

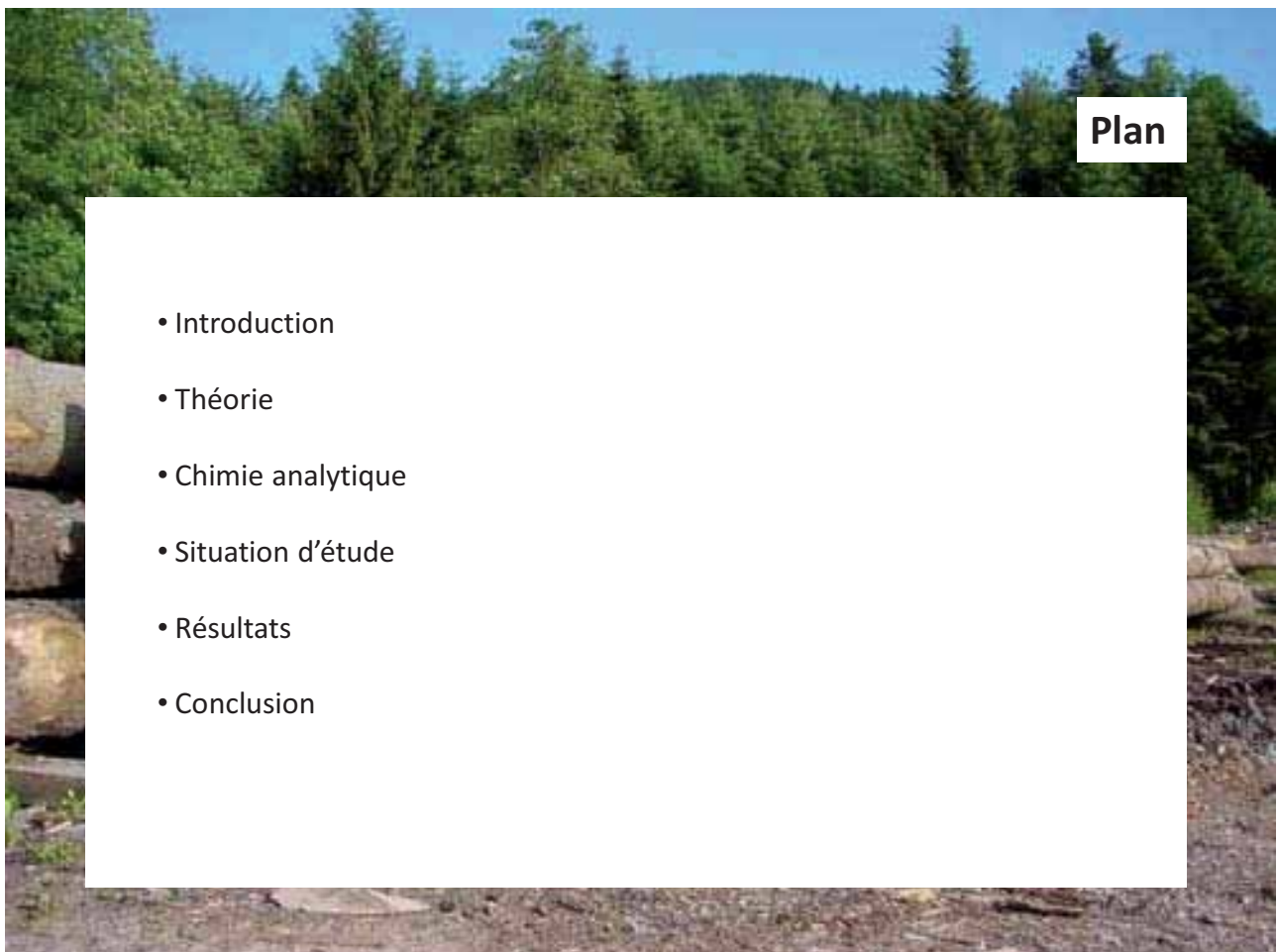


Projet ALPEAU

Evaluation du risque d'une contamination de l'eau souterraine lors du traitement des grumes à l'aide du pesticide « Cyperméthrine »



Dimitri Dousse



Plan

- Introduction
- Théorie
- Chimie analytique
- Situation d'étude
- Résultats
- Conclusion

Introduction

But de l'étude :

Evaluer le risque de contamination de l'eau souterraine lors de traitement des grumes à l'aide de la cyperméthrine, par une étude de terrain

Méthodologie :

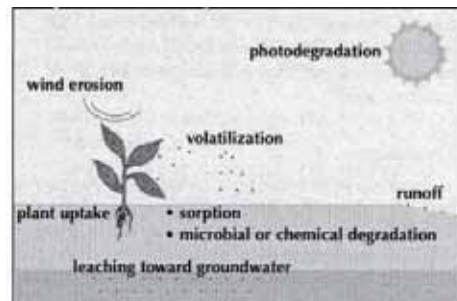
- Application d'un traitement traditionnel
- Récolte d'échantillons d'eau
- Analyse en laboratoire
- Situation de *worst case*

Pesticides dans l'environnement

Devenir des pesticides influencé par une multitude de procédés chimiques, physiques et biologiques

Principales conséquences :

- Déplacement
- Immobilisation
- Dégradation et création de métabolites



UNDERSTANDING PESTICIDE PERSISTENCE AND MOBILITY FOR
GROUNDWATER AND SURFACE PROTECTION, Kerle E.A. et al

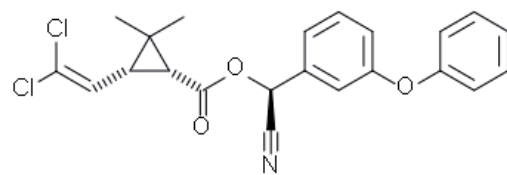
Les procédés environnementaux dépendent des conditions environnementales (pH, MO, texture du sol, température...) et des propriétés des pesticides (persistance, mobilité, rétention)

Droit et Exigences Fédérales

- La concentration de chaque pesticide dans l'eau souterraine destinée à l'eau potable ne doit pas dépassée **0.1 µg/L**
- Interdiction d'application de pesticide dans les zones de protection S2

Propriétés de la cyperméthrine

- Pyréthrianoïde de synthèse
- Très peu soluble (entre 4 et 10 µg/L)
- Grande tendance à l'adsorption ($K_{oc} > 10^5$ L/kg)
- Peu persistant (demi-vie dans les sols < 50 jours)
- 4 isomères : α -, β -, θ - et ζ -cyperméthrine

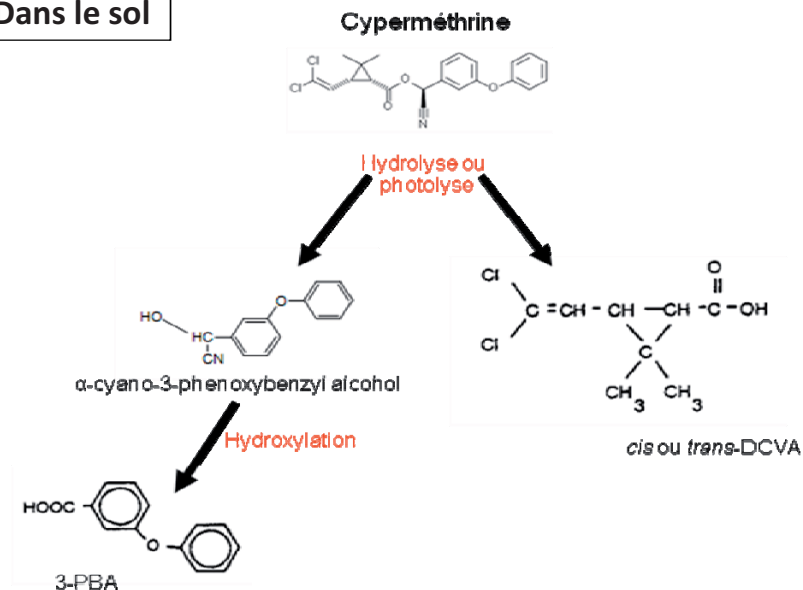


Molécule d' α -cyperméthrine, www.wikipedia.org

→ Faible danger d'une contamination de l'eau souterraine

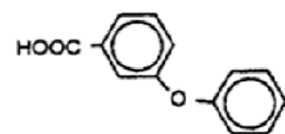
Dégradation de la cyperméthrine

Dans le sol



Propriétés du 3-PBA

- Beaucoup plus soluble ($> 1 \text{ mg/L}$)
- Moins sensible à l'adsorption ($K_{oc} < 10^3 \text{ L/kg}$)
- Plus persistant (temps de demi-vie > 60 jours)
- Mobilité dépend fortement du pH



3-PBA

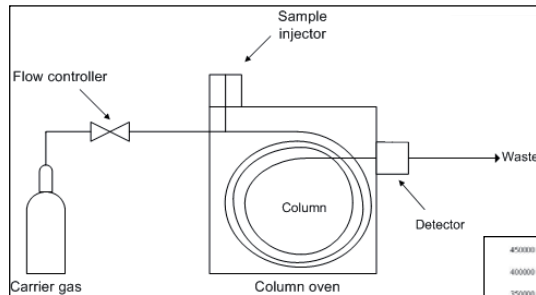
Biological monitoring for pesticide exposure, Wilkes et al.

→ Plus de danger de contaminer l'eau souterraine que la cyperméthrine
(mais concentration initiale nulle)

Méthode analytique pour la cyperméthrine et le 3-PBA

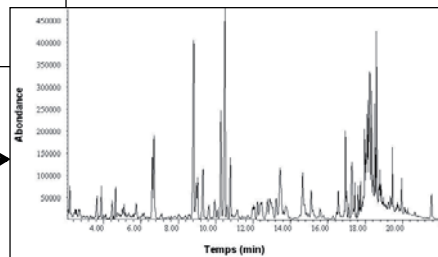
- Echantillon d'eau de 200 mL
- Extraction + réduction du volume
- Analyse au GC (chromatographie gazeuse)

Standards disponibles :
 α -, β -cyperméthrine et 3-PBA



Fonctionnement de la chromatographie gazeuse (GC)
www.wikipedia.org

Résultats sous forme
de chromatogramme
(temps vs abondance)

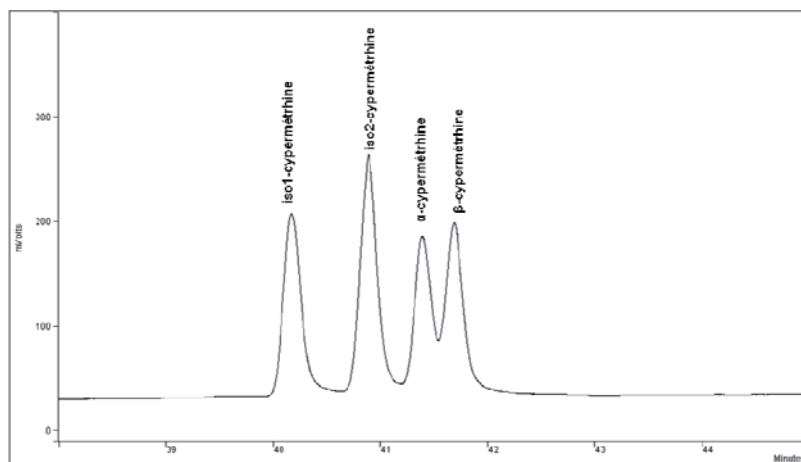


Exemple de chromatogramme www.doping.chuv.ch

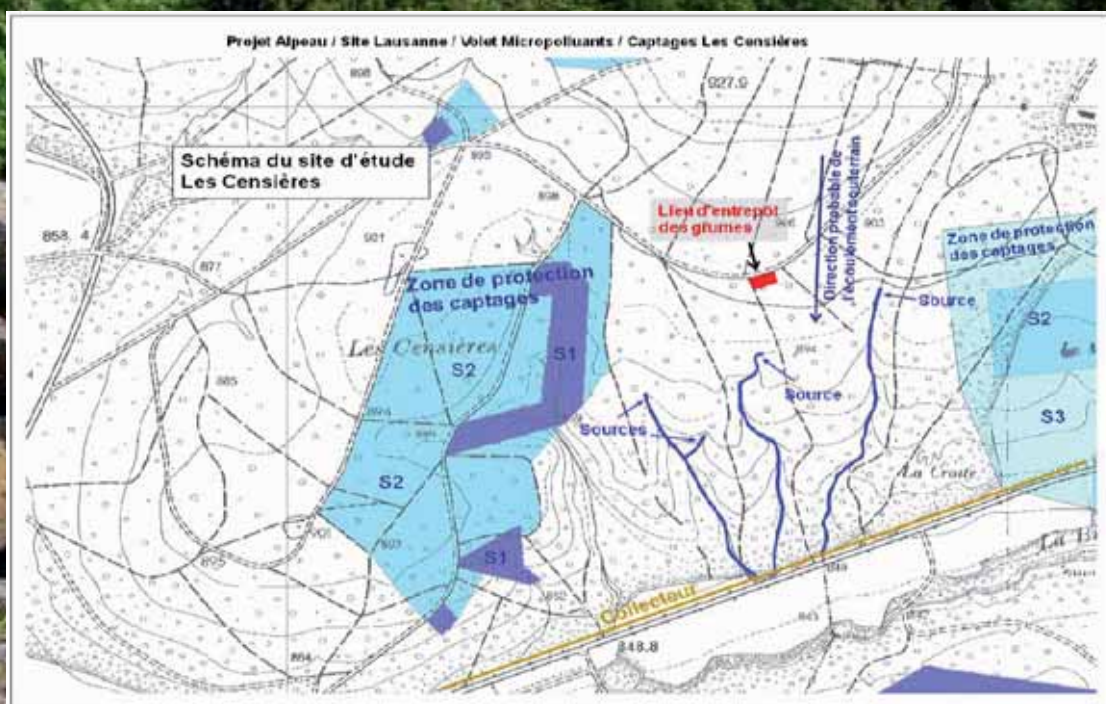
Composition de la cyperméthrine *Sintagro*

4 réponses différentes au GC

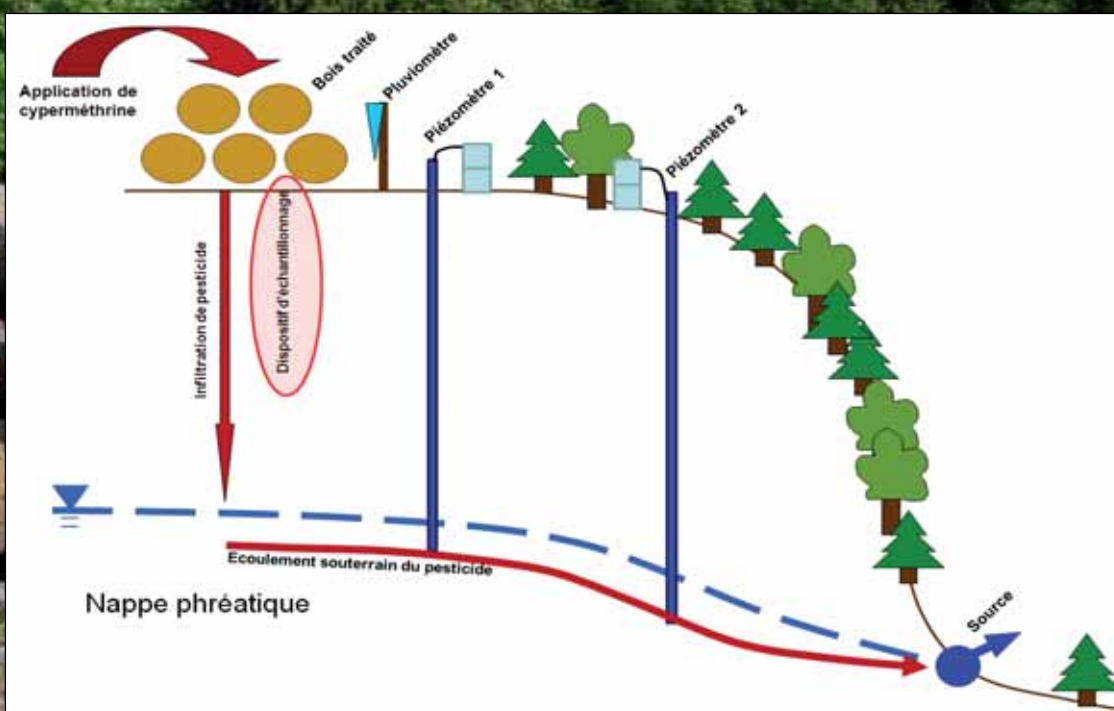
- 4 isomères présents
- Uniquement α - et β -cyperméthrine identifiables et quantifiables



Site Les Censières



Coupe transversale de l'étude



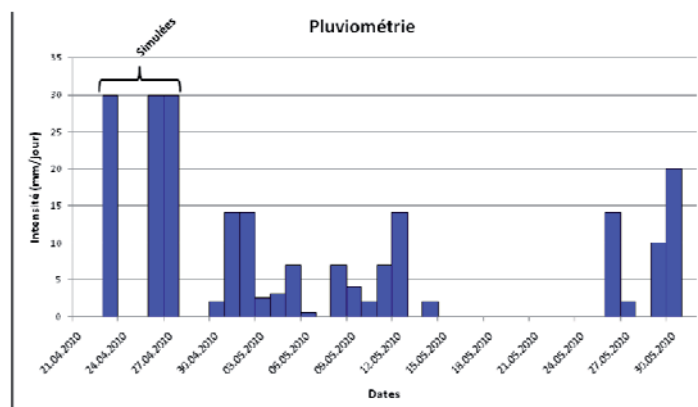
Sol de l'étude et géologie

- 4 Horizons (A, AS, S, C)
 - Granulométrie sableuse (60 %)
 - Acide (pH = 4.5 à 5)
 - Riche en matière organique
 - Roche mère (molasse) située à environ 5m de profondeur
- **Brunisol acide et aquifère en roche meuble**



Conditions d'étude

- Application d'un traitement selon les directives de la marque :
→ **50 g** de cyperméthrine pure introduits dans l'environnement le 21 avril
- Simulation de 3 pluies
→ *worst case*
- Pluviométrie :



Résultats cyperméthrine : dans le sol

DATE	PLUIE (mm)	Concentration en µg/L					
		Bâche		Sol 15cm		Sol 45cm	
		a-cyp	b-cyp	a-cyp	b-cyp	a-cyp	b-cyp
23.04.2010	30	130.1	614.8	—	—	—	—
24.04.2010	0	—	—	—	—	—	—
25.04.2010	0	—	—	—	—	—	—
26.04.2010	30	11.8	101.6	—	—	—	—
		0.2	1.4	—	—	—	—
		0.7	2.4	—	—	—	—
27.04.2010	30	0.8	4.3	0.1	1.8	0.2	0.9
28.04.2010	0	—	—	—	—	n.d.	0.06
29.04.2010	0	—	—	—	—	—	—
30.04.2010	2	—	—	—	—	—	—
01.05.2010	14	—	—	—	—	n.d.	0.06
02.05.2010	14	0.9	7.9	—	—	—	—
03.05.2010	2.5	0.3	1.4	—	—	—	—
04.05.2010	3	0.1	0.5	0.3	1.6	—	—
05.05.2010	7	0.2	1.3	—	—	0.07	0.2
06.05.2010	0.5	—	—	—	—	—	—
07.05.2010	0	—	—	—	—	—	—
08.05.2010	7	0.1	0.2	—	—	0.1	0.4
09.05.2010	4	—	—	—	—	—	—
10.05.2010	2	—	—	n.d.	0.1	—	—
11.05.2010	7	1.0	5.3	—	—	—	—
12.05.2010	14	—	—	—	—	0.06	0.4
13.05.2010	0	—	—	—	—	—	—
14.05.2010	2	4.4	10.4	—	—	—	—
15.05.2010	0	—	—	—	—	—	—
...	...	...	...	...	...	...	...
26.05.2010	14	0.2	2.1	—	—	—	—

QUANTITES

Bâche (Entrée du sol)

- Concentrations maximales après les premières pluies
- Présence de pesticide 1 mois après le traitement

→ Risque principal lors des premières pluies

→ Longue durée de protection

Dans l'eau du sol (zone non-saturée)

- Rapide diminution des concentrations avec la profondeur

→ Bonne capacité d'adsorption du sol

→ Risque minimisé de contamination de l'eau souterraine

Résultats cyperméthrine : eau souterraine et source

DATE	PLUIE (mm)	Concentration en µg/L					
		Piézo 1		Piézo2		Source	
		a-cyp	b-cyp	a-cyp	b-cyp	a-cyp	b-cyp
23.04.2010	30	n.d.*	n.d.*	—	—	—	—
24.04.2010	0	n.d.*	n.d.*	—	—	—	—
25.04.2010	0	—	—	n.d.	n.d.	—	—
26.04.2010	30	0.4	3.6	n.d.	n.d.	—	—
27.04.2010	30	—	—	n.d.	n.d.	—	—
28.04.2010	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
29.04.2010	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
30.04.2010	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
01.05.2010	14	n.d.*	0.08*	n.d.	n.d.	—	—
02.05.2010	14	n.d.*	n.d.*	n.d.	n.d.	—	—
03.05.2010	2.5	n.d.	n.d.	n.d.*	n.d.*	—	—
04.05.2010	3	n.d.*	n.d.*	n.d.	0.06*	—	—
05.05.2010	7	n.d.*	n.d.*	n.d.	0.09*	—	—
06.05.2010	0.5	—	—	n.d.*	0.1*	—	—
07.05.2010	0	n.d.	n.d.	n.d.*	n.d.*	—	—
08.05.2010	7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
09.05.2010	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
10.05.2010	2	n.d.	n.d.	n.d.*	n.d.*	—	—
11.05.2010	7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
12.05.2010	14	—	—	n.d.	n.d.	—	—
13.05.2010	0	n.d.	0.03	n.d.*	n.d.*	—	—
14.05.2010	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
15.05.2010	0	n.d.	n.d.	n.d.*	n.d.*	—	—
16.05.2010	0	—	—	n.d.*	n.d.*	—	—
17.05.2010	0	—	—	n.d.	n.d.	—	—
18.05.2010	0	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19.05.2010	0	—	—	n.d.*	n.d.*	n.d.	n.d.
20.05.2010	0	—	—	n.d.*	n.d.*	n.d.	n.d.
21.05.2010	0	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22.05.2010	0	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23.05.2010	0	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24.05.2010	0	—	—	—	—	n.d.*	n.d.*
25.05.2010	0	—	—	—	—	n.d.	n.d.
26.05.2010	14	—	—	—	—	n.d.*	0.05*

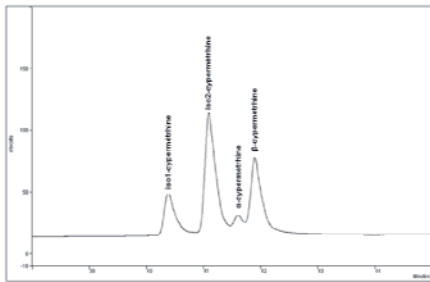
Quantité

- 1 dépassement des limites légales dans le piézomètre 1, trois jours après la 1^{ère} pluie
- Déplacement et étalement (diffusion) du nuage de pollution
- Présence probable d'autres isomères de la cyperméthrine dans de nombreux échantillons (*)

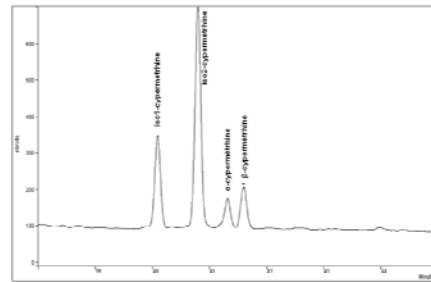
→ Principal risque lors de la 1^{ère} pluie

→ Pas de contamination de l'eau potable par l'α- ou β-cyperméthrine

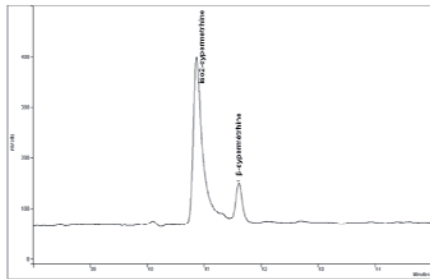
Résultats cyperméthrine : répartition entre isomères



Chromatogramme du 26 avril à l'entrée du sol



Chromatogramme du 27 avril dans le sol (45cm)



Chromatogramme du 6 mai dans le piézo 2

- Prédominance d'un isomère de la cyperméthrine, non-quantifiable
→ semble être moins sensible à l'adsorption et à la dégradation
→ Contamination possible de l'eau potable par cet isomère

Résultats 3-PBA

A l'entrée du sol :

- Retrouvé après chaque pluie, la concentration dépassant parfois 100 µg/L
- Diminution générale avec le temps

→ Dégradation a lieu sur la pile de bois

→ La solubilité du 3-PBA est beaucoup plus grande que celle de la cyperméthrine

Dans l'eau du sol (zone non-saturée)

- Retrouvé 2x à des faibles concentrations (< 5 µg/L)
- Grande adsorption dans le sol (certainement liée à l'acidité)

Dans l'eau souterraine

- Retrouvé 1x au piézomètre 1 à une très faible concentration (< 0.5 µg/L)
- Dans ces conditions, l'étude ne révèle pas de risque de contamination de l'eau souterraine au 3-PBA

Conclusion

- Evaluation du risque de contamination par un *worst case*
 - Faible risque de contamination à la cyperméthrine
 - Sur sol acide, risque quasiment nul de contamination au 3-PBA
 - Pour compléter cette étude :
 - Réalisation de l'étude sur un autre sol
 - Rechercher les autres isomères et autres métabolites
- Dans les conditions d'étude, le choix judicieux du lieu de traitement semble suffisant pour protéger l'eau potable**

Merci de votre attention

Bibliographie (1)

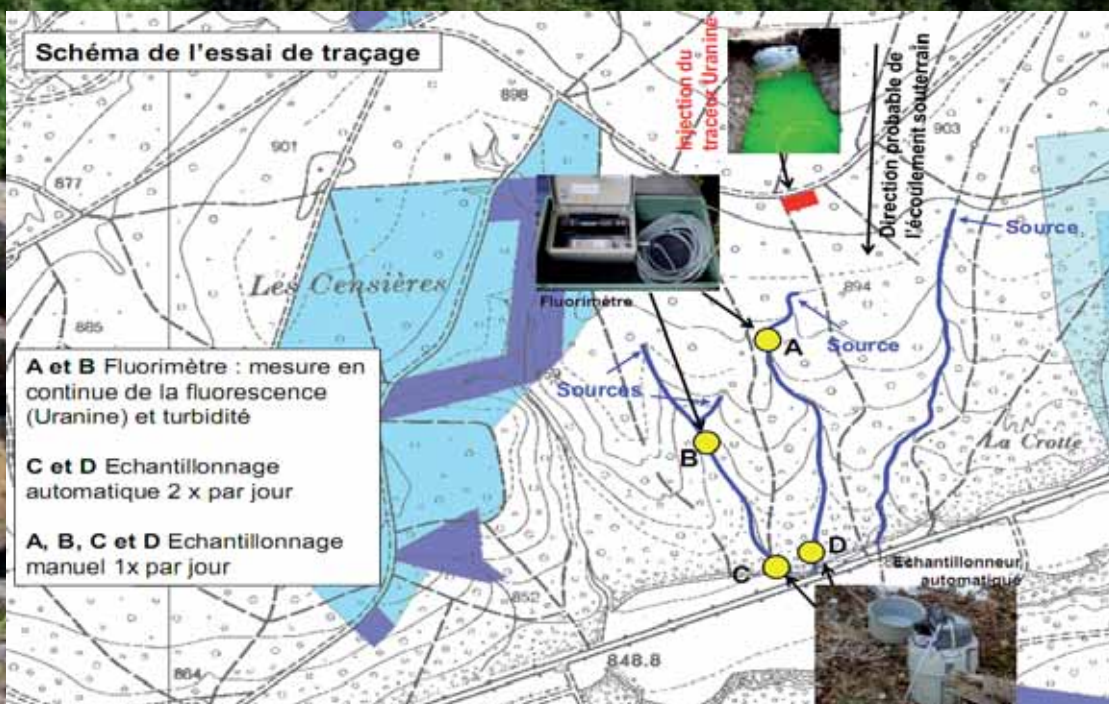
- Calvet Raoul ; Paris ; 2005 ;
Les pesticides dans le sol, Conséquences agronomiques et environnementales ; Editions France Agricol
- Kerle E.A. et al ; Oregon State University ; 2007 ;
UNDERSTANDING PESTICIDE PERSISTENCE AND MOBILITY FOR GROUNDWATER AND SURFACE PROTECTION
- Confédération suisse, Département fédéral de l'environnement ; Berne ; 24 janvier 1991 ;
Loi fédérale sur la protection des eaux (LEaux)
- Confédération suisse, Département fédéral de l'environnement ; Berne ; 28 octobre 1998 ;
Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux)
- Confédération suisse, Département fédéral de l'intérieur ; Berne ; 26 juin 1995 ;
Ordonnance du DFI sur les substances étrangères et les composants dans les denrées alimentaires (OSEC)
- Hendley Paul ; California (USA) ; 2008 ;
Synthetic pyrethroids occurrence and behavior in aquatic environments, Oxford University Press
- Adam Olivier ; Université de Franche-Comté ; 2008
Impact des produits du traitement du bois sur les amphipodes Gammarus Pulex et Gammarus Fossarum : approche chimique, hydro-écologique et écotoxicologique
- DeeAn Jones ; Departement of Pesticide Regulation, Sacramento (USA) ;
Environmental fate of cypermethrin, Environmental Monitoring & Pest Management
- Xie W. J. et al. ; Nanjing (China) ; 2007
Effect of Nitrogen on the degradation of cypermethrin and its metabolite 3-phenoxybenzoic acid in soil ; Soil Science Society of China, Elsevier Limited and Science Press, pp 638-644

Bibliographie (2)

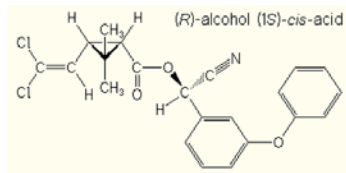
- Liu Ting-feng et al. ; Nanjing (China) ; 2007
Effect of copper on the degradation of pesticides cypermethrin and cyhalothrin ; Journal of Environmental Sciences 19 ; pp1235-1238
- Schettgen T. & Angerer J ; Erlangen (Deutschland) ; 2002
New gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination of urinary pyrethroid metabolites in environment medicine ; Analytical Technology Biomedical Life Sciences ; pp 121-130
- Hladik Michelle, Orlando James & Kuivila Kathryn ; Reston (Virginia, USA) ; 2009
Collection of pyrethroids in water and sediment matrices : development and validation of a standard operating procedure, USGS
- Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage ; Berne ; 2004
Instructions pratiques pour la protection des eaux souterraines
- Wilson Neal ; Boca Raton (Florida) ; 1995
Soil Water and Ground Water Sampling ; CRC Press
- Nyle C. Brady & Ray R. Weil ; Ney Jersey (USA), 2002
The Nature and properties of soils, thirteenth edition
- Gobat, Jean-Michel, Aragno Michel & Matthey Willy ; Lausanne ; 2003
Le sol vivant, Base de pédologie, Biologie des sols, 2^e édition, PPUR
- Office fédéral des eaux et de la géologie (OFEG) ; Berne ; 2002
Utilisation des traceurs artificiels en hydrogéologie, Guide pratique
- Styrishave B et al. ; Denmark ; 2009
Influence of Soil type and organic Matter Content on the Bioavailability, accumulation, and toxicity of α -cypermethrin in the springtail Folsomia Candida, Setac Press, Environmental Toxicology and Chemistry Vol 29, pp 1089-1090

ANNEXES

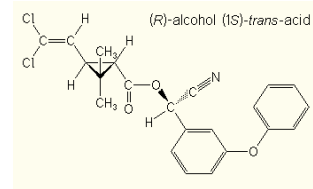
Essai de traçage



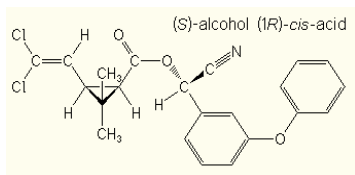
Isomères de la cyperméthrine



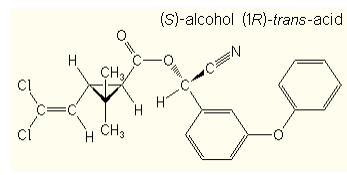
α -cyperméthrine, *cis*



α -cyperméthrine, *trans*

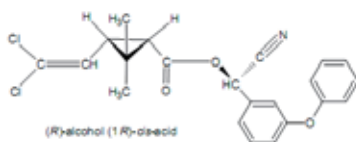


β -cyperméthrine, *cis*

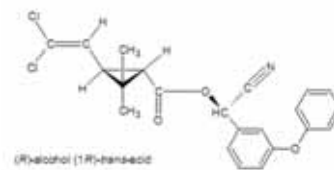


β -cyperméthrine, *trans*

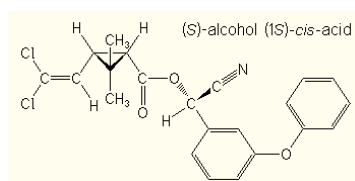
Isomères de la cyperméthrine



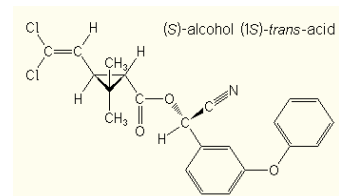
θ -cyperméthrine, *cis*



θ -cyperméthrine, *trans*

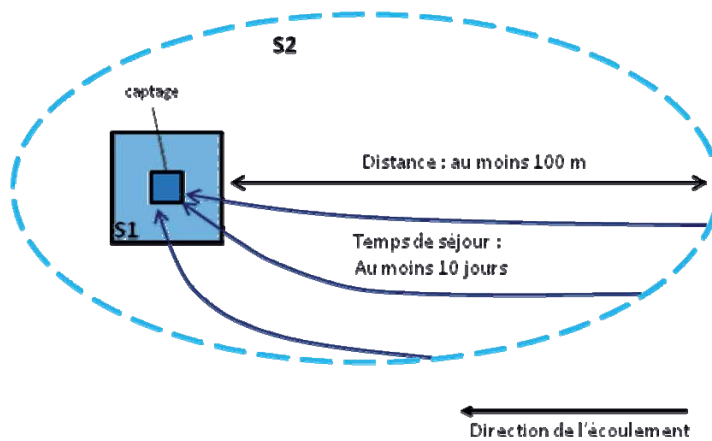


ζ -cyperméthrine, *cis*

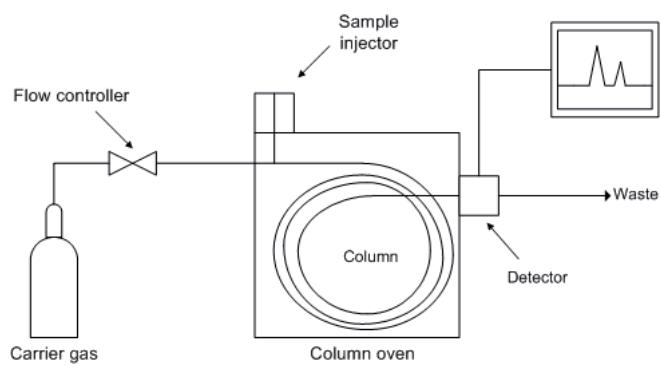


ζ -cyperméthrine, *trans*

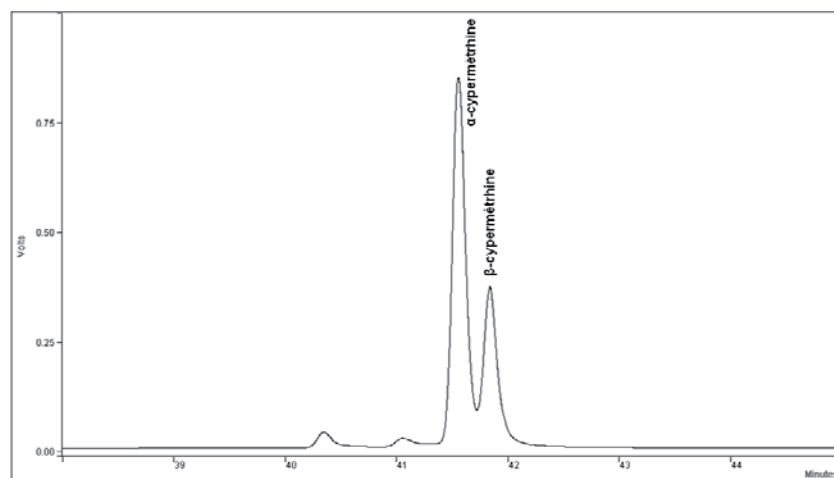
Zone de protection S2



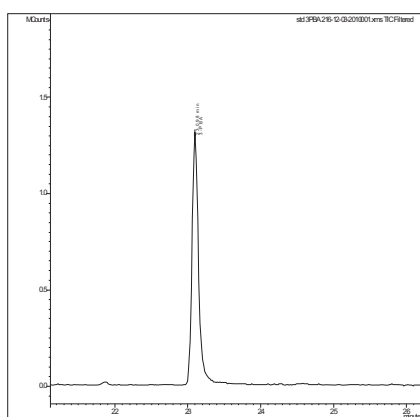
Fonctionnement d'un GC



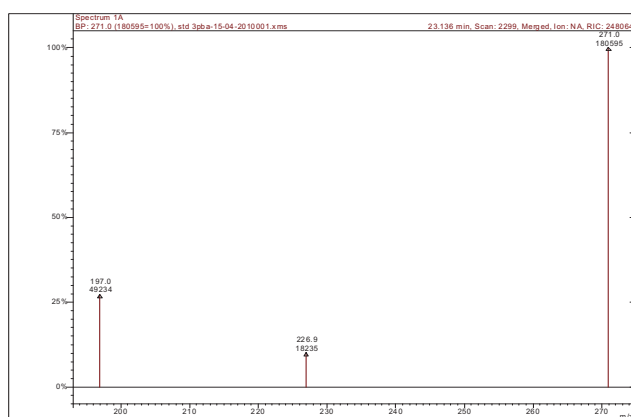
Standards cyperméthrine



Standards 3-PBA

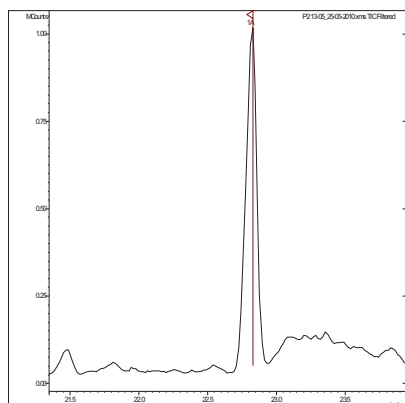


Chromatogramme 3-PBA

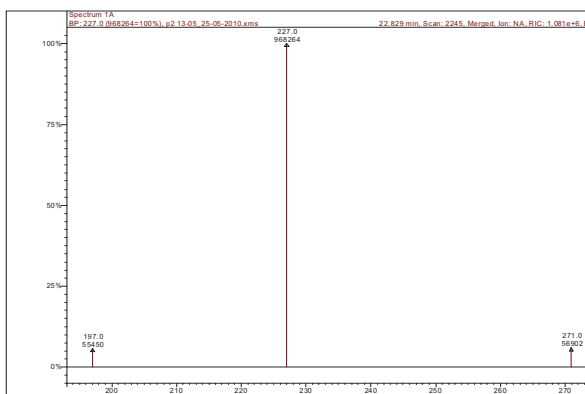


Rapports m/z du 3-PBA au MS

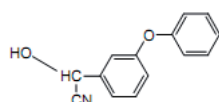
Est-ce un métabolite ?



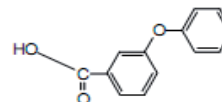
Chromatogramme: Métabolites ?



Rapports m/z au MS



cyano-3-phenoxybenzyl alcohol



3-PBA

Formule

Calcul de concentration :

$$C_{\text{échantillon}} = \frac{\frac{Pic_{\text{ech}}}{Pic_{\text{standard}}} * C_{\text{standard}} * \frac{Poids_{\text{ech, AE}}}{0.9} * dil * 1000}{\frac{Vol_{\text{ech, eau}}}{1000}}$$

Où

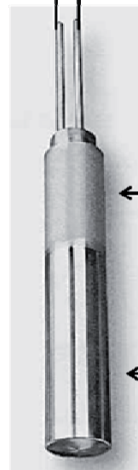
- $C_{\text{échantillon}}$ = Concentration dans l'échantillon ($\mu\text{g/L}$)
- Pic_{ech} = Intensité du signal de l'échantillon (mV)
- Pic_{standard} = Intensité du signal du standard (mV)
- C_{standard} = Concentration dans le standard (mg/mL)
- $Poids_{\text{ech, AE}}$ = Poids de l'échantillon dans l'acétate d'éthyle (g)
- 0.9 = Masse volumique de l'acétate d'éthyle (g cm^{-3})
- dil = Facteur de dilution (-), 1 pour les échantillons non-dilués
- 1000 = Facteur de transformation ($\mu\text{g/mg}$)
- $Vol_{\text{ech, eau}}$ = Volume d'eau de l'échantillon (mL)
- 1000 = Facteur de transformation (mL/L)

Fonctionnement d'une bougie poreuse

1. Dépression /
2. Pression

1. Fermé /
2. Ouvert

Tuyau A Tuyau B



← Partie poreuse

← Réservoir

Fonctionnement :

1. Remplir le réservoir :

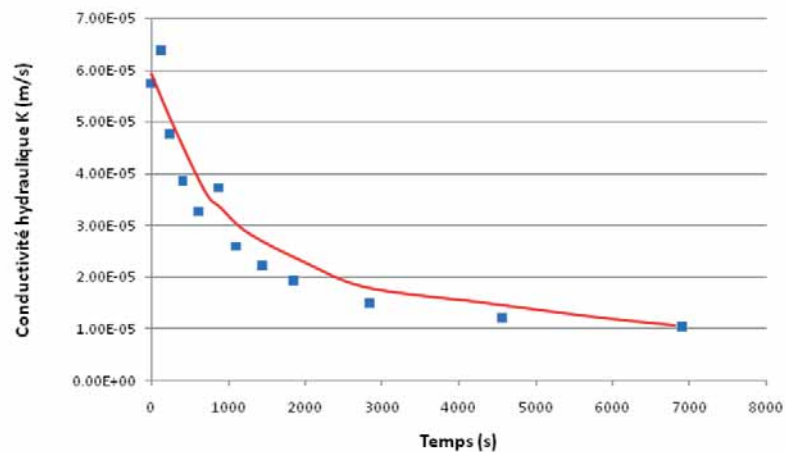
- Une dépression est appliquée en A (pompe à vide manuel)
- B est fermé
- L'eau entre par la partie poreuse et tombe dans le réservoir

2. Récupérer l'échantillon

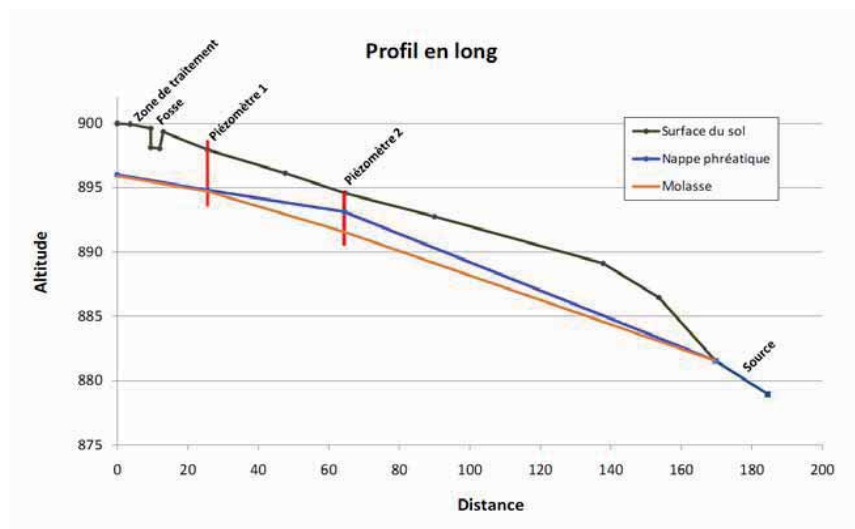
- Une pression est appliquée en A (bouchon si la bougie est moins profonde que 50 cm, pompe sinon)
- B est ouvert et un récipient en verre y est placé
- L'eau monte vers B et est récoltée

Essai d'infiltration

Expérience conductivité hydraulique



Profil en long



DATE	PLUIE (mm)	Concentrations en µg/L											
		Bache		Sol 15cm		Sol 45cm		Piézo 1		Piézo 2		Source	
		a-cyp	b-cyp	a-cyp	b-cyp	a-cyp	b-cyp	a-cyp	b-cyp	a-cyp	b-cyp	a-cyp	b-cyp
23.04.2010	30	130.1	614.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24.04.2010	0	—	—	—	—	—	—	n.d.*	n.d.*	—	—	—	—
25.04.2010	0	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.	—	—
26.04.2010	30	11.8	101.6	—	—	—	—	0.4	3.6	n.d.	n.d.	—	—
		0.2	1.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0.7	2.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27.04.2010	30	0.8	4.3	0.1	1.8	0.2	0.9	—	—	n.d.	n.d.	—	—
28.04.2010	0	—	—	—	—	n.d.	0.06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
29.04.2010	0	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
30.04.2010	2	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
01.05.2010	14	0.9	7.9	—	—	n.d.	0.06	n.d.*	0.08*	n.d.	n.d.	—	—
02.05.2010	14	—	—	—	—	—	—	n.d.*	n.d.*	n.d.	n.d.	—	—
03.05.2010	2.5	0.3	1.4	—	—	—	—	n.d.	n.d.	n.d.*	n.d.*	—	—
04.05.2010	3	0.1	0.5	0.3	1.6	—	—	n.d.*	n.d.*	n.d.	0.06**	—	—
05.05.2010	7	0.2	1.3	—	—	0.07	0.2	n.d.*	n.d.*	n.d.	0.09**	—	—
06.05.2010	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.*	0.1*	—	—
07.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.	n.d.*	n.d.*	—	—
08.05.2010	7	0.1	0.2	—	—	0.1	0.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
09.05.2010	4	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
10.05.2010	2	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.	n.d.*	n.d.*	—	—
11.05.2010	7	1.0	5.3	n.d.	0.1	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
12.05.2010	14	—	—	—	—	0.06	0.4	—	—	n.d.	n.d.	—	—
13.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	n.d.	0.08	n.d.*	n.d.*	—	—
14.05.2010	2	4.4	10.4	—	—	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	—
15.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.	n.d.*	n.d.*	—	—
16.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.*	n.d.*	—	—
17.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.	—	—
18.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.*	n.d.*	n.d.	n.d.
20.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.*	n.d.*	n.d.	n.d.
21.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.*	n.d.*
25.05.2010	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.	n.d.
26.05.2010	14	0.2	2.1	—	—	—	—	—	—	—	—	n.d.*	0.05*

* Présence d'un isomère de la cyperméthrine

** Présence de cyperméthrine dans le blanc de valiselle

n.d. = non détecté

— = aucune analyse

Remarque:

L'isomère de la cyperméthrine présent dans les plus grandes concentrations est ni l'alpha, ni la beta-cyperméthrine

Résultats cyperméthrine

		Concentrations de 3PBA en ug/L					
DATE	PLUIE (mm)	Bache	Sol 15cm	Sol 45cm	Piézo1	Piézo2	Source
23.04.2010	30	---	---	---	0.2	---	---
24.04.2010	0	---	---	---		---	---
25.04.2010	0	---	---	---		---	---
26.04.2010	80	---	---	---	n.d.	---	---
		---	---	---		---	---
		---	---	---		---	---
27.04.2010	30	479.9	3.7	n.d.	---	---	---
28.04.2010	0	---	---	1.2	n.d.	---	---
29.04.2010	0	---	---	---	n.d.	n.d.	---
30.04.2010	2	---	---	---	n.d.	---	---
01.05.2010	14	111.5	---	n.d.	n.d.	n.d.	---
02.05.2010	14		---	---	n.d.	---	---
03.05.2010	2.5	5.5	n.d.	---	n.d.	---	---
04.05.2010	3	---		---	n.d.	n.d.	---
05.05.2010	7	33.7	---	---	n.d.	n.d.	---
06.05.2010	0.5	---	---	---	---	+	---
07.05.2010	0	---	---	---	n.d.	n.d.	---
08.05.2010	7	147.1	---	n.d.	n.d.	n.d.	---
09.05.2010	4	---	---	---	0.4	n.d.	---
10.05.2010	2	---	n.d.	---	n.d.	n.d.	---
11.05.2010	7	6.9		---	n.d.	n.d.	---
12.05.2010	14		---	n.d.	n.d.	---	---
13.05.2010	0	---	---	---	n.d.	n.d.	---
14.05.2010	2	1.0	---	---	n.d.	n.d.	---
15.05.2010	0	---	---	---	n.d.	n.d.	---
16.05.2010	0	---	---	---	---	n.d.	---
17.05.2010	0	---	---	---	---	n.d.	---
18.05.2010	0	---	---	---	---	n.d.	---
19.05.2010	0	---	---	---	---	n.d.	---
20.05.2010	0	---	---	---	---	n.d.	---
21.05.2010	0	---	---	---	---	n.d.	---
22.05.2010	0	---	---	---	---	---	---
23.05.2010	0	---	---	---	---	n.d.	---
24.05.2010	0	---	---	---	---	n.d.	---
25.05.2010	0	---	---	---	---	n.d.	n.d.
26.05.2010	14	---	---	---	---	n.d.	---



Résultats 3-PBA