8 ans en moyenne pour qu'environ 95% du composé disparaisse. Exposée à la lumière du soleil, elle peut se transformer en photodieldrine, qui est un produit plus toxique. La dieldrine peut s'accumuler dans les tissus animaux, en particulier dans les graisses; elle est métabolisée très lentement en produits hydrosolubles, qui sont ensuite excrétés.
- **DDT (isomère p,p')**
Il est pratiquement insoluble dans l'eau. Sa demi-vie est de 28 jours (eau de rivière) et de 56 jours (eau lacustre). Les résidus se perdent par volatilisation, photodégradation, adsorption sur des particules et sédimentation. Dans le sol, le DDT subit une dégradation chimique et microbienne. Dans les zones tempérées, on a observé une demi-vie de 2 à 15 ans; dans les zones tropicales, elle est de 5 à 12 mois. Dans les tropiques, la dissipation initiale par volatilisation est rapide. Il est métabolisé (très lentement) en une gamme de produits saturés et insaturés, par déchloration progressive. Les résidus s'accumulent dans les tissus adipeux et sont excrétés dans le lait.

- **heptachlore**

Faible solubilité dans l'eau: 0,056 mg l⁻¹ (25 à 29°C). L'heptachlore est rapidement hydrolysé dans l'eau avec le produit, puis converti en époxyde. Les résidus se perdent par volatilisation, photodégradation et sédimentation. Il est rémanent dans le sol et sa demi-vie est de 250 jours; des variations substantielles ont été observées en fonction du type de sol. Dans le sol, il est hydrolysé, puis subit une époxydation microbienne. Sa demi-vie dans le sol (climat tempéré) est de 9 à 10 mois pour une application agricole. Chez les animaux, l'heptachlore est métabolisé en époxyde, qui est présent dans la plupart des organes du corps mais qui est accumulé en particulier dans les graisses corporelles.

- **endosulfan**

Solubilité dans l'eau: 0,32 à 0,33 mg l⁻¹ (22°C). Stable à la lumière du soleil. Dans l'eau neutre de rivière, les résidus disparaîtront en 4 semaines environ; la rémanence est majeure dans des conditions acides et dans des conditions basiques (5 mois). Sa demi-vie dans le sol est de 30 à 70 jours et le principal métabolite, le sulfate d'endosulfan, est dégradé plus lentement, ce qui en fait un métabolite important. La demi-vie dans le sol de l'endosulfan total (les deux isomères et le métabolite sulfate) est de 5 à 8 mois. Le sulfate d'endosulfan est le principal métabolite dans les plantes; sa demi-vie dans les plantes est de 3 à 7 jours (elle varie selon les espèces). Il est rapidement métabolisé et excrété par les animaux.

N.B.: Avec les pesticides organochlorés, on observe une variation substantielle dans les données publiées pour les demi-vies dans le sol; certains auteurs avancent des périodes de plusieurs années au lieu de plusieurs mois. Ces composés peuvent être très rémanents dans certaines conditions, en particulier dans les climats tempérés d'où provient la majorité des données disponibles. Dans les climats tropicaux, cependant, la rémanence peut être substantiellement réduite. Les données susmentionnées, bien qu'elles proviennent de sources sérieuses, ne doivent être considérées qu'à titre indicatif.

Les pesticides organophosphorés

Les pesticides organophosphorés ont une rémanence assez limitée dans l'environnement et leurs résidus, chez les espèces vivantes, ne sont généralement pas détectés ou détectés uniquement sous forme de métabolites dans certains cas.

Leur solubilité dans l'eau est variable, mais elle est plus élevée que celle des pesticides organochlorés; leurs résidus sont généralement rapidement dégradés dans l'eau (hydrolyse) et sont rarement détectés, sauf lorsque la contamination est relativement récente. Les résidus dans le sol ont, de même, une durée de vie courte. Les résidus sont présents pendant 5 à 15 jours après le traitement, sauf dans les zones ombragées ou dans les zones où les concentrations appliquées sont élevées.

Des exemples de solubilité dans l'eau, de rémanence dans le sol et d'excrétion par les mammifères sont fournis ci-dessous.

- **fénitrothion**

Solubilité dans l'eau: 21 mg l⁻¹ (20°C). Sa demi-vie dans le sol est de 12 à 28 jours, moins dans des conditions de submersion (4 à 20 jours). Il est rapidement métabolisé et excrété par les mammifères. Les principaux métabolites sont le diméthylfénitrooxon et le 3-méthyl-4-nitrophénol. Il est métabolisé par les plantes pour donner des produits (et des sous-produits de décomposition) similaires, avec une demi-vie du composé d'origine d'environ 4 jours.

- **fenthion**

Solubilité dans l'eau: 4,2 mg l⁻¹ (20°C). Il est rapidement dégradé dans le sol et dans l'eau (sa demi-vie est d'environ 1 jour). Chez les mammifères, les résidus sont hydrolysés avant d'être excrétés. Les principaux métabolites sont le sulfoxyde de fenthion, le sulfone et leurs analogues oxygénés. Une dégradation ultérieure de ces métabolites en phénols peut se produire. Un schéma de dégradation similaire se retrouve dans les plantes.

Les carbamates

Les résidus des composés d'origine ne sont généralement pas rémanents dans l'environnement; les métabolites sont rapidement excrétés par les vertébrés. Leur solubilité dans l'eau est modérée; elle est majeure pour les métabolites. La plupart des carbamates sont relativement stables dans une eau à pH neutre. Leur stabilité et leur mobilité dans le sol varient selon les composés. Les résidus sont présents pendant 10 à 20 jours après le traitement, même si dans certains sols et dans l'eau un suivi prolongé peut être nécessaire.

Des exemples de solubilité dans l'eau, de rémanence dans le sol et d'excrétion par les mammifères sont fournis ci-dessous.

- **aldicarbe**

Solubilité dans l'eau: 4,93 g l⁻¹ (20°C). Les résidus sont oxydés dans le sol, mais sont rémanents et conservent leur effet pendant environ 10 semaines. L'aldicarbe est toxique pour les animaux, mais des doses sub-létales sont rapidement métabolisées et plus de 90% est excrété en 3 à 4 jours. Les principaux métabolites sont le sulfoxyde et le sulfone. Dans les plantes, le schéma du métabolisme est similaire, mais le sulfoxyde a une action symétrique et il est 10 à 20 fois plus actif comme inhibiteur de la cholinestérase que le composé d'origine.

- **carbaryl**

Solubilité dans l'eau: 120 mg l⁻¹ (20°C). Dans le sol, en aérobie, 1 ppm de carbaryl est dégradée avec une demi-vie de 7 à 14 jours dans un terreau sablonneux et de 14 à 28 jours dans un terreau argileux. Chez les mammifères, le carbaryl n'est pas accumulé et est rapidement métabolisé en substances non toxiques, notamment en 1-naphtol, puis excrété.

- **propoxur**

Solubilité dans l'eau: 1,9 g l⁻¹ (20°C). Sa mobilité dans le sol est importante, même si sa dégradation est rapide dans plusieurs types de sols. Chez les mammifères, il est rapidement métabolisé, principalement en 2-hydroxyphényl-N-méthylcarbamate et en 2-isopropoxyphénol, et éliminé dans les urines.

Les pyréthrinoïdes

Les insecticides pyréthrinoïdes ne sont généralement pas rémanents dans l'environnement, car ils sont rapidement dégradés lorsqu'ils sont exposés à une lumière forte du soleil. Les résidus sont présents pendant 5 à 7 jours après le traitement, sauf dans les zones ombragées ou dans les zones où les concentrations appliquées sont particulièrement élevées. Une détection correcte et précise des résidus requiert un laboratoire spécialisé.

Des exemples de solubilité dans l'eau, de rémanence dans le sol et d'excrétion par les mammifères sont fournis ci-dessous.

- **cyperméthrine**

Solubilité dans l'eau: 0,004 mg l⁻¹ (20°C). Dans l'eau de rivière, on observe une dégradation rapide (sa demi-vie est d'environ 5 jours). Dans le sol, elle est relativement rémanente, est dégradée par hydrolyse (en environ 16 semaines). Son métabolisme et son excrétion par les mammifères sont identiques à celles de la deltaméthrine (voir ci-dessous).

- **perméthrine**

Solubilité dans l'eau: 0,2 mg l⁻¹ (20°C). Elle est rapidement dégradée dans le sol et dans l'eau. Chez les mammifères, elle est excrétée par hydrolyse et par hydroxylation sous forme de conjugué glucoside. Chez le rat, une dose administrée par voie orale est complètement éliminée en 12 jours. Le métabolisme de l'isomère trans est plus rapide que celui de l'isomère cis.

- **deltaméthrine**

Solubilité dans l'eau: <0,2 µg l⁻¹ (25°C). Dans le sol, elle subit une dégradation microbienne en 1 à 2 semaines. Ses résidus se lient fortement au sol et le risque de lessivage est faible. Chez le rat, elle est pratiquement excrétée du corps en 8 jours par un métabolisme important.

Les régulateurs de croissance des insectes (IGR)

Les IGR benzoyl-urées agissent, en général, par inhibition de la synthèse de chitine et de la mue, en interférant avec la formation de la cuticule des insectes. Ils sont de plus en plus utilisés pour lutter contre les insectes qui se nourrissent de feuilles (herbivores mandibulés) en foresterie, pour les plantes ornementales et les arbres fruitiers. Leur faible solubilité dans l'eau et leur adsorption par le sol réduisent leur impact sur l'environnement et, lors d'une utilisation normale, leurs résidus ne sont susceptibles d'être détectés que dans le sol. Ils peuvent avoir quelques effets non-cibles mais réduits dans les zones traitées.

Il existe aussi des IGR qui agissent comme des hormones juvéniles, perturbant ou empêchant la maturation des invertébrés immatures.

- diflubenzuron – IGR benzoyl-urée**
 Faible solubilité dans l'eau: 0,08 mg l⁻¹ (20°C, pH 5,5). Le diflubenzuron se lie fortement au sol et aux complexes d'acides humiques; il est pratiquement immobile. Stable à la lumière du soleil. Non systémique et non métabolisé par les plantes. Chez les mammifères, l'excrétion du diflubenzuron ingéré est relativement rapide, en partie sous forme de composé d'origine mais également sous forme de métabolites hydrolysés.
- téflubenzuron – IGR benzoyl-urée**
 Faible solubilité dans l'eau: 0,019 mg l⁻¹ (23°C). Sa demi-vie dans le sol varie de 2 à 12 semaines, selon le type de sol et les conditions, par dégradation microbienne en 3,5-dichloro-2,4-difluorophényl. Presque aucune absorption ni métabolisme par les plantes. Chez les mammifères (rats), le téflubenzuron et ses métabolites sont rapidement éliminés dans les fèces et les urines.
- triflumuron – IGR benzoyl-urée**
 Faible solubilité dans l'eau: 0,025 mg l⁻¹ (20°C). On ne dispose pas de données concernant sa demi-vie dans le sol, mais elle serait relativement courte; on n'a pas observé d'accumulation de résidus sur des sols qui ont été traités de manière répétée pendant 3 ans. Après une application normale, aucun résidu n'a été détecté après quelques mois. Chez les mammifères (rats), les résidus métabolisés sont rapidement excrétés.
- méthoprène – IGR terpénoïde (analogues de l'hormone juvénile)**
 Faible solubilité dans l'eau: 1,4 mg l⁻¹ (20°C). Il est rapidement dégradé dans le sol avec une demi-vie d'environ 10 jours. Dans les plantes, il est dégradé par hydrolyse ester. Chez les mammifères, il est métabolisé sous forme de cholestérol comme l'un des métabolites secondaires.
- fénoxycarbe – IGR carbamate diphényl ponté (analogues de l'hormone juvénile)**
 Solubilité dans l'eau: 6 mg l⁻¹ (20°C). Sa mobilité dans le sol est réduite et il est assez rapidement dégradé dans le sol et l'eau. Il n'est pas sujet à la bioaccumulation. Il est rapidement métabolisé dans les plantes.

Les herbicides

Bien qu'ils soient assez peu toxiques pour les animaux, les herbicides peuvent affecter indirectement de nombreuses espèces par le biais de l'élimination du couvert végétal. La rémanence dans l'environnement des herbicides varie; certains sont rapidement absorbés et dégradés par le sol (par ex., le paraquat), alors que d'autres sont davantage rémanents et, ayant une solubilité dans l'eau relativement grande, sont considérés comme assez mobiles (par ex., les produits contenant de la triazine). Les résidus qui atteignent (par lessivage) les cours d'eau représentent un problème reconnu. Les résidus dans la faune sauvage sont généralement transitoires; ils sont rapidement métabolisés et excrétés.

La pertinence des résidus dépend du produit appliqué: par ex., avec le 2,4-D, les résidus disparaissent assez rapidement avec une demi-vie inférieure à 7 jours dans le sol; avec les herbicides contenant de la triazine ou avec des produits tels que le linuron ou le diuron, la rémanence est beaucoup plus importante et les résidus peuvent rester présents pendant des mois. La rémanence des herbicides de sulphonylurée varie, bien qu'aux taux extrêmement bas auxquels ils sont appliqués normalement, les résidus sont présents en très faible quantité et leur analyse peut s'avérer difficile.

Des exemples de solubilité dans l'eau, de rémanence dans le sol et d'excrétion par les mammifères sont fournis ci-dessous.

- 2-4-D**
 Solubilité dans l'eau: 46 mg l⁻¹ (25°C), 311 mg l⁻¹ (25°C, pH 1,0). Il est rapidement dégradé dans le sol (par activité microbienne et avec une demi-vie inférieure à 7 jours). Il est rapidement excrété par les mammifères (sous forme de composé d'origine), souvent en moins de 24h. La concentration maximum dans les organes est atteinte après environ 12h.

- **atrazine**

Solubilité dans l'eau: 33 mg l⁻¹ (20°C). Dans l'eau, sa demi-vie est plus longue (par ex., 100 à 200 jours dans la nappe phréatique). Dans le sol, sa demi-vie est de 35 à 50 jours; elle est plus longue dans des conditions de sécheresse et de froid. Les principaux métabolites sont le déséthylatrazine et l'hydroxyatrazine. Chez les mammifères, le métabolisme complet et rapide des résidus ingérés s'effectue principalement par désalkylation oxydative des groupes aminés.

- **linuron**

Solubilité dans l'eau: 81 mg l⁻¹ (25°C). Dans le sol, il subit une dégradation microbienne avec une demi-vie de 2 à 5 mois.

- **chlorsulfuron**

Solubilité dans l'eau: 27,9 g l⁻¹ (25°C, pH 7,0). Il est hydrolysé dans le sol en 4 à 6 semaines; l'hydrolyse est plus rapide dans des conditions de forte humidité et de températures élevées. Il subit également une dégradation microbienne.

Les fongicides

Certains fongicides peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement; même s'ils sont largement utilisés sur le terrain pour la production de céréales, leur schéma d'utilisation suggère une étendue limitée de la contamination de l'environnement, sauf dans le cas d'une élimination (par ex., suite à des bains traitants à grande échelle) ou d'une contamination accidentelle (déversement, etc.).

La solubilité dans l'eau et la stabilité varient; certains résidus de fongicides peuvent être détectés dans l'eau des jours ou des mois après leur utilisation.

Des exemples de solubilité dans l'eau, de rémanence dans le sol et d'excrétion par les mammifères (lorsqu'ils sont disponibles) sont fournis ci-dessous.

- **carbendazime**

Solubilité dans l'eau: 8 mg l⁻¹ à pH 7; 29 mg l⁻¹ à pH 4 (24 °C); sa demi-vie dans l'eau est de 2 à 25 mois en aérobie et en anaérobie. Dans le sol, il subit une dégradation microbienne avec une demi-vie de 3 à 12 mois. Il est rapidement métabolisé et excrété par les animaux.

- **chlorothalonil**

Solubilité dans l'eau: 0,9 mg l⁻¹ (25°C). Les résidus dans le sol sont dégradés assez rapidement, en 5 à 36 jours en aérobie ou en anaérobie, et beaucoup plus rapidement en condition de submersion (de quelques heures à quelques jours). Les résidus dans le sol ne sont pas jugés mobiles. Les résidus ne sont pratiquement pas absorbés par les mammifères.

- **métalaxyl**

Solubilité dans l'eau: 8,4 g l⁻¹ (22°C), son activité résiduelle dans le sol est d'environ 70 à 90 jours.

La fumigation des sols

Des composés tels que le bromure de méthyle (utilisation désormais très restreinte depuis le Protocole de Montréal) et le 1,3-dichloropropène sont des exemples de composés utilisés pour la fumigation des sols. Sous utilisation contrôlée, la fumigation des sols ne pose pas de problème substantiel pour l'environnement sauf si les composés utilisés contaminent les cours d'eau (le bromure de méthyle est très soluble dans l'eau, 13,4 g l⁻¹ à 25 °C, le 1,3-dichloropropène est moins soluble, 2 g l⁻¹ à 20 °C). Les composés utilisés sont volatiles et se dissipent dans l'atmosphère lors de l'aération des sols.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

L'élaboration d'un programme complet d'échantillonnage de résidus est une entreprise immense qui va au-delà de l'objectif de ce manuel. Il est impossible de définir un plan d'échantillonnage valable pour toutes les circonstances; les conditions locales devront être prises en compte pour chaque cas. Cependant, la section suivante résume les points clés à garder à l'esprit lors du prélèvement et de la conservation des échantillons de l'environnement. L'analyse des résidus peut être considérée comme faisant partie de l'étude de l'environnement pour:

- une application de pesticides prévue
- un déversement accidentel localisé
- une contamination majeure d'un site
- une application ou une exposition prolongée à des pesticides
- une mortalité inexplicée chez la faune sauvage.

La nature des opérations d'échantillonnage et la collecte des échantillons eux-mêmes requièrent une planification et une réflexion attentives. Des échantillons mal prélevés ou prélevés sans prendre les précautions nécessaires peuvent conduire à des conclusions incomplètes ou mal orientées.

Des informations générales sur les propriétés et la rémanence correspondante des différents groupes de pesticides et leurs méthodes d'application aideront l'enquêteur à déterminer les échantillons à prélever – par ex., si les pesticides utilisés, la zone et la méthode de traitement sont susceptibles d'affecter les facteurs biotiques ou abiotiques (ou les deux) – et aideront à élaborer un programme d'échantillonnage de résidus approprié.

La nature exacte de l'étude et les éléments d'intérêt (sol, végétation, insectes, tissus animaux, etc.) définissent la manière dont seront prélevés et conservés les échantillons avant leur analyse. Les chapitres 7 à 13 de ce manuel prennent en compte des composants de la faune de l'écosystème et des processus de l'écosystème spécifiques et donnent des indications sur la collecte et la conservation des échantillons en vue de l'analyse de résidus de pesticides, ainsi que des indications sur les problèmes potentiels liés à l'interprétation des données sur les résidus. Ils présentent quelques principes généraux applicables à tous types d'échantillons, qui sont repris ci-dessous.

Les évaluations peuvent porter sur des missions ponctuelles d'échantillonnage ou sur des missions plus structurées, par ex., une évaluation immédiate suivie de collectes régulières d'échantillons (surveillance). En général, ces dernières fourniront les résultats les plus utiles pour l'interprétation des études de suivi de la faune; cependant, elles augmenteront également significativement les coûts. Le type d'étude reflètera souvent la nature de l'utilisation des pesticides et leur tendance à la rémanence ou à une durée de vie courte. L'historique du traitement de la zone, lorsqu'il est disponible, s'avèrera utile pour identifier les sites de l'enquête et pour évaluer les données.

Les résidus présents avant le traitement

Avant de se lancer dans une étude sur l'application de pesticides, il est utile d'établir des données de référence en détectant le taux de pesticides présent avant le traitement. Si l'utilisation des pesticides n'est pas récente, les seuls résidus susceptibles d'être détectés sont les composés organochlorés les plus rémanents, les régulateurs de croissance des insectes (IGR) benzoylurées, les phényl-pyrazoles et leurs métabolites ainsi que certains herbicides. Ces résidus peuvent se trouver dans le sol, les nappes phréatiques ou les sédiments des cours d'eau. Des résidus peuvent également se trouver chez les vertébrés et les invertébrés associés à la zone traitée, par contact direct ou par effets de la chaîne alimentaire.

L'application programmée de pesticides

Des traitements intensifs pour lutter contre les principaux ravageurs, tels que les acridiens, les chenilles défoliantes, les mouches tsé-tsé ou les quéléas, peuvent conduire à des dépôts importants de produits hors cible et peuvent nécessiter une évaluation approfondie (voir chapitre 4).

L'échantillonnage en vue de l'analyse de résidus ne concernera, dans la plupart des cas, que les espèces non-cibles survivantes et des échantillons de végétation, de sol et, éventuellement, d'eau et de sédiments de surface. L'analyse des vertébrés et des invertébrés tués par des applications directes est généralement inutile. L'analyse des résidus ne déterminera que les résidus présents dans l'organisme au moment de l'analyse et l'interprétation de leur signification n'est pas aisée. Lorsque les informations relatives aux applications sont connues de manière précise et, en particulier, lorsque des échantillons peuvent être prélevés juste avant et juste après l'application, l'échantillonnage en vue de l'analyse de résidus peut être utilisé pour estimer:

- les taux d'adsorption et de dégradation des pesticides par la végétation et par la faune
- les taux d'adsorption par le sol et de mouvement dans le sol
- le taux de perte à travers le sol
- le taux de transfert vers les nappes phréatiques.

Lorsque les pesticides sont relativement peu rémanents (comme c'est le cas des organophosphorés, des carbamates ou des pyréthriinoïdes), les résidus tendent à diminuer assez rapidement, en fonction des conditions climatiques; l'échantillonnage devrait donc être commencé juste après le traitement, puis à des intervalles courts. La demi-vie de tout pesticides sera significativement réduite en présence de chaleur, d'humidité, d'exposition directe à une forte lumière du soleil ou à d'importantes populations microbiennes. La rémanence des pesticides, même les plus stables (tels que les organochlorés), sera moindre dans les climats tropicaux par rapport aux climats tempérés. Les programmes d'échantillonnage doivent tenir compte de ces facteurs.

Les méthodes d'application

La méthode et la précision de l'application (et l'objectif des opérations de lutte contre les ravageurs) déterminent généralement la quantité de pesticides appliquée et leur distribution globale (voir chapitre 4 sur l'application des pesticides). Une mauvaise application peut entraîner un excès de pulvérisation sur une zone (c.-à-d. une dose excessive), un excès de dérives de pulvérisation ou un mauvais ciblage pouvant conduire à une contamination non-cible plus importante.

Les différents types de traitements utilisés sur le terrain sont brièvement rappelés dans les paragraphes suivants.

Opérations de pulvérisation

Les opérations de pulvérisation se rapportent à la distribution d'une solution ou d'une suspension de pesticides par un système de buses qui produit une pulvérisation fine de gouttelettes de tailles variables ou contrôlées. La taille des gouttelettes, qui dépend de la nature de l'équipement utilisé et des ravageurs cibles, contrôle généralement la vitesse à laquelle les gouttelettes se déposent – les grosses gouttelettes se déposant plus rapidement que les petites. Les petites gouttelettes sont davantage susceptibles de dériver par rapport à la zone cible, en particulier lorsqu'elles sont appliquées en présence de vent ou de courants thermiques. Les systèmes d'application peuvent utiliser de gros volumes d'un concentré de pesticides dilué dans l'eau ou de très petits volumes, dits *ultra bas volumes* (UBV), de pesticides concentrés, non dilués, dispersés sous la forme d'une fine brume. Le premier produit généralement de grosses gouttelettes, alors que le second en produit de plus petites. Entre ces deux extrêmes, il existe toute une gamme de techniques modifiées qui produisent différents spectres de gouttelettes (voir chapitre 4).

L'objectif de l'opération déterminera la manière dont les pesticides sont appliqués. Par exemple, les opérations de pulvérisation visant à asperger la cible (par ex., certaines techniques de lutte contre les quéléas) utiliseront des tailles de gouttelettes et des doses plus importantes. Lorsque la cible est constituée de petits insectes volants, des gouttelettes plus fines seront plus adaptées, même si cette approche peut être utilisée pour les quéléas avec une formulation UBV. La tendance des gouttelettes fines à la dérive peut être utilisée délibérément pour déposer des embruns sous le vent sur la cible, mais elle peut également être la conséquence d'une mauvaise application. La hauteur à partir de laquelle est appliqué le pesticides peut aussi être un facteur (c.-à-d. pulvérisation terrestre ou aérienne). Dans toutes ces situations, l'ampleur de la dérive des pesticides détermine la fréquence de l'échantillonnage et la taille de la zone d'échantillon.

Lorsque les pesticides ont été appliqués en UBV et que les gouttelettes sont petites, les résidus auront tendance à être davantage dispersés et à adhérer à la végétation (arbres, buissons ou graminées) – la proportion de produit qui atteint le sol sera ainsi bien moindre. En général, le couvert végétal, s'il est présent, constituera donc la principale cible des programmes d'échantillonnage. Lorsque les pesticides ont été appliqués en solution aqueuse, donc en gros volumes, une proportion plus importante de produit atteindra le sol et ce, quelle que soit la cible. Le sol et le couvert végétal devraient présenter, au moins initialement, les taux de résidus les plus élevés et doivent donc être la principale cible des programmes d'échantillonnage. La seconde cible de l'échantillonnage est constituée par les espèces vivant dans le sol ou le couvert végétal et les espèces supérieures qui peuvent accumuler des résidus à travers les effets de la chaîne alimentaire.

Traitements par poudrage

Les traitements par poudrage du terrain (par ex., ceux utilisés pour les opérations de lutte contre les acridiens) consistent à disperser une poudre diluée (une fine poudre contenant généralement 0,5 à 2% de m.a.) à l'aide d'un pulvérisateur porté par un véhicule. Une application manuelle peut également être effectuée si l'équipement est limité. Ces traitements peuvent impliquer l'application de grandes quantités de produit, le dépôt de poudre étant alors bien visible. De petites quantités peuvent dériver par rapport au site cible et entraîner des effets non cibles. Avec cette technique, toute une gamme de pesticides peut être utilisée, dont certains sont rémanents, par ex. l'hexachlorocyclohexane (HCH, également appelé hexachlorure de benzène, BHC). Les résidus de ces composés peuvent être détectés longtemps après l'application, en particulier dans les échantillons de sol, de végétation, de vertébrés et d'invertébrés qui sont entrés en contact avec le sol ou la végétation traitée.

Traitements par bains

Les traitements par bains sont généralement utilisés en médecine vétérinaire ou pour la protection des fruits après leur récolte. Dans ce type de traitements, une solution ou une suspension de pesticides est préparée et l'animal, ou le fruit, y est immergé. L'échelle de l'opération dépend de la quantité et de la taille des éléments à traiter. En fonction de l'endroit où l'opération est menée, il peut y avoir une contamination locale due aux éclaboussures ou au ruissellement. Ce qui est plus important, une contamination localisée peut se produire sur le site où les pesticides utilisés sont déchargés, en particulier en cas de déversement sur un terrain ouvert, de drainage dans un cours d'eau ou dans une fosse creusée dans le sol. Le lessivage ou la perturbation du site qui s'ensuit peut étendre la contamination à d'autres sites. Lorsque le site est adjacent à un cours d'eau ou lorsque les animaux traités sont susceptibles d'entrer dans l'eau, une contamination plus étendue peut se produire en aval. Il existe également une possibilité, même si elle est faible, de contamination des fèces suite aux bains (voir les pour-on). L'échantillonnage des résidus doit donc être focalisé sur l'eau (même si la contamination est généralement transitoire), les sédiments, la végétation aquatique, les poissons et les mollusques collectés en aval du site de contamination. L'échantillonnage des fèces de la faune peut également être une source d'informations.

Application de granulés

Les pesticides sous forme de granulés peuvent avoir deux fonctions distinctes. La première est liée à l'utilisation de matières actives particulièrement toxiques qui présentent un risque pour l'opérateur si elles sont utilisées sous forme de poudre ou de pulvérisation diluée. Dans ce cas, le produit est élaboré sous la forme d'un granulé plus lourd, ce qui réduit substantiellement le risque associé aux mouvements de la poudre, des petites particules et des gouttelettes.

La seconde est liée au mécanisme de libération lente de la matière active contenue dans les granulés: la libération de la matière active est ainsi contrôlée pour permettre une lutte active prolongée dans le temps.

Les granulés sont généralement utilisés comme traitement contre les ravageurs des sols tels que les nématodes, les limaces, les vers gris ou les termites, et sont situés autour de la base des plantes ou des structures sensibles. Parfois, le granulé ou la capsule, est déposé sur le sol ou, le plus souvent, incorporé dans le sol pour le protéger (cela protège également les espèces non-cibles). La contamination de l'environnement est donc localisée, mais le transport de résidus de matière active contenue dans les granulés/capsules par le sol alentours est voulu. La rémanence des résidus dépend de la matière active et des caractéristiques du granulé. Une contamination localisée de la surface de l'eau peut avoir lieu lorsque les granulés sont répandus près de rigoles d'irrigation, de petits ruisseaux, d'étangs, etc. Cela se produit directement par application à la volée ou par ruissellement après de fortes pluies. Les eaux souterraines ne seront contaminées que dans des cas extrêmes ou lorsque le niveau de la nappe phréatique est particulièrement élevé. Certains effets localisés sur des espèces non-cibles qui vivent dans le sol ou sur des espèces supérieures à travers les effets de la chaîne alimentaire peuvent se produire. Par ailleurs, les oiseaux sont particulièrement susceptibles d'ingérer des granulés et peuvent subir des effets aigus ou chroniques suite à un mauvais usage ou une mauvaise incorporation dans le sol.

Appâts

Les appâts sont généralement utilisés contre les invasions de ravageurs spécifiques et rarement dans des zones ouvertes. La forme d'appât la plus courante est constituée par les blocs composés de céréales traitées utilisés pour lutter contre les rats et les souris. En de rares occasions, ils peuvent être utilisés dans des plantations, mais ils sont généralement réservés à la lutte contre les invasions dans des installations domestiques, des usines ou des entrepôts. Ainsi, leur libération est contrôlée et en raison de la nature des pesticides utilisés dans les appâts, l'étendue de la contamination de l'environnement est limitée.

Cependant, les appâts insecticides (généralement du son traité à l'insecticide) sont parfois utilisés pour lutter contre les acridiens et les sauteriaux, ainsi que certaines fourmis et termites. Ces appâts sont susceptibles d'être ingérés par des espèces non-cibles; ils sont donc généralement utilisés dans des zones où ce risque est minime (par ex., les zones désertiques). Le risque de contamination de l'environnement est limité, bien que dans des zones où les appâts sont répandus en bandes ou à la volée, il y ait une contamination localisée. Les résidus seront surtout détectés dans le sol où les appâts ont été incorporés au cours du temps et chez les espèces qui vivent dans le sol; les résidus sont rarement présents dans la végétation.

Brumisation

L'application de pesticides par brumisation est désormais rarement pratiquée sur le terrain et constitue une technique réservée aux entrepôts où une fine brume de pesticides en suspension dans une huile est générée par la pulvérisation d'un mélange huile/produit à travers un tuyau d'échappement chaud. Cette technique ressemble davantage à une fumigation et même si elle n'est utilisée qu'occasionnellement pour traiter des canopées de forêt dense, des cultures, des plantations ou des vergers, elle entraîne une dérive significative de fine brume de pesticides et son champ d'application est limité. Si elle est utilisée, cette technique laisse potentiellement des résidus sur la végétation, plutôt que dans le sol. La contamination de l'eau ne se produira que si le traitement a été appliqué à proximité de points d'eau ouverts.

Pour-on (application topique)

Les pour-on sont des insecticides (généralement des composés pyréthrinoïdes synthétiques) utilisés à des fins vétérinaires, qui sont appliqués sur le dos du bétail pour lutter contre les mouches piqueuses/suceuses. Ils sont de plus en plus utilisés dans des zones d'Afrique où la mouche tsé-tsé est répandue. La contamination du sol par ruissellement direct des pesticides est souvent minime, bien qu'elle puisse être significative si le bétail récemment traité est exposé à de fortes pluies. De même, les cours d'eau pourraient être contaminés si le bétail entre dans des rivières ou des ruisseaux pour s'abreuver. Des résidus de ces composés ont été détectés dans les fèces de bétail à des taux faibles, bien que ces résidus puissent être significatifs pour des espèces telles que les bousiers qui se nourrissent de bouse de vache (Vale et Grant, 2002). Les échantillons les plus appropriés en vue d'une analyse sont les bouses (fraîches ou séchées) de vache (ou d'autre bétail) et les scarabées trouvés dans la zone de traitement ou à proximité. L'analyse d'échantillons de sol ne sera probablement pas utile.

Déversement accidentel localisé

Les déversements affectent généralement une zone relativement restreinte, bien que la concentration du produit déversé soit souvent bien supérieure à celle d'une pulvérisation diluée, ce qui peut avoir des conséquences très importantes pour les communautés et la faune et la flore alentours.

Lors de la sélection d'échantillons appropriés en vue d'une analyse, les facteurs suivants doivent être pris en compte.

- La zone de contamination est-elle circonscrite par des barrières naturelles ou artificielles?
- La zone de contamination est-elle clôturée ou une clôture peut-elle être érigée?
- Quels pesticides ont été déversés, en quelle quantité et sous quelle forme?
- Si le déversement a eu lieu sur un terrain ouvert naturel, quelle est la nature du sol (sablonneux/argileux)?
- À quelle distance de cours d'eau ouverts ou de nappes phréatiques ou sources a eu lieu le déversement?
- Si la zone n'est pas clôturée, des animaux de pâturage y ont-ils accès?
- Quelles espèces existent naturellement dans la zone?

La réponse à ces questions vous aidera à définir le type d'échantillons à prélever.

Lors de l'examen du foyer de contamination, il faut porter des vêtements de protection (voir le chapitre 3 sur la sécurité/les précautions à prendre). Pour les incidents majeurs, une analyse préliminaire des résidus contenus dans des échantillons de sol doit être effectuée de toute urgence pour définir l'ampleur de la contamination principale et la nature et concentration des résidus. Cela permettra de définir les zones de travail sans danger et aidera à élaborer le plan d'évaluation.

Contamination majeure d'un site

Lorsque la libération de pesticides dans l'environnement est importante, la probabilité d'une contamination plus étendue à travers la migration ou le lessivage dans le sol est significativement plus élevée, en particulier lorsque le produit est miscible à l'eau et lorsque les agents de formulation encouragent la propagation du produit. Les conséquences de la contamination majeure d'un site (par ex., par une usine industrielle, un centre de formulation ou un important stock de pesticides détruit) seront généralement durables, avec un réservoir important de matériaux susceptibles de se répandre. Cela pose de gros problèmes pour procéder à une décontamination efficace du site. Les conséquences sur l'environnement peuvent être considérables et l'échelle des opérations d'évaluation sera d'autant plus vaste.

Les points susmentionnés pour les déversements localisés s'appliquent également aux incidents majeurs. Le problème de la contamination des personnes risque d'être significativement aggravé et la nécessité de porter des vêtements de protection, au moins jusqu'à ce que les résultats des analyses préliminaires soient disponibles, est particulièrement importante.

Mortalité inexpliquée de la faune

La cause de la mortalité de la faune peut être déterminée par une autopsie des tissus pour rechercher les résidus. Les échantillons doivent être collectés et transférés le plus rapidement possible au laboratoire d'analyses. Lorsque des retards dus au transport sont probables, le recours au formol (voir ci-dessous) peut être utile.

La mesure du taux d'acétylcholinestérase chez les animaux à sang chaud est un indicateur utile de l'exposition aux organophosphorés et aux carbamates; ces mesures peuvent être effectuées sur le terrain en utilisant des échantillons de sang prélevés chez l'animal. Des kits sont disponibles dans le commerce chez les fournisseurs vétérinaires. Les échantillons de tissu cérébral doivent être convenablement congelés et nécessitent une manipulation et une interprétation par un spécialiste.

Les échantillons prélevés dans l'habitat de l'animal mort peuvent également être utiles, bien que le lieu d'ingestion ou d'absorption puisse être distant du lieu de la mort – cela dépend des pesticides et de l'animal en question.

PRÉVENIR LA CONTAMINATION D'UN ÉCHANTILLON

Les propriétés physico-chimiques propres à chaque pesticides affectent leur comportement dans l'environnement et leur devenir. L'échantillonnage de résidus doit en tenir compte.

Protection individuelle

Il peut y avoir un risque de contamination individuelle lors de l'accès à une zone fortement traitée ou contaminée. Lorsque le traitement a eu lieu moins de 24h avant l'accès au site, le port de vêtements de protection et de masques constitue une bonne précaution. Même au-delà de cette période, il faut porter des gants lors de la collecte des échantillons, éviter d'exposer la peau nue en portant des vêtements et ne pas entrer pieds nus dans une zone contaminée. Se rappeler que les gants et les vêtements peuvent également être contaminés, ce qui peut entraîner la contamination des échantillons collectés; porter des gants propres et jetables pour chaque échantillon. Les vêtements portés durant l'échantillonnage dans une zone contaminée doivent être lavés dès que possible à l'eau chaude et au détergent (voir chapitre 3). Avant de passer d'une zone contaminée par des pesticides à une autre contaminée par des produits différents, non traitée ou non contaminée, il faut changer de vêtements.

Sélection des échantillons

Chaque élément du processus de collecte d'échantillons en vue de l'analyse de résidus, à savoir la nature des échantillons, les critères de sélection de ces derniers, leur emplacement, leur quantité et leur conservation, sont cruciaux et l'analyse qui en résulte sera inutilisable si l'échantillon n'est pas représentatif ou s'il a été altéré d'une quelconque façon, par ex., s'il a été contaminé pendant ou après l'échantillonnage ou s'il a subi une détérioration suite à une exposition à la lumière, à des températures élevées, etc.

La nature de l'échantillonnage dépendra des objectifs qui le sous-tendent. Un programme adapté à la zone et aux matériaux à échantillonner doit être correctement élaboré et clairement défini à l'avance. Dans la mesure du possible, il faut adopter un système d'échantillonnage approprié, basé sur des statistiques (voir chapitre 2). Les points d'échantillonnage doivent être choisis et marqués de sorte qu'ils puissent être revisités si des échantillons supplémentaires s'avèrent nécessaires pour confirmer ou approfondir des résultats.

Récipients destinés aux échantillons et prévention de leur contamination

Tous les récipients destinés aux échantillons doivent être propres (à l'intérieur et à l'extérieur). Il est préférable d'utiliser des récipients neufs; s'ils doivent être réutilisés, les récipients doivent être soigneusement nettoyés à l'aide d'un solvant très pur (hexane ou acétone) entre chaque utilisation. Il est préférable d'utiliser des récipients en verre, en téflon ou en aluminium extrudé. Les échantillons solides peuvent être enveloppés dans une feuille d'aluminium et placés dans des sacs ou récipients en polyéthylène ou en polypropylène. **Le chlorure de polyvinyl (PVC) ne doit pas être utilisé car il peut être source de contamination des échantillons.** Du papier filtre ou du papier buvard peut être nécessaire pour envelopper les échantillons de végétation. Les récipients et les emballages destinés aux échantillons et utilisés pour la collecte et le transport de ces derniers ne doivent pas entrer en contact avec des pesticides, quels qu'ils soient, et doivent être stockés à distance de toute source de pesticides. De même, tout autre matériel utilisé durant l'échantillonnage (pelles, déplantoirs, tarières, filets, etc.) doit être nettoyé et mis à l'abri de tous pesticides. Les gants jetables portés durant l'échantillonnage ou le sous-échantillonnage ne doivent être utilisés qu'une seule fois.

Les outils utilisés durant l'échantillonnage (carottiers, pelles ou couteaux) doivent être nettoyés après utilisation. Un nettoyage à l'eau (ou à l'eau et au détergent) suivi d'un rinçage à l'acétone est ce qu'il y a de plus efficace. À défaut, l'outil doit être nettoyé à l'acétone, en utilisant un chiffon (ou autre matériau) propre, imprégné d'acétone (porter des gants résistants aux solvants pour manipuler l'acétone).

Les personnes qui collectent des échantillons doivent elles-mêmes être propres et ne doivent pas avoir été impliquées dans des opérations de pulvérisation avant l'échantillonnage, sauf si elles se sont lavées et ont changé tous leurs vêtements. Les vêtements portés durant l'échantillonnage ne doivent pas avoir été portés au cours d'une application de pesticides ou de précédentes visites dans des zones contaminées, même à distance de plusieurs jours de l'échantillonnage.

Tous les récipients destinés aux échantillons doivent être convenablement et correctement étiquetés. Deux types d'étiquettes sont à utiliser: l'une placée à l'intérieur du récipient (inscription au crayon sur du papier), l'autre placée à l'extérieur contenant toutes les informations pertinentes inscrites au feutre indélébile. Les échantillons peuvent être affectés de codes individuels et uniques, dont la description figurera sur une feuille à part; une copie de cette feuille doit accompagner les échantillons à tout moment.

Conservation des échantillons et dégradation des pesticides

Les résidus de pesticides contenus dans les échantillons collectés peuvent être dégradés par des processus biologiques et chimiques, à une vitesse qui dépend de la nature des produits présents. Les produits chlorés (tels que l'aldrine, le lindane ou le DDT) seront dégradés relativement lentement, alors que les organophosphorés et les carbamates (tels que le fénitrothion ou le carbaryl) seront dégradés beaucoup plus rapidement. En présence de chaleur et d'humidité, la dégradation est beaucoup plus rapide, y compris pour les produits chlorés; il est donc important que les échantillons soient transportés sans délai au laboratoire d'analyses. Dans la mesure du possible, les échantillons doivent être manipulés de manière à minimiser le risque (et la vitesse) de dégradation.

Les échantillons de terre seront généralement placés dans une glacière maintenue entre 4 et 8 °C après leur collecte. La vitesse de dégradation des pesticides est réduite lorsque la température est basse. Ils doivent être transférés dans un réfrigérateur dès leur arrivée à la base. Pour la plupart des échantillons en vue de l'analyse de résidus, on recommande la congélation, à moins qu'ils puissent être analysés (ou extraits) dans les 24 à 36h. Les échantillons de tissu ou les échantillons qui renferment une humidité importante (tissu d'oiseau ou d'animal, poisson, végétation, etc.) ne doivent pas être congelés sauf si:

- la durée du stockage avant le transport au laboratoire est supérieure à 2 ou 3 jours. Cette durée peut varier considérablement en fonction de la nature de l'échantillon et de la nature chimique des résidus;
- on peut garantir que l'échantillon, une fois congelé, peut être transporté au laboratoire d'analyses sans risque de décongélation.

Lorsque les échantillons ne sont pas congelés, d'autres types de précautions doivent être pris; ils sont décrits plus loin dans les fiches méthodologiques. Ces procédures différentes ne sont pas efficaces à 100% pour contrer les processus de dégradation et de pertes de pesticides, qui auront lieu malgré tout. Cependant, elles réduiront la vitesse de la dégradation au cours du transport vers le laboratoire ou vers les installations de stockage adéquates.

Lorsque l'identité des pesticides présents dans l'échantillon analysé est connue, des échantillons de terrain ("dopés", voir ci-dessous) peuvent être préparés et soumis aux mêmes délais et conditions de stockage et de transport que les échantillons de terrain déjà analysés. L'analyse de ces échantillons 'dopés', parallèlement aux autres échantillons, constituera une indication de la vitesse et de l'ampleur de la dégradation des pesticides présents dans les échantillons. **Les échantillons 'dopés' doivent donc être préparés lorsque c'est possible.**

Les échantillons de terrain sont préparés en ajoutant des quantités connues de pesticides à un matériau non traité de même nature (issu d'une autre source, si l'on suspecte tous les matériaux locaux d'être contaminés) ou à d'autres échantillons de terrain contaminé (c.-à-d. en augmentant leur charge de résidus). Les pesticides, généralement inclus dans des solvants organiques ou comme produit de formulation, peuvent être préparés par le laboratoire d'analyses impliqué dans les opérations, en vue d'être appliqués sur le terrain à l'aide d'une simple pipette ou d'une seringue hypodermique. Des conseils et instructions détaillés doivent être fournis par le laboratoire, ainsi que les précautions de stockage et de sécurité relatifs aux pesticides en question.

Transport vers le laboratoire d'analyses

Il est important que les échantillons soient livrés au laboratoire responsable des analyses au plus tôt. Il est tout aussi important que le laboratoire sache exactement quand les échantillons doivent être livrés, afin qu'il se prépare à les réceptionner. Ces informations (en particulier lorsque le laboratoire est distant et les échantillons sont transportés par voie aérienne et/ou par coursier, plutôt que remis personnellement) peuvent prévenir un retard inutile et une perte supplémentaire éventuelle de résidus des échantillons, surtout lorsque des déplacements internationaux sont impliqués. Des informations adéquates fournies au laboratoire destinataire peuvent souvent accélérer le dédouanement et la livraison des échantillons.

TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE

Échantillonnage du sol

Il commencera généralement par l'examen du profil du sol. Les résidus des échantillons initiaux sont normalement confinés aux 5 cm supérieurs (principalement au 1er cm, mais cela dépend de la structure du sol). Après application, au cours du temps, on peut observer un mouvement des pesticides vers le bas, en particulier après de fortes pluies et lorsque le sol présente une texture fine et sablonneuse (voir chapitre 5). La rémanence relativement courte des organophosphorés ne donnera probablement pas lieu à une dispersion significative des résidus dans le sol.

La nature de l'échantillon de sol indiquera la nécessité de suivre le mouvement vertical des pesticides ou de déterminer quels produits sont présents et à quelle concentration. Dans le premier cas, il faudra prélever un profil profond. Dans le second cas, un prélèvement à la benne (d'une profondeur équivalente à une bêche) grossièrement mélangé sera généralement satisfaisant. Pour prélever un échantillon du profil de profondeur, une tarière, ou un autre outil permettant de prélever des carottes, est habituellement nécessaire. La carotte est coupée à différentes profondeurs et les sous-échantillons qui en résultent sont emballés séparément en vue de l'analyse. À défaut d'outils adéquats, si le sol est suffisamment ferme et ne s'effondre pas, un profil de profondeur peut être obtenu à l'aide d'une bêche propre. Pour ce faire, creuser un trou dans le sol de la profondeur de la bêche; l'un des bords du trou doit être vertical et un espace suffisant doit être dégagé devant la bêche pour pouvoir la retirer facilement avec la terre qu'elle contient. Une fois le trou préparé, la bêche est enfoncée verticalement dans le sol à 5-7 cm du bord vertical du trou et une tranche de terre est prélevée. Cette tranche de terre peut ensuite être coupée pour obtenir le profil de sol souhaité.

Les échantillons de sol doivent toujours être soigneusement examinés pour retirer les pierres, feuilles ou autres matières végétales qui s'y trouvent.

On a déjà évoqué l'importance du nettoyage des outils utilisés pour l'échantillonnage: les nettoyer d'abord à l'eau et au détergent, puis les rincer à l'acétone. Laisser l'outil sécher avant de le réutiliser. Si l'eau/le détergent n'est pas disponible, essuyer ou brosser l'outil et le nettoyer soigneusement à l'acétone.

Limites Il peut y avoir une perte rapide de pesticides contenus dans les premiers centimètres de terre si la température est élevée; un échantillonnage peu profond peut donc passer à côté de résidus significatifs.

Procédure Les échantillons requièrent la disponibilité d'un laboratoire d'analyses disposant de ressources suffisantes pour permettre l'extraction des résidus, puis l'élimination des éléments extraits simultanément susceptibles d'interférer, avant analyse par chromatographie gaz-liquide (GLC) et par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

Données obtenues Identité des pesticides présents et leur concentration. Les données relatives au profil du sol peuvent aider à déterminer la rémanence des pesticides présents et la vitesse de lessivage (qui dépend du type de sol et de sa teneur en matières organiques).

Nombre d'échantillons Il dépend de l'étendue de la zone d'échantillonnage et du système d'échantillonnage statistique. Cinq carottes au minimum doivent être prélevées pour un échantillon composite et deux échantillons répétés au minimum doivent être prélevés des carottes en vue de l'analyse.

Période d'échantillonnage Juste après le traitement ou la détection de la contamination, puis à intervalles de 2 à 3 mois (pesticides chlorés) ou de 5 à 14 jours (autres classes de pesticides). Dans la mesure du possible, les échantillons doivent être prélevés pendant la saison sèche et pendant la saison des pluies afin de les comparer.

Matériel Pelle (déplantoir ou bêche) ou tarière (carottier) pour les prélèvements, récipients destinés aux échantillons en verre ou en aluminium, matériel de nettoyage (pour les outils d'échantillonnage), étiquettes et glacière. Une protection pour la terre prélevée peut être fabriquée à l'aide de tubes en acier.

Personnel requis 1 ou 2 personnes selon le nombre d'échantillons.

Échantillonnage de l'eau

En général, l'eau, et en particulier celle des cours d'eau qui ont été soumis à un traitement excessif, ne contiendra des résidus de pesticides que pendant une courte période après l'application. Il existe des exceptions, mais habituellement, même si la solubilité dans l'eau est relativement élevée ou si la vitesse de dégradation est lente, les pesticides seront souvent absorbés par les sédiments ou par d'autres matières organiques et disparaîtront de la solution aqueuse. Avec certaines formulations de pesticides, les résidus peuvent former un film à la surface au lieu de se disperser.

Les échantillons d'eau contiennent souvent des matières en suspension. Dans la plupart des cas, les matières en suspension contiennent beaucoup plus de résidus de pesticides que l'eau elle-même; leur inclusion doit donc être soigneusement réfléchi. Pour maintes raisons, l'eau et les matières en suspension sont souvent considérées comme un ensemble, alors que pour certaines, il serait judicieux de les séparer, par filtration, pour une analyse différenciée. Les matières en suspension peuvent également poser des problèmes à la personne chargée de l'analyse et une séparation peut s'avérer nécessaire dans la pratique. Lorsque les composants sont analysés séparément, les valeurs obtenues peuvent ensuite être exploitées ensemble ou séparément.

La collecte d'échantillons d'eau requiert un examen approfondi et le point de départ consiste à se demander pourquoi on prélève des échantillons. La réponse à cette question aidera à identifier le point d'échantillonnage approprié. D'autres éléments à déterminer sont:

- L'échantillon doit-il être prélevé près du rivage ou plus loin dans la rivière/le lac? Dans le second cas, un bateau peut être nécessaire.
- À quelle profondeur doit être prélevé l'échantillon – à la surface, sous la surface ou plus profondément? (Il peut y avoir des variations en fonction de la température, de la présence de films de polluants en surface ou de végétation en décomposition, ou de la présence de sédiments à des profondeurs données.) Cela affectera le matériel d'échantillonnage à utiliser et certaines étapes de la méthodologie.
- Des cours d'eau se jettent-ils dans la rivière ou le lac à échantillonner et les résultats sont-ils différents de ceux obtenus à partir d'échantillons prélevés ailleurs dans la rivière ou le lac, par ex. en amont du point où se jette un cours d'eau?

L'analyse de l'eau (Barcelo, 1991) est difficile car si l'extraction de l'échantillon par le laboratoire est significativement retardée, tout résidu présent peut être dégradé ou absorbé par les parois du récipient contenant l'échantillon. Il faut donc conserver l'échantillon au froid et le transporter aussi rapidement que possible vers le laboratoire. D'autres méthodes existent, selon lesquelles l'échantillon peut être extrait sur le terrain en utilisant la technologie de l'extraction en phase solide (SPE, International Sorbent Technology, 1995; Font et al., 1993; Albanbis et Hela, 1993; Hendriks, 1993; Land, 1994), à condition qu'un matériel de base soit disponible (pour plus d'information, se reporter aux spécifications du fabricant ou aux procédures spécifiques publiées dans la presse scientifique). Les échantillons extraits de cette manière sont plus stables qu'en solution, bien que pour garantir une analyse fiable, ils doivent toujours être transportés vers le laboratoire aussi rapidement que possible. Le volume d'eau nécessaire à l'analyse varie en fonction de la sensibilité aux analyses des pesticides pris individuellement et de la méthode d'extraction. Les volumes couramment utilisés sont compris entre 0,5 et 2 litres.

Les données peuvent indiquer une contamination. Sa signification ne peut être déterminée que par un suivi régulier pour voir si les résidus restent ou s'ils se sont propagés, par ex., plus loin dans une rivière ou à d'autres puits/trous de sonde reliés à la même nappe aquifère à la même profondeur.

Les récipients utilisés pour le transport et le stockage des échantillons en vue d'une analyse de résidus doivent être nettoyés à l'eau propre, puis rincés à l'acétone. On les laissera à sécher avant de les réutiliser.

Limites Les résidus contenus dans l'eau peuvent être transitoires dans la nature, en fonction du flux de l'eau, des pluies, etc. Différentes techniques analytiques sont nécessaires si les échantillons doivent être analysés pour une gamme de pesticides représentant différents groupes/caractéristiques chimiques. Les niveaux de sensibilité aux analyses sont également significativement différents.

Procédure Analyse par GLC et HPLC après extraction des résidus de l'eau dans un solvant organique approprié et détermination de la concentration de l'extrait obtenu.

Données obtenues Identité des pesticides et/ou des métabolites présents et leur concentration approximative.

Nombre d'échantillons Chaque point de prélèvement identifié doit être échantillonné en double (au minimum).

Période d'échantillonnage Immédiatement après le traitement ou la détection d'une éventuelle contamination. Habituellement pendant la saison des pluies et la saison sèche (deux échantillonnages au cours de chaque saison).

Matériel Le dispositif d'échantillonnage pour le prélèvement d'échantillons à la surface de l'eau peut être constitué d'une bouteille en verre disponible sur place de 0,75 à 1 litre dotée d'un bouchon à vis (soigneusement nettoyés au savon et à l'eau et rincés à l'acétone). La cage métallique contenant ce dispositif peut également être construite (ou adaptée) à partir de matériaux disponibles (voir illustration dans la fiche méthodologique). Un dispositif d'échantillonnage à une profondeur donnée peut être constitué d'une bouteille en verre du même type, avec un bouchon en liège ou en caoutchouc pour obturer le col de la bouteille, une perche en bois, bambou ou métal et du fil épais ou du métal fin (voir la fiche méthodologique pour le montage). Récipients en verre propres avec des bouchons en téflon pour les échantillons d'eau, étiquettes, glacière, carte et/ou GPS.

Personnel requis 1 personne (2 si possible).

Échantillonnage des sédiments

Les échantillons de sédiments peuvent être difficiles à collecter, mais ils sont importants dans une opération d'échantillonnage de résidus. Les sédiments de fond se trouvent généralement dans les eaux stagnantes ou, pour les rivières et les cours d'eau, loin des courants rapides; ils doivent être échantillonnés en utilisant un dispositif approprié en fonction de la profondeur de l'eau. Des dispositifs de prélèvement à la benne sont disponibles dans le commerce, mais peuvent être relativement coûteux et ne sont pas toujours pratiques à transporter; une pelle, ou un outil similaire, fixée à une perche ou à un outil similaire, peut être efficace dans une eau assez peu profonde (voir fiche méthodologique).

Les solides en suspension dans les eaux non stagnantes peuvent être collectés par filtration de l'eau. Des volumes relativement importants d'eau doivent être filtrés pour obtenir un échantillon valable de sédiments; cela peut s'avérer pénible et long. L'utilisation de pompes à vide portables, lorsqu'elles sont disponibles, et de systèmes de filtration sur Büchner peuvent considérablement accélérer ce processus.

Limites Il est difficile d'accéder aux échantillons situés à distance des berges de la rivière/du lac sans bateau; il existe des restrictions relatives à l'échantillonnage en eau profonde.

Procédure Les échantillons requièrent la disponibilité d'un laboratoire d'analyses disposant de ressources suffisantes pour permettre l'extraction des résidus à partir des tissus, puis l'élimination des produits extraits simultanément dans les tissus susceptibles d'interférer avec les résultats, avant analyse par GLC et par HPLC.

Données obtenues Identité des pesticides ou des métabolites présents et indication de leur concentration approximative.

Nombre d'échantillons Au minimum deux échantillons répétés par point de prélèvement identifié.

Période d'échantillonnage Immédiatement après le traitement ou la détection d'une contamination. La fréquence de l'échantillonnage dépend du type de pesticides; 2 à 3 mois pour les produits chlorés, 1 à 2 semaines pour les autres catégories de pesticides.

Matériel Dispositif d'échantillonnage approprié qui peut être fabriqué à partir d'un petit pot ou plateau métallique disponible sur place (par ex., une boîte de conserve vide coupée à une hauteur de 6 cm) fixé à une perche de 2 à 3 m de long. Récipients destinés aux échantillons en verre ou en aluminium, bottes ou cuissardes imperméables, étiquettes et matériel de nettoyage (pour le dispositif d'échantillonnage).

Personnel requis 1 ou 2 personnes selon le nombre d'échantillons.

Échantillonnage de la végétation

La végétation est l'élément sur lequel les dépôts sont les plus importants après des opérations de pulvérisation, de poudrage ou autre (sauf pour les zones désertiques) et elle constitue un bon indicateur de la vitesse probable d'ingestion des résidus par les animaux de pâturage ou par les vertébrés/invertébrés qui vivent sur/dans cette végétation. Il faut manipuler les échantillons de végétation avec précaution car les résidus initiaux se déposent en surface et sont susceptibles d'être facilement délogés. En fonction de la nature des pesticides, l'adsorption à long terme des résidus par les feuilles peut être limitée, et les résidus peuvent rester en surface (même s'ils sont moins susceptibles d'être facilement délogés) jusqu'à leur dégradation par l'exposition à la lumière du soleil et par les pluies; certains résidus seront lavés et tomberont sur le sol situé juste en dessous.

Les échantillons de végétation peuvent poser des problèmes particuliers. S'ils sont conservés dans des sacs en polyéthylène ou dans des bocaux en verre, ils perdent rapidement leur humidité, qui se condense sous forme d'eau à l'état libre, altérant la nature de l'échantillon et, lorsque ce dernier ne peut être réfrigéré, conduisant au développement rapide de moisissures susceptibles de promouvoir la dégradation microbienne des pesticides et, dans les cas extrêmes, d'être à l'origine d'un danger pour la santé du manipulateur. Ces conditions doivent être évitées dans la mesure du possible.

En fonction de la nature de la végétation (taille, forme, etc.), une méthode utile consiste à envelopper l'échantillon dans du papier filtre ou du papier buvard propre et à mettre l'échantillon ainsi protégé dans une enveloppe en papier propre. L'ajout d'un petit sachet de gel de silice dans l'enveloppe, qui est ensuite fermée, aide à réduire la formation de moisissures. Lorsque du papier filtre ou du papier buvard n'est pas disponible, des serviettes ou chiffons en papier peuvent être utilisés. Cependant, ces échantillons doivent être portés au laboratoire d'analyses pour vérifier la présence éventuelle d'éléments extraits simultanément, qui pourraient interférer avec l'analyse. Dans la mesure du possible, une analyse de la validité des matériaux doit être effectuée avant de commencer l'échantillonnage. Encore une fois, il est recommandé de transporter rapidement ces matériaux vers le laboratoire d'analyses.

Limites Des variations substantielles peuvent être observées dans les résidus à la surface de la végétation, en fonction de la nature de la méthode d'application.

Procédure Les échantillons requièrent la disponibilité d'un laboratoire d'analyses disposant de ressources suffisantes pour permettre l'extraction des résidus à partir des tissus, puis l'élimination des produits extraits simultanément dans les tissus susceptibles d'interférer avec les résultats, avant analyse par GLC et par HPLC.

Données obtenues Identité des pesticides présents et leur concentration au moment du prélèvement.

Nombre d'échantillons Il dépend de l'étendue de la zone traitée, de la nature du traitement et de la nature et densité du couvert végétal. En règle générale, il est préférable de prélever trop d'échantillons que trop peu; il est plus facile de jeter des échantillons après avoir obtenu les résultats préliminaires que de regretter l'absence d'information cruciale. Il faut généralement prélever un minimum de 25 échantillons.

Période d'échantillonnage Les échantillons doivent être prélevés avant et immédiatement après le traitement, puis de nouveau à intervalles de 7 jours.

Matériel Ciseaux, papier buvard ou papier filtre, enveloppes en papier, étiquettes, gel de silice, gants jetables et glacière.

Personnel requis 1 ou 2 personnes selon le nombre d'échantillons.

Échantillonnage de tissus

Sur le terrain, lorsque l'accès immédiat à un lieu de stockage frigorifié (3 à 5 °C) est impossible, le corps entier, les tissus musculaires, les organes et les viscères des poissons, oiseaux, amphibiens, reptiles ou petits mammifères (voir les chapitres correspondants pour les méthodes de capture) peuvent être conservés dans une solution de formol diluée (8 à 9%). La congélation doit être évitée à moins d'être sûr que l'échantillon reste congelé jusqu'à son arrivée au laboratoire d'analyses; l'enchaînement congélation/décongélation/nouvelle congélation peut promouvoir la dégradation enzymatique et bactériologique des résidus et rendre les résultats de l'analyse inexploitable. L'utilisation de formol peut affecter certains pesticides organophosphorés et, dans la mesure du possible, cela doit être déterminé avant l'échantillonnage. Les lipides corporels ne sont généralement pas solubles dans le formol; si cela s'avère problématique, il est possible d'analyser séparément le spécimen et le formol (résidus et lipides), même si c'est rare.

La solution de formol doit être préparée en diluant une solution disponible dans le commerce (généralement à une concentration de 40 à 45%) dans de l'eau distillée (ou déminéralisée) dans une proportion de 1 pour 4 respectivement. Dans la mesure du possible, cela doit être effectué dans une sorbonne de laboratoire (voir chapitre 3 sur la sécurité). Sinon, effectuer cette opération dehors ou dans une zone bien ventilée. Pendant cette opération, porter des gants en plastique ou en caoutchouc et des lunettes de protection. Le port d'un masque est également utile et bien que les masques conventionnels protègent peu contre les vapeurs de solvants, ils procurent un soulagement temporaire.

La solution diluée doit de préférence être stockée dans un récipient en verre propre (bien que des récipients en aluminium ou autre métal puissent également être utilisés). S'assurer que le bouchon à vis du récipient soit doublé de téflon ou d'une feuille d'aluminium. Dans la mesure du possible, un échantillon de la solution de formol doit être analysé par un laboratoire avant d'être utilisé sur le terrain ou, si nécessaire, après, afin de garantir l'absence de contaminants qui pourraient interférer et affecter les résultats. Enfin, dans le cas où l'identité des pesticides contenus dans les échantillons prélevés sur le terrain est connue, ou si l'analyse focalise sur des pesticides spécifiques, un chimiste expérimenté en pesticides doit être consulté pour vérifier que le formol ne risque pas d'affecter ces composés.

Limites Avec les résidus chlorés, il n'est pas toujours possible de déterminer si les résidus détectés sont dûs à une exposition récente ou non.

Procédure Les échantillons requièrent la disponibilité d'un laboratoire d'analyses disposant de ressources suffisantes pour permettre l'extraction des résidus à partir des tissus, puis l'élimination des produits extraits simultanément dans les tissus susceptibles d'interférer avec les résultats, avant analyse par GLC et par HPLC.

Données obtenues Identification et quantification des pesticides détectés dans les échantillons vivants ou morts. Les données fournissent des informations sur la vitesse d'ingestion par les différentes espèces, la tolérance aux pesticides et la comparaison avec les données environnementales et toxicologiques.

Nombre d'échantillons Il dépend de l'étendue de la zone d'échantillonnage, du nombre d'espèces à échantillonner et du type d'échantillons à analyser – entiers ou disséqués (par ex., l'analyse d'organes particuliers du corps). En général, un minimum de cinq échantillons par espèce est nécessaire pour obtenir des résultats représentatifs.

Période d'échantillonnage L'échantillonnage doit commencer immédiatement après l'application de pesticides ou la détection d'une contamination, puis à des intervalles à définir une fois que l'identité des contaminants sera connue. Par exemple, si le contaminant est un pesticides chloré, des intervalles d'échantillonnage appropriés peuvent être de 2 à 3 mois. Pour d'autres classes de pesticides, les intervalles d'échantillonnage seront significativement réduits (jours ou semaines).

Matériel Récipients destinés aux échantillons (verre), solution de formol, gants jetables, pinces, glacière et étiquettes.

Personnel requis 1 ou 2 personnes selon le nombre d'échantillons.

Échantillonnage des vertébrés/invertébrés

La faune des zones traitées doit être prélevée comme indiqué dans les chapitres 8 à 13. Bien que la collecte d'échantillons à des intervalles réguliers après l'application donne une indication de l'accumulation des résidus et de la vitesse de la perte/du métabolisme des pesticides ingérés, ce n'est pas toujours le cas; les données devront donc être soigneusement évaluées. Les spécimens prélevés dans des zones récemment traitées peuvent être contaminés extérieurement par contact avec les éléments traités alentours et devront être nettoyés/brossés (pour éliminer la terre et autres matériaux qui ont adhéré aux parties externes).

Les invertébrés tels que les vers peuvent se détériorer rapidement s'ils ne sont pas conservés dans un milieu approprié. À moins que le métabolisme des pesticides éventuellement ingérés ne constitue un problème (voir le guide des pesticides précédemment abordé dans ce chapitre), il faut maintenir les spécimens en vie jusqu'au moment de leur transfert vers le laboratoire d'analyses. Il faut prévoir un stockage réfrigéré (réfrigérateur à 5 °C). Sinon, les spécimens peuvent être conservés dans du formol comme décrit ci-dessus pour les échantillons de tissus.

Les insectes se conservent mieux secs et intacts dans des bocaux ou bouteilles ventilés. Si le délai avant l'analyse est très long ou si l'on estime que les échantillons sont susceptibles de se détériorer, on peut avoir recours à la conservation dans du formol.

Limites Avec les résidus chlorés, il n'est pas toujours possible de déterminer si les résidus détectés sont dûs à une exposition récente ou non.

Procédure Les échantillons requièrent la disponibilité d'un laboratoire d'analyses disposant de ressources suffisantes pour permettre l'extraction des résidus à partir des tissus, puis l'élimination des produits extraits simultanément dans les tissus susceptibles d'interférer avec les résultats, avant analyse par GLC et par HPLC.

Données obtenues Identification et quantification des pesticides détectés dans les échantillons vivants ou morts. Les données fournissent des informations sur la vitesse d'ingestion par les différentes espèces, la tolérance aux pesticides et la comparaison avec les données environnementales et toxicologiques.

Nombre d'échantillons Il dépend de l'étendue de la zone d'échantillonnage, du nombre d'espèces à échantillonner et du type d'échantillons à analyser – entiers ou disséqués (par ex., l'analyse d'organes particuliers du corps). Il faut généralement un minimum de 5 échantillons par espèce.

Période d'échantillonnage L'échantillonnage doit commencer immédiatement après l'application de pesticides ou la détection d'une contamination, puis à des intervalles à définir une fois que l'identité des contaminants sera connue. Par exemple, si le contaminant est un pesticides chloré, des intervalles d'échantillonnage appropriés peuvent être de 2 à 3 mois. Pour d'autres classes de pesticides, les intervalles d'échantillonnage seront significativement réduits (jours ou semaines).

Matériel Récipients destinés aux échantillons (en verre avec des bouchons doublés d'aluminium), solution de formol, gants jetables, pinces, glacière et étiquettes.

Personnel requis 1 ou 2 personnes selon le nombre d'échantillons.

COLLECTE ET ENREGISTREMENT DES DONNÉES

Lors de l'échantillonnage sur le terrain, il est extrêmement important d'enregistrer soigneusement toutes les informations relatives aux sites d'échantillonnage et au nombre d'échantillons prélevés au moment de l'échantillonnage. Il est essentiel d'emporter sur le terrain une fiche signalétique supplémentaire.

Le format de la fiche signalétique dépend du type d'échantillonnage à effectuer. Les données nécessaires doivent au minimum définir l'échantillon et le lieu et le moment où il a été prélevé. Cependant, le chercheur peut souhaiter collecter des informations supplémentaires relatives, par exemple, aux conditions météorologiques ou à toute observation inhabituelle dans la zone d'échantillonnage (voir Figure 6.1). Ce type d'informations peut être utile pour l'interprétation des résultats obtenus à partir des échantillons/analyses et elles ne peuvent être définies correctement qu'au moment de l'échantillonnage. Ne jamais tenter de se souvenir des conditions ou d'autres facteurs après plusieurs semaines ou mois, car cela peut conduire à des erreurs.

Il n'y a donc pas de modèle idéal de fiche signalétique; chacun doit élaborer sa propre fiche en fonction de ses objectifs. Elle ne doit pas être trop compliquée, mais elle doit comporter toutes les informations nécessaires. Un exemple de feuille de données de base, complétée avec quelques entrées initiales, est fourni ci-dessous. Pensez aux informations supplémentaires dont vous pourriez avoir besoin.

Une fiche signalétique vierge à photocopier et à emporter sur le terrain est fournie avec les fiches méthodologiques.

Date	Type d'échantillon	Référence du site	Coordonnées GPS	Code échantillon	Météo	Autres commentaires ou observations
20.6.02	Sol	1. Exploitation de M. Ngata; Zone 1	N12.23.41 W87.01.91	SS1	Sec, 28 °C	Terrain en friche, pas de perturbation récente
20.6.02	Sol	Exploitation de M. Ngata; Zone 2	N12.23.42 W87.01.88	SS2	Sec, 28 °C	Voir ci-dessus
20.6.02	Sol	Exploitation de M. Ngata; Zone 3	N12.23.42 W87.01.84	SS3	Sec, 28 °C	Voir ci-dessus
20.6.02	Sol	2. Exploitation de M. Mwangi; Zone 1	N12.22.81 W87.00.34	SS4	Pluie, 26 °C	Terre cultivée
20.6.02	Sol	Exploitation de M. Mwangi; Zone 2	N12.22.81 W87.00.88	SS5	Pluie, 26 °C	Terre cultivée
20.6.02	Poisson	3. Ruisseau adjacent au site 2	N12.22.81 W87.00.22	F1	Pluie, 26 °C	Peu profond (30-100 cm), courant faible, peu de végétation
20.6.02	Poisson	Voir ci-dessus	N12.22.81 W87.00.22	F2	Pluie, 26 °C	Voir ci-dessus
20.6.02	Poisson	Voir ci-dessus	N12.22.81 W87.00.22	F3	Pluie, 26 °C	Voir ci-dessus

Figure 6.1: Exemple de fiche signalétique: échantillonnage de résidus de pesticides

PRESENTATION ET INTERPRÉTATION DES DONNÉES

L'interprétation des données est cruciale. Le soin apporté à la sélection, à la conservation, au transport et à l'analyse des échantillons peut s'avérer inutile si les résultats des analyses ne sont pas bien compris ou s'ils sont mal interprétés. Il est essentiel pour le chercheur de comprendre parfaitement la façon dont les résultats sont exprimés et leur signification. En cas de doute, il faut demander au laboratoire d'analyses d'expliquer les résultats; la plupart le fera volontiers.

Il vaut la peine, cependant, de s'arrêter brièvement sur les principales manières de présenter des résultats d'analyse, qui dépendront, en partie, de ce qui a été demandé au laboratoire.

Les données sont généralement exprimées en milligrammes de pesticides par kilogramme de substrat à analyser (mg kg^{-1}) pour les matières solides ou en milligrammes de pesticides par litre (mg l^{-1}) pour les résidus en phase liquide. Ces unités sont toutes deux équivalentes à une part par million (ppm), unité couramment utilisée dans le passé, qui l'est un peu moins aujourd'hui car on lui préfère les "unités comparatives" indiquées précédemment, qui fournissent une valeur réelle, quantitative. Les résidus peuvent être exprimés en fractions décimales de ces unités comparatives, par ex., un résidu de 0,001 mg kg^{-1} ou 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$. La sensibilité croissante des méthodes analytiques utilisées permet de plus en plus souvent de détecter des résidus à ce niveau (et parfois à un niveau encore inférieur). Pour référence, les unités couramment utilisées sont:

- une part par million en phase solide, notée 1 mg kg^{-1} , 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ ou 1 ng mg^{-1} , toutes ces unités étant équivalentes;
- une part par million en phase liquide, notée 1 mg l^{-1} , 1 $\mu\text{g ml}^{-1}$ ou 1 $\text{ng }\mu\text{l}^{-1}$;
- les résidus de pesticides aqueux, cependant, sont généralement présents en petite quantité et s'expriment souvent en $\mu\text{g l}^{-1}$ correspondant à une part pour cent million ou en ng l^{-1} correspondant à une part par milliard.

Ces unités peuvent être source de confusion et il est essentiel que le destinataire des données soit à l'aise avec les termes et unités utilisés et puisse manipuler les données sans commettre d'erreur.

Ces unités comparent la quantité (masse) de pesticides et la quantité (masse) ou le volume de l'échantillon dont il est issu. Avec des échantillons liquides, les volumes d'extraction peuvent s'élever à 1 litre (ou parfois moins, entre 200 et 500 ml d'eau), mais avec les échantillons solides, la quantité analysée (en particulier pour les petits spécimens) peut se situer entre 5 g (parfois moins) et 50 g. Le calcul, cependant, convertit les données de manière à obtenir (x) mg kg^{-1} .

Les données sur les résidus peuvent également être exprimées en poids total de pesticides détecté dans l'échantillon; dans certains cas, cette forme d'expression des données peut se révéler plus utile. Par exemple, suite à une opération de pulvérisation dans une zone donnée, il peut être utile d'examiner les dépôts de pesticides à la surface des feuilles suspectées d'être contaminées par la pulvérisation ou par les dérives de pulvérisation. Dans un tel cas, la charge totale de pesticides (normalement exprimée en μg) peut être supérieure à la concentration du contaminant exprimé en mg kg^{-1} . De même, la charge de pesticides dans un échantillon de vertébré/invertébré récemment contaminé (lorsque le métabolisme et la distribution des résidus dans le corps n'a pas encore eu lieu) gagne à être exprimée en poids total de pesticides plutôt qu'en mg kg^{-1} .

TAILLE DE L'ÉCHANTILLON ET LIMITE INFÉRIEURE DE DÉTERMINATION

Malgré la sensibilité des outils d'analyse actuels, et quelle que soit l'expérience de l'analyste, la taille de l'échantillon doit correspondre à la quantité minimum suffisante pour permettre une analyse efficace tout en permettant de réserver une partie de l'échantillon pour des analyses ultérieures (en cas de doute sur l'analyse d'origine ou en cas d'incident avec la partie analysée); mais, cela n'est pas toujours possible. Une taille minimum de l'échantillon est également nécessaire pour que la limite inférieure de détermination (LoD) atteinte soit raisonnable. Ce terme est important et sa signification doit être claire. La LoD représente la plus petite quantité de résidus qu'il est possible de déterminer par la méthode d'analyse utilisée, telle qu'elle a été fixée au cours de la validation de la méthode d'analyse par le laboratoire. La valeur de la LoD varie en fonction de nombreux facteurs, dont la nature du pesticides; mais le facteur le plus important est la taille de l'échantillon. Si la taille de l'échantillon est, par ex. 10 g, alors la LoD pour le pesticides x dans cet échantillon sera 10 fois inférieure à la LoD que l'on atteindrait si 1 g d'échantillon était analysé pour le même pesticides. C'est là un élément important dans les analyses de l'environnement qui portent souvent sur des échantillons entiers, en raison de leur taille réduite. Puisque le poids des échantillons varie, on peut s'attendre, dans la pratique, à obtenir toute une gamme de LoD. Cette gamme de LoD est souvent une source de confusion et suscite les questions les plus fréquemment posées aux laboratoires chargés des analyses relatives à l'environnement.

Les implications des LoD soulèvent deux points clés à prendre en compte avant l'analyse et qui seront vérifiés par le laboratoire d'analyse.

- Quelle est la LoD appropriée pour les échantillons en question?
- La LoD appropriée peut-elle être effectivement atteinte étant donné la taille des échantillons?

Il vaut aussi la peine de garder à l'esprit que toute analyse comporte un risque d'erreur, malgré toutes les précautions. Ce taux d'erreur est minimisé par les laboratoires et est généralement confiné dans des limites précises. Avec de petits échantillons, le risque d'erreur augmente, en particulier lorsque l'extrait final de l'échantillon à analyser doit être concentré en de très petits volumes avant d'être analysé; les erreurs peuvent alors être amplifiées. Les données issues des petits échantillons doivent donc être étudiées en gardant cela à l'esprit. Les données garderont tout leur sens, mais statistiquement, le niveau de confiance sera plus faible.

CALCUL DES RÉSIDUS

Avec des échantillons 'solides', le laboratoire d'analyses aura besoin de savoir comment exprimer les résidus: par ex., en évaluant le poids total des dépôts de pesticides, en mg kg^{-1} , sur la base du poids du corps entier ou du poids de la matière sèche ou encore de la partie lipidique de l'échantillon. Si nécessaire, le laboratoire peut fournir toutes ces données, mais le coût de l'analyse risque alors d'augmenter car cela nécessite davantage de travail de laboratoire et pas uniquement des calculs à partir des données de base:

- pour les données exprimées sur la base du *poids humide* (frais), on utilise le poids de l'échantillon à son arrivée;
- pour les données exprimées sur la base du *poids sec* (par ex., les données de résidus de terre sont exprimées sur la base du poids sec pour faciliter la comparaison des données), le taux d'humidité doit être déterminé;
- pour les données exprimées en tant que résidu dans la partie lipidique, la teneur en graisses de l'échantillon doit être déterminée.

Pour déterminer la teneur en humidité et en graisses, il faut disposer de parties de l'échantillon ou des extraits de l'échantillon. Lorsque l'échantillon est particulièrement petit, il ne sera pas toujours possible d'en sacrifier une partie pour ces autres tests, car le taux d'erreur d'analyse et la LoD (voir ci-dessus) risquent alors d'augmenter. Cela doit être pris en compte et discuté avec le laboratoire d'analyse.

Lorsque les résidus sont initialement calculés par rapport au poids frais, puis recalculés en utilisant un facteur, par rapport à la teneur en humidité ou en graisse, les chiffres peuvent changer radicalement, surtout si le facteur est élevé. Bien que cette méthode soit courante, une distorsion des valeurs peut parfois se produire, en particulier lorsque la quantité de résidus est faible ou lorsque les résultats ont été arrondis à une ou deux décimales. Cela peut accroître excessivement la quantité de résidus par rapport à ce qu'elle est réellement et donner lieu à des difficultés d'interprétation des données si l'on n'en tient pas compte. Cependant, si celui qui manipule les données est conscient des problèmes susceptibles d'émerger, toute mauvaise interprétation des données peut être évitée.

Un autre problème dont il faut avoir conscience concerne le fait d'additionner les résidus lorsqu'un pesticides existe sous forme d'isomères ou lorsque des métabolites peuvent être présents ou doivent être analysés, avec un résidu exprimé comme un total. L'analyse du DDT illustre bien ce problème.

Les formulations de DDT contiennent les isomères p,p' et o,p' qui doivent tous deux être déterminés. En outre, les deux principaux métabolites – le DDE et le DDD (parfois appelé TDE) – sont aussi couramment déterminés. Ces deux composés peuvent être produits à partir des isomères p,p' ou o,p' du DDT; l'analyse peut donc porter sur six composants (bien que certains analystes tendent à ne pas tenir compte de l'o,p'-DDE ni de l'o,p'-DDD en raison de leurs taux habituellement minimes).

L'exemple suivant (Tableau 6.1) illustre le problème des résidus en dessous de la LoD. Dans cet exemple, on considère que la teneur en humidité est de 35% et le taux de lipides est de 9%.

La question clé est de savoir si la valeur du DDT total correspond à la somme des LoD, à la LoD la plus élevée ou à une valeur intermédiaire. Chacune de ces approches peut être envisagée et la manière de traiter ce problème varie selon les auteurs. Dans la plupart des cas, il vaut sans doute mieux présenter les données individuelles pour chaque composant.

Il faut se rappeler également que la valeur de la LoD peut déjà refléter une approximation (disons que la valeur rapportée de 0,02 représente un taux inférieur ou résidu trace de 0,015 mg kg⁻¹, arrondi à une LoD convenue, ou taux inférieur rapporté de 0,02).

Tableau 6.1 Résidus en dessous de la LoD

	Résidu (mg kg ⁻¹) exprimé sur		
	poids frais	poids sec	lipides
p,p' DDT	<0,02	<0,03	0,22
o,p' DDT	<0,02	<0,03	<0,22
p,p' DDE	<0,01	<0,02	<0,11
o,p' DDE	<0,01	<0,02	<0,11
p,p' DDD	<0,02	<0,03	<0,22
o,p' DDD	<0,02	<0,03	<0,22
DDT total	<0,10	<0,16	<1,10

AUTRES CONSIDÉRATIONS

L'analyste doit s'assurer que la teneur en humidité ou en lipides de l'échantillon n'a pas changé depuis sa collecte sur le terrain. Si la teneur en humidité a chuté, la valeur des résidus déterminée par l'analyse sera supérieure à celle d'origine.

Cela constitue un réel problème pour certains échantillons, en particulier, comme cela a été expliqué précédemment, lorsque l'humidité est un facteur de dégradation des pesticides. La méthode recommandée, par ex. pour des échantillons de feuilles/végétation, consiste à les laisser sécher partiellement en utilisant du papier absorbant ou du gel de silice. Le calcul de la quantité totale de dépôts de pesticides n'en sera pas affecté, mais il sera certainement plus difficile d'exprimer les résidus en mg kg⁻¹. Pour contourner ce problème, le poids de l'échantillon initial doit être déterminé, soit sur le terrain à l'aide d'une balance de poche portable, soit au retour à la base, et les poids ainsi mesurés doivent être fournis au laboratoire d'analyses. Les échantillons de tissus stockés dans du formol peuvent également être affectés. Si la teneur en lipides n'est pas affectée par le formol, la teneur en humidité risque de l'être. Dans la mesure du possible, le poids des tissus frais doit être enregistré après l'échantillonnage et fourni au laboratoire. Le poids sec de l'échantillon peut alors être déterminé, ce qui permet de calculer la teneur en humidité.

RÉFÉRENCES

ALBANBIS, T.A. and HELA, D.G. (1993) Multi-residue pesticides analysis in environmental water samples using solid-phase extraction discs and gas chromatography with flame thermionic and mass-selective detection. *Journal of Chromatography*, **707**: 283-392.

BARCELO, D. (1991) Occurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. *Analyst*, **116**.

EXTOXNET: *Extension Toxicology Network, a Pesticides Information Project of Co-operative Extension Offices of Cornell University, Oregon State University, the University of Idaho and the University of California at Davis and the Institute for Environmental Toxicology, Michigan State University.* Données sur les pesticides disponibles sur Internet.

FONT, G., MAÑES, J., MOLTÓ, J.C. and PICÓ, Y. (1993) Solid phase extraction in multi-residue pesticides analysis of water. *Journal of Chromatography*, **642**: 135-161.

HENDRIKS, R.E. (1993) Extraction of organochlorine pesticides from surface water using an extraction disk. *LC/GC International*, **6** (5): 296-298.

INTERNATIONAL SORBENT TECHNOLOGY (1995) *A Guide to Method Development in Solid Phase Extraction of Water Samples Using Isolute® ENV+™ SPE Columns.* International Sorbent Technology.

LAND, C. J. (1994) Solid phase extraction of triazines from environmental water samples using aromatic sulfonic acid. *LC/GC International*, **7** (4): 215-218.

VALE, G.A and GRANT I.F (2002) Modelled impact of insecticide-contaminated dung on the abundance and distribution of dung fauna. *Bulletin of Entomological Research*, **92**: 251-263

POUR EN SAVOIR PLUS

BCPC/RSC *The Pesticides Manual. A World Compendium.* Cambridge: British Crop Protection Council/Royal Society of Chemistry. (Cet ouvrage est essentiel pour la détermination des propriétés chimiques et physiques des pesticides.)

EPA *Individual Methods for the Sampling and Analysis of Pesticides.* (Disponible auprès de l'Environmental Protection Agency des États-Unis.)

GUNTHER, F.A. (ed.) *Residue Reviews.* Berlin: Springer-Verlag. (Examen de la contamination et de la toxicologie de l'environnement.)