

Premiers constats sur les résidus d'insecticides dans les poussières

Marie Pierre LEBLANC
FranceAgriMer



Organisé par :

Avec la collaboration de :



Dans le cadre du Projet EcoProtectGrain :
Sous action 1.3 – Evaluation des dangers de l'exposition
aérienne des opérateurs de silos aux poussières et aux
résidus de pesticides qu'elles pourraient contenir



Sujet particulièrement complexe,

Premier objectif : « Quantifier les résidus de pesticides
des poussières déposées autour des circuits de
transport et de manutention de grains »



Choix de retenir quelques sites « expérimentaux », silos de collecte et de regroupement :

- 1 silo « bio »
- 2 silos de collecte « conventionnel »
- 2 silos de collecte-regroupement « conventionnel »
- 1 silo de regroupement « conventionnel »

Plusieurs questions pratiques se posent :

- Comment récupérer la poussière
- Où la récupérer
- Pendant combien de temps ?



Comment ?

Recherche/ conception de « bac à poussières »
(50x50x1 cm)

Bacs à poussière (50x50x1 cm) placés dans le
circuit de ronde des opérateurs, de préférence
près d'un nettoyeur-séparateur



silo A « bio »

Dépôt des bacs le 23/08/12 :

- 2 bacs à proximité d'un Transporteur à bande de réception
- 2 bacs à proximité d'élévateurs, sous un Transporteur à bande



Réception



Elevateur

silo B collecte

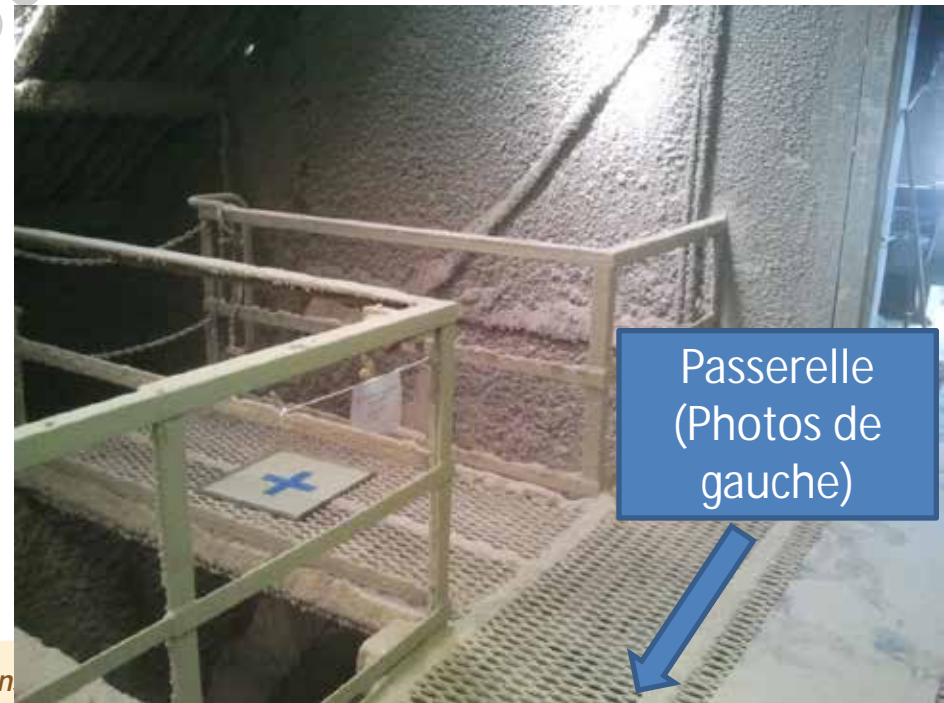
Dépôt des bacs le 23/08/12 – silo à blé:

- 1 bac à proximité d'une vis d'extraction
- 1 bac à proximité du Nettoyeur Séparateur plan



silo C collecte

Dépôt des bacs le 23/08/12 – silo à orge :
- 1 bac sur passerelle boisseau expédition



Lieux de prélèvement et durée

identifiants	type de silo	céréales	lieu de récupération	date dépôt	date récupération
A	bio	Blé	réception	23/08/12	07/09/12
			réception	07/09/13	03/04/13
			élévateur	23/08/12	03/04/13
B	collecte	Blé	vis extraction	23/08/12	03/04/13
			nettoyeur	23/08/12	03/04/13
C	collecte	orge	passerelle boisseau expédition	23/08/12	03/04/13
D	collecte-regroupement	blé	nettoyeur silo 1	23/08/12	03/04/13
			nettoyeur silo 2	23/08/12	03/04/13
E	collecte-regroupement	blé	nettoyeur silo 1	04/09/12	08/04/13
			nettoyeur silo 1	04/09/12	08/04/13
F	regroupement	blé orge	nettoyeur	04/09/12	23/10/12

Durée de récupération 3 semaines (A1 , F11) à 7 mois

Quantité : quelques dizaines de grammes

Contraintes lors de l'analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Comment définir ces poussières ?

Définition :

Terre sèche réduite en particules très fines et très légères

Particules très fines qui se détachent de matériaux divers sous l'effet de chocs ou de déflagrations

Dans notre cas ϕ Cumul des deux

Les quantités restreintes n'ont pas permis de faire des analyses physiques (granulométrie..)



Contraintes lors de l'analyse en CPG-MS -1

- Compositions très hétérogènes (fragments de différentes céréales, insectes, moisissures, acariens etc ...) et aspects différents selon les échantillons



- Taille des particules de poussières très variables
 ⊕ Opération de broyage avant analyse (granulométrie < 0.5mm)
 Le produit reste néanmoins assez « fibreux »



Contraintes lors de l'analyse en CPG-MS -2

- Quantités de poussières prélevées peu importantes
- Faible densité

F prise d'essai identique Φ volume plus important

Φ Nécessité d'adapter la prise d'essai



25g de poussières broyées
dans un flacon de 120ml



Prise d'essai 10g

Contraintes lors de l'analyse en CPG-MS -3

- Matrice plutôt anhydre ayant un pouvoir absorbant élevé : nécessité d'adapter le rapport masse/volume de solvant en fonction du type de poussière

Cfacteur de dilution dès la pesée allant de 2 à 4

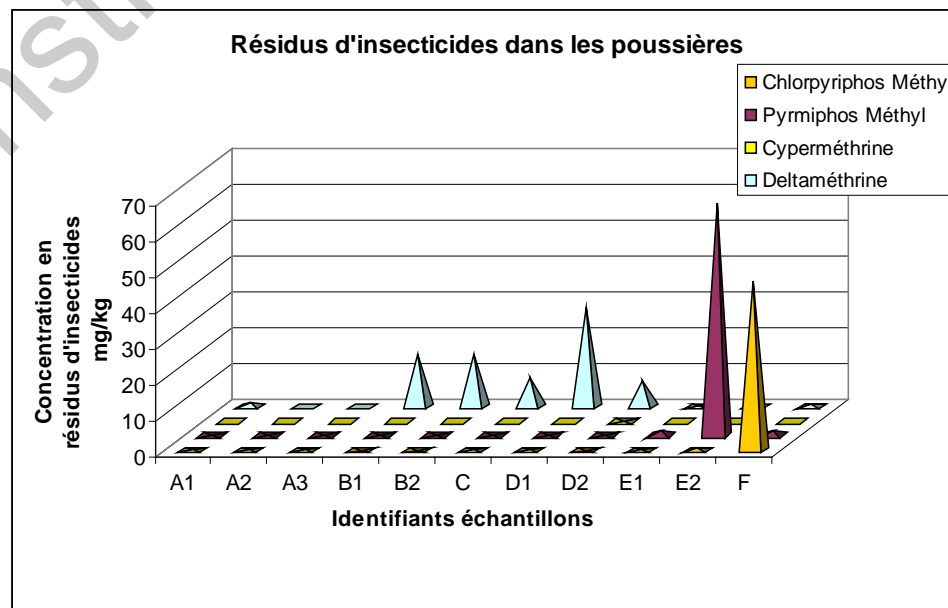
- Prise d'essai 10g (granulométrie $<500\mu\text{m}$)
- solvant : 5 ml d'acétone + 15 ml d'acétonitrile.

- Prise d'essai poussières : 5 g
- Volume de solvant identique



Contraintes lors de l'analyse en CPG-MS -4

- Echantillons chargés en divers analytes et multi contaminés en résidus de pesticides sur une large gamme de valeurs
 - Encrassement de la chaine de mesure lors du screening initial
 - Risque d'effet mémoire
 - Nécessité de quantifier des concentrations élevées jusqu'à 10 fois la LMR sur céréales.



Contraintes lors de l'analyse en CPG-MS -5

La quantification des résidus d'insecticides dans les poussières est hors domaine d'application habituel (0,03 mg à 4 ou 6 mg /kg selon les molécules)

Habituellement les gammes d'étalonnages sont réalisées dans une matrice blanche très proche de l'échantillon analysé

○ La variabilité des poussières analysées ne le permet pas

○ Les taux de récupération des résidus sur poussières ne peuvent qu'être estimés

▸ Résultats bruts



Contraintes lors de l'analyse en CPG-MS -6

Dosage direct jusqu'à 0,4 mg

○ Compte tenu des concentrations

⊕ Nécessité de diluer les extraits de façon différente selon les molécules insecticides

Dilutions pouvant aller de 2 à 200 sur le même échantillon

Exemple échantillon F

Dilutions :

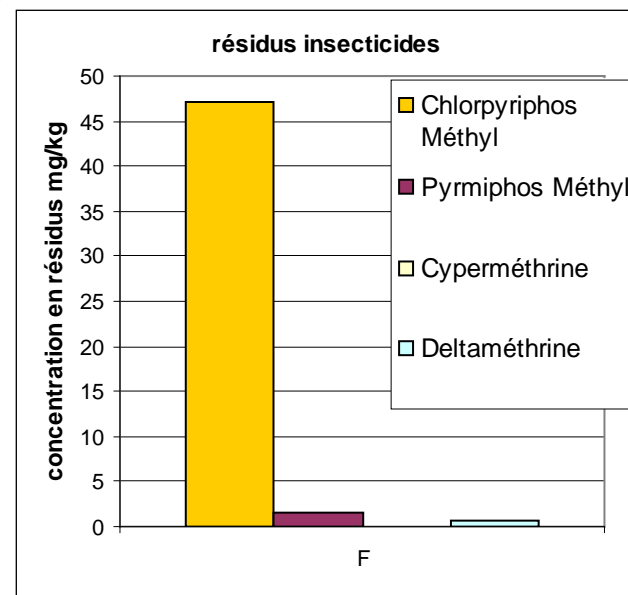
Deltaméthrine 10

Chlorpyrifos méthyl 200

Pyrimiphos méthyl 10

Ex : dilution 10

100µL d'extrait + 900 µl de solvant



Contraintes lors de l'analyse en CPG-MS -7

- Fidélité en général inférieure à 25%

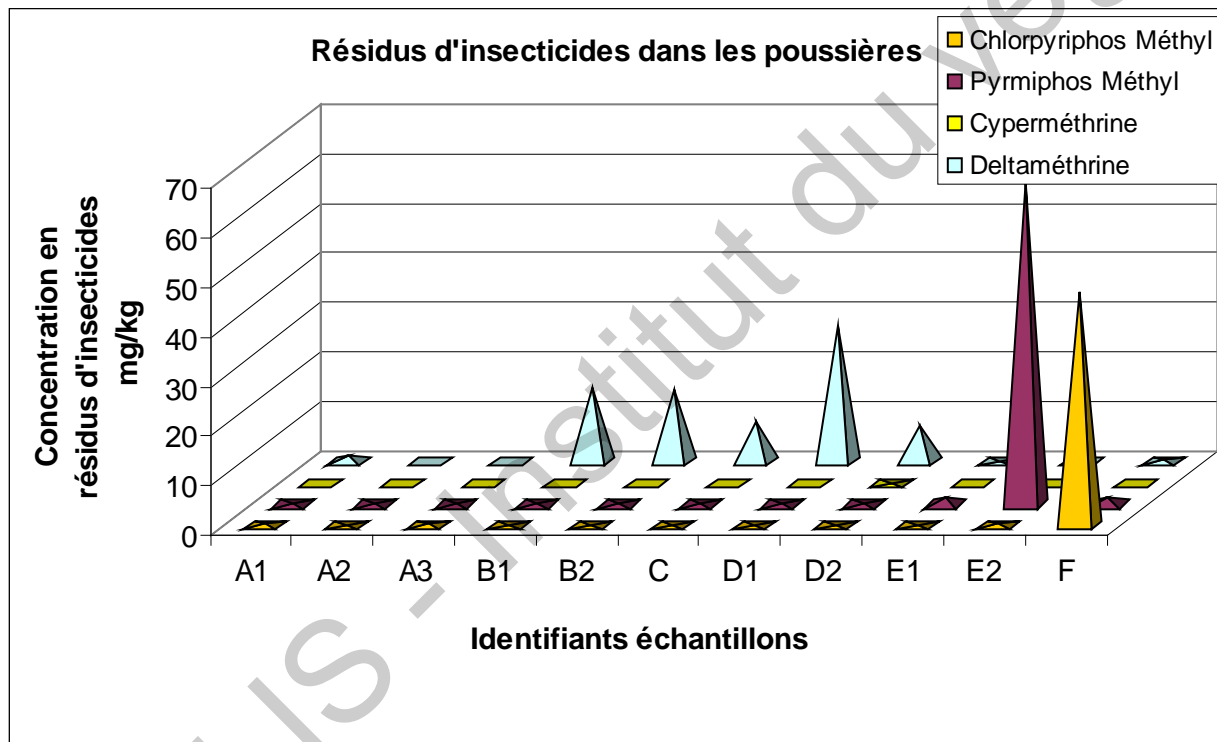
F 3 échantillons (A, B, C)

F 2 extractions par jour

F 3 jours différents

	Echantillons	Concentration moyenne	Etr*	CVr*	ETR*	CVR*
Pyrimiphos Méthyl	A	0,65	0,024	4%	0,024	4%
	B	3,61	0,133	4%	0,138	4%
	C	3,38	0,125	4%	0,135	4%
Cyperméthrine	A	0,27	0,060	22%	0,060	22%
	B					
	C					
cis et trans deltaméthrine	A	2,61	0,145	6%	0,323	12%
	B	1,84	0,231	13%	0,453	25%
	C	1,38	0,077	6%	0,203	15%
Chlorpyriphos Méthyl	A					
	B	0,04	0,000	0%	0,008	24%
	C	0,04	0,001	2%	0,009	25%

Résultats de résidus d'insecticides dans les poussières de céréales



Sur ce panel expérimental, non représentatif, les résultats sont élevés jusqu'à 10 fois la LMR sur céréales.

Les différentes molécules utilisées pour le traitement des grain sont présentes

Conclusions

- Cette phase exploratoire a permis d'arrêter un protocole de récupération des poussières.
- Les quantités de poussières recueillies sont assez faibles
- La phase analytique est hors domaine d'application habituel et nécessite des adaptations pour chaque échantillon
- Les concentrations retrouvées sont généralement élevées
- Le substrat poussières semble très adsorbant.
- Quid de la dégradation des molécules dans ce substrat?

Merci de votre attention