

Note technique

Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement

ANALYSE METROLOGIQUE EN SOUTIEN A L'EXPLOITATION DES DONNEES DE CONCENTRATION DES SUBSTANCES IDENTIFIEES DANS L'EXPERTISE ANSES

Etat de l'art et analyse critique des méthodes de mesure - Premières recommandations

Sophie Lardy-Fontan (LNE), Béatrice Lalère (LNE), Véronique Le Diouren (LNE), Carine Fallot (LNE), Fanny Gantois (LNE), Tatiana Macé (LNE), Claudine Chatellier (Ineris), Hugues BiauDET (Ineris), Fabrice Marlière (Ineris), Ahmad El-Masri (Ineris)

SYNTHESE

Un travail documentaire sur une liste socle de Substances Actives (SA) couramment surveillées par les AASQA a permis de dresser un état de l'art analytique ainsi qu'une feuille de route des besoins métrologiques et également de formuler des premières recommandations. La diversité des substances actives surveillées notamment en termes de propriétés physicochimiques permet d'ores et déjà de conclure que des méthodes spécifiques devront être développées pour disposer de données de surveillance dont la qualité sera compatible avec les objectifs de la surveillance.

De plus, les études réalisées confirment le besoin :

- 1) d'harmonisation et de validation des méthodes disponibles à ce jour,
- 2) de développement pour des substances orphelines,
- 3) de mise en place d'un cadre réglementaire plus précis.

Le LCSQA (LNE et INERIS) doit renforcer ses travaux métrologiques sur les pesticides, en forte interaction avec les laboratoires d'analyse opérant dans la surveillance afin de 1/ mettre en place les références indispensables et 2/ d'en garantir l'acceptation et le caractère opérationnel pour assurer, à terme, la bancarisation de données de qualité et exploitables.

Enfin, il serait pertinent que le LCSQA se rapproche d'AQUAREF (Laboratoire de référence pour la surveillance des milieux aquatiques) et/ou du laboratoire d'hydrologie de Nancy (ANSES) afin de pouvoir bénéficier de leurs retours d'expérience, la surveillance des pesticides dans le cadre environnemental ou sanitaire étant historique.

1. CONTEXTE

La mise en place d'une surveillance des résidus de pesticides dans l'air au niveau national est une priorité définie dans le cadre du plan d'action gouvernemental sur les produits phytopharmaceutiques et du plan national de réduction des émissions de polluants atmosphériques (PREPA) 2017-2021. L'amélioration de l'évaluation de l'exposition de la population aux pesticides dans l'air est une priorité largement partagée par un certain nombre de plans nationaux notamment ECOPHYTO2 mais également par les citoyens. Pour pouvoir développer des indicateurs de risques permettant d'évaluer quantitativement la réduction de l'impact des produits phytopharmaceutiques, il est indispensable de disposer de mesures fiables et comparables à l'échelle du territoire et dans le temps.

En 2018, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses), le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) et les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) fédérées par Atmo France ont lancé une campagne de mesure des résidus de pesticides dans l'air. Cette campagne nationale vise à améliorer les connaissances sur les pesticides présents dans l'air ambiant et ainsi mieux connaître l'exposition de la population sur le territoire national. Elle permettra à terme de définir une stratégie de surveillance des pesticides dans l'air. Cette campagne s'appuie sur des travaux méthodologiques et métrologiques engagés au sein du LCSQA depuis plusieurs années et notamment le protocole harmonisé publié en 2017 par le LCSQA.

Sur la base du rapport ANSES « Proposition de modalités pour une surveillance des pesticides dans l'air ambiant - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective » et des résultats de la comparaison inter laboratoires organisée par le LCSQA en 2015, il a été constaté un besoin encore important d'harmonisation et d'amélioration des méthodes de mesures. Ainsi, en parallèle de ces campagnes de mesure, le LCSQA continue à poursuivre des travaux méthodologiques et métrologiques pour identifier les verrous et proposer des recommandations pour améliorer la qualité des données de mesure.

2. INTRODUCTION

Une liste de 93 substances actives a été retenue pour faire l'objet d'un recueil d'informations : principales propriétés physicochimiques d'intérêt, existence d'étalons analytiques (y compris composés analogues marqués), principes et méthodes de mesure, support d'échantillonnage et caractérisation du piégeage, méthodes instrumentales, limites de quantification atteignables, problèmes connus de stabilité des composés recherchés, de contaminations, d'interférences. Des problèmes de qualité des données ou de maîtrise analytique par les laboratoires ont été remontés pour 10 substances de cette liste : le folpel, le toxaphène, le glyphosate, le glufosinate, le piclorame, le dicamba, le quinmerac, le metiram, le mancozèbe et le manèbe.

Des informations complémentaires sur les méthodes de mesures et les difficultés connues de dosage ont été recueillies par l'INERIS et le LNE pour l'ensemble des composés de la liste et les différents éléments ont été synthétisés sous la forme d'un tableau (voir annexe 1).

Cette note se propose de préciser la méthodologie de recueil de données qui a été mise en place, de présenter les points saillants issus de ces travaux et enfin d'élaborer des premières recommandations afin d'initier une feuille de route pour les travaux à conduire notamment en 2019-2020.

3. METHODOLOGIE DE TRAVAIL

Ce travail se base sur une recherche documentaire large basée sur des normes ou documents de références spécifiques au domaine de la qualité de l'air, élargie à d'autres domaines (eau, agroalimentaire) pour les molécules pour lesquelles il n'y avait aucune référence disponible ou des références insuffisantes, des publications scientifiques, des travaux de référence d'agences de surveillance telles que l'EPA, l'ISSEP, l'OSHA, et enfin des entretiens avec des laboratoires ou des fournisseurs d'équipements et d'étalons. Ce travail ne se prétend pas être exhaustif et des ressources documentaires pourront venir l'enrichir dans le cadre des travaux méthodologiques qui seront entrepris par le LCSQA. L'ensemble du travail est présenté dans les paragraphes ci-dessous.

3.1 Références documentaires

3.1.1 Normes spécifiques au domaine de la qualité de l'air

XP X43-058 Air ambiant - Dosage des substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant - Prélèvement actif

XP X43-059 Air ambiant - Dosage de substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant - Préparation des supports de collecte - Analyse par méthodes

EPA 10A Compendium Method TO-10A Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls in ambient air using low volume polyurethane foam (PUF) sampling followed by Gas Chromatographic/Multi-Detector Detection (GC/MD)

EPA 04A Compendium Method TO-4A Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls in ambient air using high volume polyurethane foam (PUF) sampling followed by Gas Chromatographic/Multi-Detector Detection (GC/MD)

OSHA PV 2067 Determination of Glyphosate on quartz filter, derivatized and analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) using an ultraviolet detector (UV).

OSHA 2044 Determination of Metribuzin on glass fiber filter and two sections XAD-2 adsorbent. Analysis by gas chromatography (GC) using a flame photometric detector (FPD)

Niosh 5039 Determination of chlorinated camphene analysis by gas chromatography (GC) using an electron captor detector (ECD)

Niosh 5602 Determination of chlorinated and organonitrogen herbicides analysis by gas chromatography (GC) using an electron captor detector (ECD)

Niosh 5005 Determination of Thiram by high performance liquid chromatography (HPLC) using an ultraviolet detector (UV).

EPA 8270 Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS)

3.1.2 Normes spécifiques à d'autres domaines

FD CEN/TR 16468 Analyse des produits alimentaires - Détermination des résidus de pesticides par CG-SM - Temps de rétention, paramètres de spectrométrie de masse et information sur la réponse des détecteurs

CEN/TR 16699 Produits alimentaires - Détermination des résidus de pesticides par CG-SM/SM - Paramètres pour la spectrométrie de masse en tandem

EN 1528 (toutes les parties), Aliments gras - Dosage des pesticides et des polychlorobiphényles (PCB)

EN 12393-3 Aliments d'origine végétale - Méthodes multirésidus de détermination de résidus de pesticides par CPG ou CL-SM/SM Partie 3 : détermination et essais de confirmation

EN 15662 Aliments d'origine végétale - Méthode polyvalente de détermination des résidus des pesticides par CG-SM et SL/SM/SM avec extraction/partition avec de l'acétonitrile et nettoyage par SPE dispersés - Méthode QuEChERS

EPA 525.3 Determination of Semivolatile Organic Chemicals in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)

EPA 525.2 Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry

EPA 508 Determination of chlorinated pesticides in water by gas chromatography with an electron capture detector

FD CEN/TR 15641 Analyse des produits alimentaires - Détermination des résidus de pesticides par CL-SM/SM - Paramètres de spectrométrie de masse en tandem

NF EN ISO 6468 Qualité de l'eau - Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes - Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide

NF EN 15742 Aliments des animaux - Méthodes d'échantillonnage et d'analyse - Dosage des pesticides organochlorés (POC) par CPG/ECD

3.1.3 Autres rapports

Atmo Picardie (2012) Rapport d'étude - Evaluation des pesticides dans les exploitations agricoles.

Air Rhône-Alpes (2015) Suivi des pesticides dans l'air ambiant – Mesures réalisées en 2013-2014 sur les secteurs Isère rhodanienne (arboriculture) et Lyon Centre (urbain).

Atmo Hauts-de-France : Rapport d'étude - Mesure des pesticides dans l'agglomération lilloise au cours de l'année 2017– Rapport N°04/2017/PDES/V0.

EU Reference Laboratory for pesticides requiring Single Residue Methods (EURL-SRM)-Quick Method for the Analysis of Numerous Highly Polar Pesticides in Foods of Plant Origin via LC-MS/MS Involving Simultaneous Extraction with Methanol (QuPPE-Method) I. Food of Plant Origin (QuPPE-PO-Method) V 10 Version 10 (09.01.2019).

ISSEP EXPOPESTEN VOLET 1 : Campagne de mesure des concentrations dans l'air ambiant en Wallonie de mai 2015 à mai 2016. Rapport n°01323/2018.

ISSEP PROPULPP Objectivation de l'exposition des populations aux pulvérisations de produits phytopharmaceutiques en Wallonie et des mesures de protection destinées à limiter cette exposition. Préparative et analyse par LC/MSMS. Rapport n°2019-00292.

3.1.4 Publications scientifiques

Rowan Dobson, Anne Scheyer, Anne Laure Rizet, Philippe Mirabel et Maurice Millet- Comparison of the efficiencies of different types of adsorbents at trapping currently used pesticides in the gaseous phase using the technique of high-volume sampling. *Analytical Bioanalytical Chemistry* (2006) 386:1781–1789 DOI 10.1007/s00216-006-0737-2

Patrizia Morrica, Steven Trabue, Jeffrey J. Anderson, Sonya Lawler, Serenella Seccia, Paola Fidente, R. Scott Swain et S. Lynne Mattson Kinetics- Mechanism of cymoxanil degradation in buffer Solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2004), 52 (1): 99-104.DOI: 10.1021/jf034757w

Hans-Rudolf Buser et Markus D. Müller Isomeric and Enantiomeric Composition of Different Commercial Toxaphenes and of Chlorination Products of (+)- and (-)-Camphenes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (1994), 42: 393-400.

Clara Coscollà, Antonio López, Abderrazak Yahyaoui, Patrice Colin, Corine Robin, Quentin Poinsignon et Vicent Yusà-Human exposure and risk assessment to airborne pesticides in a rural French community. *Science of The Total Environment* (2017), 584–585: 856-868. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.132> .

Clara Coscollà, Mercedes Castillo, Agustin Pastor, Vicent Yusà-Determination of 40 currently used pesticides in airborne particulate matter (PM 10) by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* (2011),693 (1–2): 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.03.017>.

Caroline Raeppel, Guillaume Salquèbre, Maurice Millet et Brice M.R Appenzeller-Pesticide detection in air samples from contrasted houses and in their inhabitants' hair. *Science of the Total Environment* 544 (2016) 845–852.

María José Climent, Clara Coscollà, Antonio López, Ricardo Barra et Roberto Urrutia- Legacy and current-use pesticides (CUPs) in the atmosphere of a rural area in central Chile, using passive air samplers. *Science of The Total Environment* (2019), 662: 646-654. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.302>

Victor H. Estellano, Karla Pozo, Christos Efstathiou, Katerine Pozo, Simonetta Corsolini, Silvano Focardi- Assessing levels and seasonal variations of current-use pesticides (CUPs) in the Tuscan atmosphere, Italy, using polyurethane foam disks (PUF) passive air samplers. *Environmental Pollution* (2015), 205 : 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.05.002>.

3.2 Sites internet

Occupational Safety and Health Administration OSHA - Monographie <https://www.osha.gov/>

EPA (Environmental Protection Agency) Analytical Methods and Procedures for Pesticides- Monographie <https://www.epa.gov/pesticide-analytical-methods>

Chemspider : www.chemspider.com

3.3 Autres éléments

D'autres éléments tels que des notes d'application de fournisseurs comme Restek, Agilent, WATERS, Sigma ont également été consultées. Enfin, des entretiens avec deux laboratoires impliqués dans la surveillance de la qualité de l'air pour les pesticides par les AASQA ont été réalisés. Il s'agit du laboratoire IANESCO et du laboratoire Micropolluants SA.

4. ELEMENTS SAILLANTS DE L'ETAT DE L'ART ANALYTIQUE

Sur la base des informations recueillies et sur la base de l'analyse critique, les éléments suivants sont plus particulièrement à mettre en avant :

- Sur les 93 substances étudiées, seules les substances chlorpyrifos éthyl, deltaméthrine, diflufénicanil, folpel, lindane, permethrine, oxadiazon et tebuconazole ont fait l'objet de comparaisons interlaboratoires dans le cadre de la NF XP 43-059 (2008). Par conséquent, le nombre de pesticides de la liste d'étude sur lesquels nous avons des données de performances et notamment de fidélité est faible.

- La Norme EPA TO4 ainsi que certaines monographies de l'OSHA et de l'EPA apportent des éléments supplémentaires pour une liste élargie de pesticides mais les techniques (LC-DAD, LC-Fluo, GC-ECD, GC-NPD) et méthodologiques analytiques mises en œuvre ne sont plus réellement en adéquation avec les instrumentations et stratégies analytiques actuelles des laboratoires (LC/MSMS, GC/MSMS, méthodes multi classes). Il est également à noter qu'aucune norme ou méthode de référence mettant en œuvre la LC-MSMS n'existe à ce jour pour la mesure de pesticides dans l'air. Ces normes sont relativement anciennes, et mériteraient d'être révisées en intégrant des techniques analytiques plus récentes.

- Pour certaines molécules, très peu de références ont été identifiées (dont certaines très anciennes) y compris dans les publications scientifiques ; c'est notamment le cas des 2,4-DB, bromadiolone, butraline, bromoxynil-octanoate, bromoxynil, chlorméquat, diméthenamide et dimethenamid-p, fenarimole, etofenprox, fluopyram, flumetraline. Parmi les substances étudiées, en dehors de l'amtrole dont la méthode d'analyse reste à développer, le bromoxynil, le chlorméquat, la zeta-cyperméthrine, le piclorame, le quinmerac et le dicamba doivent encore faire l'objet de tests en dynamique sur leurs capacités de rétention sur les supports de prélèvements et les rendements d'extraction comme demandé dans la norme NF XP 43-058. Les laboratoires interrogés rapportent des performances en dehors des spécifications de la norme pour certaines molécules notamment le cymoxanil, le 2,4 D, le bromoxynil, le cyproconazole ou le dicamba.

- La confiance dans les données apportées par les publications scientifiques consultées et les autres références considérées (y compris enquête auprès des laboratoires) reste à confirmer car la majorité des méthodes ou stratégies analytiques sont peu documentées par des résultats expérimentaux ou de validation. En conséquence, les performances analytiques (limite de quantification/limite de détection) revendiquées par l'ensemble de ces méthodes sont difficilement comparables et des informations contradictoires notamment sur la stabilité/l'instabilité de certaines molécules sont également relevées.

- Sur les 93 substances étudiées, on dénombre 19 substances pour lesquelles nos recherches n'ont pas mis en évidence d'analogues marqués commercialement disponibles

actuellement et donc pour lesquels la dilution isotopique (utilisation d'un analogue marqué de la substance d'intérêt, voir paragraphe 5.1.2) n'est pas possible. Il est à noter cependant que bien que l'offre d'étalons soit assez exhaustive, les laboratoires interrogés utilisent moins d'une dizaine d'étalons marqués pour des méthodes d'analyse de plusieurs centaines de résidus de pesticides.

➤ La diversité des substances actives surveillées par les AASQA notamment en termes de propriétés physicochimiques permet d'ores et déjà de conclure que des méthodes spécifiques devront être développées pour disposer de données de surveillance dont la qualité sera compatible avec ces objectifs.

5. RECOMMANDATIONS

Sans attendre les travaux méthodologiques qui devront être menés par le LCSQA, des recommandations peuvent d'ores et déjà être formulées à l'attention d'une part des laboratoires et d'autre part du ministère de la transition écologique et solidaire, de l'ANSES et des AASQA. Les recommandations formulées ci-après permettent de dresser une feuille de route pour les actions engagées en 2019-2020.

5.1 Recommandations générales

Certaines des recommandations reprises ici proviennent des documents guides produits par AQUAREF, le laboratoire de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, et qui sont pour certaines applicables dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air.

5.1.1 Substances énantiomères dans les programmes de surveillance

La majorité des produits phytosanitaires sont achiraux, mais il existe un nombre significatif de molécules chirales, qui sont ou ont été commercialisées sous forme de racémique. Les énantiomères de ces pesticides présentent des activités biologiques différentes en raison d'interactions stéréosélectives avec les enzymes, les récepteurs cellulaires ou d'autres molécules biologiques chirales. Il résulte de cela des différences entre 2 énantiomères au niveau i) des vitesses de transformation biologique ou du métabolisme, ii) du bio-transport et de la bio-accumulation et iii) de leur toxicité. Dans les laboratoires d'analyse, la détermination d'une substance dans un échantillon correspond à une demande d'ordre réglementaire le plus souvent, formulée au moyen du nom du composé et du code Sandre pour le domaine de l'Eau. Cette détermination se réalise par comparaison à un étalon commercialisé, référencé par un n° CAS.

Une même substance peut avoir plusieurs n° CAS correspondant à un mélange de composés incluant la substance, à un mélange d'isomères de la substance, à un seul isomère ou stéréoisomère, voire à un seul énantiomère. Il faut donc que la demande exprimée auprès du laboratoire soit très explicite quant à l'identité de la substance à quantifier, et il en est de même pour l'expression du résultat fourni par le laboratoire. A ce jour, les différents stéréoisomères et énantiomères ne sont pas toujours distingués dans les listes de surveillance, une certaine ambiguïté ou confusion est donc constatée. Il s'agit d'un enjeu majeur puisque la qualité de la bancarisation a un impact sur l'interprétation des données réalisée a posteriori.^[1]

Plusieurs des substances actives ciblées dans l'étude répondent à cette définition :

- Diméthénamide et diméthénamide-p,
- Cyperméthrine, alpha cyperméthrine et zéta cyperméthrine,
- Deltaméthrine,
- Spiroxamine,
- Métolachlore.

Ainsi, les deux recommandations suivantes peuvent être formulées :

- A l'attention des prescripteurs (Ministères, ANSES) et LCSQA, il est nécessaire de préciser et clarifier les formes à mesurer comme cela est fait notamment dans le cadre de la surveillance des milieux aquatiques.
- A l'attention des laboratoires, il est nécessaire de préciser dans leurs réponses aux appels d'offres et dans leurs rapports d'analyse ce qui est réellement mesuré (concentration totale de l'ensemble des stéréoisomères/énantiomères ou concentration spécifique) pour que la bancarisation des données soit correcte.

Il pourrait être recommandé de ne référencer que les formes génériques des substances possédant plusieurs énantiomères dans les listes de surveillance des textes réglementaires ou des AASQA.

5.1.2 Composés étalons et solutions d'étalonnage

Le laboratoire doit apporter une attention particulière à la qualité des étalons analytiques (concentration, pureté, traçabilité). Cela concerne notamment les produits de transformation ou métabolites. En effet, pour ces substances, il y a peu de recul quant à la qualité des étalons analytiques commercialement disponibles. Il n'est en outre pas toujours possible de procéder à des analyses croisées du fait du faible nombre de sources d'approvisionnement possibles et parfois du coût. Lorsqu'ils existent, le laboratoire doit utiliser des matériaux de référence certifiés (MRC) (poudre ou solution) afin de vérifier la justesse des étalonnages. Pour les substances sous formes de sels :

- Si le laboratoire réalise lui-même ses solutions, cf 5.1.3.
- S'il a recours à des solutions commerciales, le laboratoire doit s'assurer que la concentration indiquée corresponde à la forme suivie.

¹ GHESTEM JP, LARDY FONTAN S, LESTREMAU F, GROUHEL A, YARI A., – Substances énantiomères dans les programmes de surveillance réglementaire, Note de position AQUAREF 2018

Pour analyser et quantifier un composé d'intérêt, on doit se procurer en premier lieu le composé avec la plus grande pureté possible ou dont la pureté/la concentration est la mieux définie, l'étalon analytique, qui peut être disponible sous la forme d'un produit pur et/ou en solution. Cet étalon va permettre de vérifier tout d'abord si l'analyse instrumentale est possible et bien maîtrisée. Par la suite, il sera utilisé pour confirmer la présence du composé et établir les fonctions d'étalonnage permettant sa quantification.

L'étalon sera également utilisé pour vérifier les performances de l'étape d'extraction. Le choix de l'étalon est donc primordial. On doit veiller à bien connaître :

- son identité : notamment dans le cas de composés ayant plusieurs isomères, si l'étalon acheté est sous forme de mélange d'isomères ou d'isomère seul quand les deux formes existent dans le commerce;
- sa pureté, pour réaliser une quantification exacte ;
- son comportement lors de l'analyse, en injection individuelle et en mélange avec les autres composés d'intérêt dans le solvant des solutions étalons, afin de vérifier des éventuels effets synergiques entre composés lors de l'analyse. En effet, les méthodes multi-résidus présentent en général des étalonnages comportant de très nombreux composés, notamment lors des analyses par spectrométrie de masse. Dans ce cas en particulier, il est important de vérifier, lors de la validation de la méthode d'analyses instrumentale, que la réponse des composés en mélange dans la solution étalon est identique à leur réponse en solution individuelle. Si les réponses diffèrent, cela signifie que la méthode instrumentale n'est pas optimisée. Si cette méthode reste malgré tout la technique utilisée par le laboratoire, les recommandations suivantes peuvent être formulées :
 - introduire dans le mélange des étalons internes, l'homologue isotopiquement marqué de chaque composé dont la réponse présente la caractéristique évoquée ci-dessus ;
 - ou d'appliquer la méthode des ajouts dosés.

Enfin, lors de la validation, il est impératif notamment en l'absence de MRC de s'assurer de l'identité de l'étalon et de la justesse de l'étalonnage en employant une solution croisée, qui est une solution préparée avec le même composé mais obtenue sous une autre référence : autre fournisseur, autre numéro de lot, autre conditionnement (solide, en solvant) ^[2].

² L. Amalric, P. Bados, S. Lardy-Fontan, F. Lestremau et M.-P. Strub -Identification des caractéristiques des méthodes multi-résidus pour l'analyse des substances organiques dans les eaux, et de leurs exigences métrologiques – Rapport AQUAREF 2012 – BRGM RP-61865-FR - 53 p.

5.1.3 Rendu des résultats pour les substances dont les étalons sont sous formes de sels

Certains étalons analytiques de pesticides comprennent des groupes acides ou basiques et peuvent être commercialement disponibles sous formes de sels. Dans l'environnement, les formes pertinentes présentes et mesurées de ces substances sont sous forme acide ou basique, le sel se dissociant. Par conséquent, il doit être vérifié que le rendu des résultats se rapporte à la forme acide ou basique et non à sa forme de sel. Ainsi, lors de la préparation des solutions d'étalonnage, la concentration doit être ramenée de la forme sel à la forme acide ou basique. Un exemple de calcul est fourni ci-dessous pour le Dicamba.

La forme du dicamba (masse = 221,04g/mol) est la forme qui est mesurée et correspond au code CAS 1918-00-9. Certains étalons sont cependant fréquemment commercialisés sous la forme de dicamba-sodium ($C_8H_5Cl_2NaO_3$, 243,02g/mol) avec le code CAS 1982-69-0.

Si 10 mg de dicamba sodium ont été pesés et utilisés pour préparer une solution à 1 mg/mL, la concentration de dicamba est par conséquent de 0,91mg/mL ($1 * (221,04/243,02)$).

Si le laboratoire achète des solutions à façon, il devra s'assurer de la bonne concentration de ces solutions.

5.1.4 Etalons internes : intérêt et sélection

Lors d'analyses multi-résidus ou nécessitant des étapes de préparation, l'utilisation d'étalons internes est recommandée pour diagnostiquer et corriger des effets potentiels liés à la préparation d'échantillon (pertes, transformation...), mais également des effets liés à sa matrice sur la détermination de l'analyte. La mise en œuvre de la dilution isotopique, qui consiste à utiliser les homologues marqués des analytes pour la quantification, est la meilleure approche pour s'affranchir de ces effets et fiabiliser les analyses mais elle nécessite de travailler en spectrométrie de masse. Toutes les molécules ne disposent cependant pas, dans le commerce, de leurs homologues marqués. De même, si de nombreux composés sont quantifiés dans une même méthode (analyse multi-résidus), il n'est pas envisageable pour un laboratoire d'utiliser un homologue marqué par analyte. Dans ces deux cas, pour quantifier l'analyte, un composé marqué autre que son homologue peut être utilisé. De nombreux documents (ISO 21253) recommandent de choisir cet étalon de substitution selon certains critères. Notamment, le composé marqué devra présenter un comportement analytique similaire à celui de l'analyte :

- au cours de l'analyse : temps de rétention les plus proches possibles, mode d'ionisation identique, mêmes variations de signal...
- mais surtout au cours de la préparation: rendements d'extraction similaires, des comportements proches à l'évaporation et/ou à la dérivation...

En règle générale, le laboratoire recourra à l'utilisation au minimum d'une molécule marquée par famille de composés définie et justifiera de sa représentativité au sein de la famille en vue de la quantification du composé.

Les étalons internes marqués devront également être si possible répartis tout au long du chromatogramme.

Ces critères constituent des éléments de base pour sélectionner un étalon marqué de substitution, mais ne suffisent pas toujours. Aussi, le prérequis pour s'assurer de l'exactitude de la méthode est de vérifier que la molécule marquée de substitution choisie présente le même comportement que l'analyte au cours de l'étape de préparation et de l'analyse. ^[3]

5.1.5 Validation des méthodes dites multi classes

Les méthodes multi classes sont bien souvent développées de manière individualisée par chaque laboratoire en fonction de la typologie des demandes qu'il traite et du matériel dont il dispose. La possibilité pour chacun d'eux de faire reconnaître sa compétence en matière de développement analytique par le biais de l'accréditation en portée flexible a favorisé l'émergence de nombreuses méthodes différentes, qualifiées de manière indifférenciée de « multi-résidus » et accréditées sans distinction. Elles présentent néanmoins des champs d'application et des performances très variables. Il semble pertinent maintenant de mettre en place un cadre pour favoriser la comparabilité des données issues de ces protocoles de mesures en définissant les exigences métrologiques applicables à ces méthodes quand elles sont mises en œuvre dans le cadre des programmes de surveillance. La norme ISO 21253 partie 1 ^[4] spécifie des critères pour l'identification par spectrométrie de masse de composés cibles dans des échantillons d'eau et est applicable aux échantillons environnementaux en général. Le document est destiné à être utilisé en association avec des normes élaborées pour permettre la détermination de composés spécifiques. Si une méthode normalisée d'analyse de composés spécifiques inclut des critères d'identification, ces critères sont appliqués. ^[5]

En outre, le laboratoire doit justifier dans un document synthétique les performances des méthodes proposées et préciser sa politique quant à la prise en compte du rendement d'extraction et des blancs dans l'expression des résultats rendus.

³ V. Le Diouron, F. Gantois – Lignes directrices et recommandations pour aider les laboratoires dans la sélection de leurs étalons internes (molécules marquées) pour l'analyse de substances organiques en spectrométrie de masse – Rapport AQUAREF 2018 – 25 p(nb de pages).

⁴ ISO 21253 partie 1 Qualité de l'eau - Méthodes d'analyse de composés multi-classes - Partie 1 : critères pour l'identification des composés cibles par chromatographie en phase gazeuse et liquide et spectrométrie de masse

⁵ L. Amalric, P. Bados, S. Lardy-Fontan, F. Lestremau et M.-P. Strub -Identification des caractéristiques des méthodes multi-résidus pour l'analyse des substances organiques dans les eaux, et de leurs exigences métrologiques – Rapport AQUAREF 2012 – BRGM RP-61865-FR - 53 p.

5.1.6 Réalisation de sommes de résultats dans un contexte de surveillance de la qualité de l'air

Les substances priorisées dans un objectif de surveillance environnementale sont pour la plupart présentes dans des formulations industrielles et identifiées par un numéro CAS (Chemical Abstracts Service). Certaines de ces formulations industrielles sont en réalité des mélanges regroupant des substances qui, suivant les conditions analytiques, peuvent être séparées et donc identifiées et quantifiées de façon individuelle par les laboratoires. Certaines substances sont des mélanges dits techniques qui peuvent présenter plusieurs centaines de pics chromatographiques (cas du toxaphène) ^[6]. Enfin, dans certains cas, des formes individuelles de ces substances existent et il est également possible pour un laboratoire de restituer une mesure sur chacune des composantes d'un mélange. C'est par exemple le cas du chlordane ou de la cyperméthrine, discuté plus en détails dans le paragraphe suivant.

L'enjeu quant aux modes de restitution de la donnée est ainsi évident et nécessite un encadrement réglementaire. Là encore dans le domaine de la surveillance réglementaire des eaux soit dans un cadre sanitaire soit dans un cadre environnemental, des recommandations ont été formulées par l'Anses et AQUAREF, respectivement.

La recommandation est que ce sujet soit discuté entre différents acteurs de la surveillance de la qualité de l'air et que des règles harmonisées puissent être établies, en s'appuyant sur les travaux existants de l'Anses et AQUAREF.

5.2 Recommandations spécifiques

5.2.1 Cyperméthrine, alpha-cyperméthrine, zeta-cyperméthrine

La cyperméthrine est constituée de 8 isomères (4 isomères cis et 4 trans), et commercialisée dans différents ratios cis/trans. Les 4 principaux mélanges d'isomères sont l'alpha-cyperméthrine (n° CAS 67375-30-8), la beta-cyperméthrine (n° CAS 65731-84-2), la theta-cyperméthrine (n° CAS 71697-59-1 et 65732-07-2) et la zeta-cyperméthrine (n° CAS 97955-44-7) ^[7].

Le tableau ci-dessous présente la composition de la cyperméthrine, alpha-cyperméthrine et zeta-cyperméthrine. Dans l'environnement, ces substances se retrouvent en mélange et il n'est techniquement pas possible de relier la mesure à la source (formulation du produit phytosanitaire).

⁶ JP Ghestem, P Moreau, S. Lardy-fontan, B. Lalere, F. Lestremau, A Yari, A. Grouhel – Réalisation de sommes de résultats dans un contexte de surveillance environnementale DCE et de surveillance des rejets – Rapport AQUAREF 2017 – 8 p.

⁷ INERIS, 2016. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Cyperméthrine, DRC-18-157877-10983A, p.48 (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

Tableau 1 : Composition (%) énantiomérique de la cyperméthrine, alpha-cyperméthrine et zéta-cyperméthrine ^[8]

Isomères	Cyperméthrine	Alpha-cyperméthrine	Zeta-cyperméthrine
1R-cis-R	14		3
1S-cis-S	14		22
1R-cis-S	11	50	22
1S-cis-R	11	50	3
1R-trans-R	14		3
1S- trans -S	14		22
1R- trans -S	11		22
1S- trans -R	11		3

Ces substances sont analysables par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase liquide. Selon les méthodes mises en place, la séparation des différents isomères sera variable et partielle. Il convient donc de préciser les modes d'expression des résultats (cf. paragraphe 5.1.6).

Ainsi, les recommandations suivantes peuvent être formulées :

- A l'attention des prescripteurs (Ministères, ANSES) et LCSQA, de préciser et clarifier les formes à surveiller comme cela est fait notamment dans le cadre de la surveillance des milieux aquatiques pour laquelle la Directive Loi Cadre sur l'eau exige une surveillance de la cyperméthrine dont alpha-cyperméthrine et zeta-cyperméthrine.
- A l'attention des laboratoires de préciser dans leurs réponses aux appels d'offres et dans leurs rapports d'analyse ce qui est réellement mesuré (concentration totale de l'ensemble des stéréo-isomères/énantiomères ou concentration spécifique) pour que la bancarisation des données soit correcte.
- D'un point de vue technique, la cyperméthrine est sensible aux sites actifs présents tout au long de la chaîne analytique ce qui peut entraîner des phénomènes d'adsorption, de trainée de pics et/ou de dégradation du composé : pour contourner ce problème, il est conseillé de réaliser l'ajout d'« analyte protectant » dans les étalons et dans les échantillons. De plus, dans le cas de mise en œuvre de la dilution isotopique, une grande vigilance doit être apportée par le laboratoire. En effet, en GC-MS/MS, la cyperméthrine 13C6 présente les mêmes transitions que la cyperméthrine ; il est donc indispensable d'utiliser la cyperméthrine marquée D6.^[9]

⁸ CYPERMETHRINS (INCLUDING ALPHA- AND ZETA-CYPERMETHRIN) (118) First draft prepared by L. de Wit-Bos and T. van der Velde-Koerts, National Institute of Public Health and the Environment, The Netherlands

⁹ https://www.aquaref.fr/system/files/AQUAREF_2017_D1a1_MA-76_cypermethrine_eau_VF.pdf

5.2.2 Toxaphène

Le toxaphène est constitué d'un mélange complexe de terpènes bicycliques polychlorés dont le degré de chloration peut varier. Le nombre d'isomères et d'énantiomères possible dans le toxaphène technique est théoriquement de plus de 60 000 composés ou congénères (Vetter et Oehme, 2000). Cependant, les techniques chromatographiques de pointe n'ont permis de séparer que 1010 congénères à partir du toxaphène technique (Korytar et al., 2003). Dans l'environnement, les altérations photochimiques, les activités bactériennes et les transformations métaboliques sont responsables de ces dégradations. Ainsi, seulement quelques dizaines de congénères du toxaphène sont observés dans l'environnement (LaMP, 2000; Vetter et Oehme, 2000). Le Toxaphène est reconnu comme un polluant organique persistant POP par la convention de Stockholm¹⁰. Elle recommande le suivi des congénères planaires P26, P50, P62. D'autres études dans différents compartiments de l'environnement ont cependant surveillé et rapporté la présence d'autres congénères.

L'importance de l'écart entre le nombre des composés théoriques et le nombre de congénères séparés illustre les difficultés liées à l'analyse du toxaphène technique (Vetter et Oehme, 2000). L'analyse de ces substances est sujette à de très nombreuses interférences notamment PCB, paraffines chlorées, etc. Elle impose donc la mise en œuvre de techniques de séparation et de détection de haute résolution. Les couplages mettant en œuvre la GC/MS en mode d'ionisation chimique négative amènent les meilleures performances, mais l'analyse en GC-MS en mode d'ionisation par impact électronique est possible. Le recours à des détecteurs de masse de haute résolution est également rencontré dans la bibliographie^[11,12]. Il n'est possible d'éviter des interférences avec la détermination des PCB qu'après séparation par chromatographie de partage sur colonne comme indiqué au § 11.5.3 de l'EN 1528-3:1996.

En 2004, Bidleman et al.^[13] ont publié les résultats d'une comparaison interlaboratoires entre 10 laboratoires experts mettant en œuvre différentes techniques de GC/MS, pour la mesure de toxaphène dans l'air ambiant. Cette étude montre que, que ce soit pour la mesure de certains congénères, de toxaphène total inconnu ou extrait d'un échantillon d'air, une fidélité variant de 33% à 65% (RSD) est observée. Seuls 6 des 10 laboratoires se situaient à moins de 30% de la valeur cible le toxaphène technique. Les auteurs concluent à un manque critique de comparabilité et de fiabilité des mesures et au besoin de poursuivre des travaux afin d'harmoniser les méthodes de mesures. Les auteurs mettent également en avant le point critique des étalons analytiques pour les mélanges techniques tout comme pour les congénères individuels.

¹⁰ Le rapport <http://chm.pops.int/Portals/0/Repository/GMP/UNEP-POPS-GMP-RMR-CEE.English.PDF>

¹¹ Bruno Veyrand, Anaïs Venisseau, Philippe Marchand, Jean-Philippe Antignac, Bruno Le Bizec, Determination of toxaphene specific congeners in fish liver oil and feedingstuff using gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry, *Journal of Chromatography B*, 865, 1–2, 2008, pp121-126. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2008.02.018>

¹²

¹³ Terry F. Bidleman, Sylvia Cussion, Liisa M. Jantunen Interlaboratory study of toxaphene analysis in ambient air, *Atmospheric Environment*, 38, 2004, pp 3713–3722

Pour cette substance, il sera également nécessaire d'engager une réflexion sur le besoin de considérer cette mesure comme indiciaire et de ce fait d'y lier une méthode (incluant le mode d'étalonnage) d'application obligatoire comme cela est le cas pour les chloroalcane à chaînes courtes par exemple. Il conviendra avant cela de préciser l'objectif de la mesure, toxaphène « total » ou certains congénères de toxaphène, car les enjeux analytiques ne sont pas les mêmes.

Dans l'attente que des travaux méthodologiques soient conduits par le LCSQA, les laboratoires sont invités à :

- Se référer à la méthode EPA 8276 Toxaphène et congénères par chromatographie en phase gazeuse/ionisation chimique négative/spectrométrie de masse.
- Utiliser le matériau de référence étalon SRM 3067 permettant d'étalonner ou de vérifier l'exactitude des étalonnages des instruments de mesure et ainsi d'assurer la traçabilité au SI. Cependant, ce matériau de référence est actuellement indisponible. Dans l'attente de nouvelles disponibilités, les laboratoires sont invités à utiliser le matériau de référence à matrice SRM 1648a Urban Particulate Matter pour vérifier l'exactitude et notamment la justesse de leur méthode de mesure.
- La question de considérer ce paramètre comme un paramètre indiciaire c'est à dire dont la mesure est définie par la méthode devra également être posée.

5.2.3 Abamectine

L'abamectine (ISO) de numéro CAS 71751-41-2 est un mélange d'avermectine B1a de numéro CAS 65195-55-3 (min 80%) et d'avermectine B1b numéro CAS 65195-56-4 (max 20%). La figure ci-dessous présente un exemple de chromatogramme d'un composé étalon. Une analyse documentaire des étalons analytiques a mis en évidence que certaines références possédant un CAS 71751-41-2 présentaient en fait un pic unique d'avermectine B1a. Les laboratoires sont donc invités à vérifier la cohérence des informations disponibles dans les certificats, qui doit être en adéquation avec le besoin de mesure. En outre, selon les techniques d'analyse mises en œuvre, la séparation des deux formes sera plus ou moins partielle. De ce fait, les laboratoires sont renvoyés au paragraphe 5.1.6 pour l'expression de leurs résultats. En tout état de cause, ce sont bien les deux formes qui doivent être considérées pour restituer une mesure d'Abamectine.

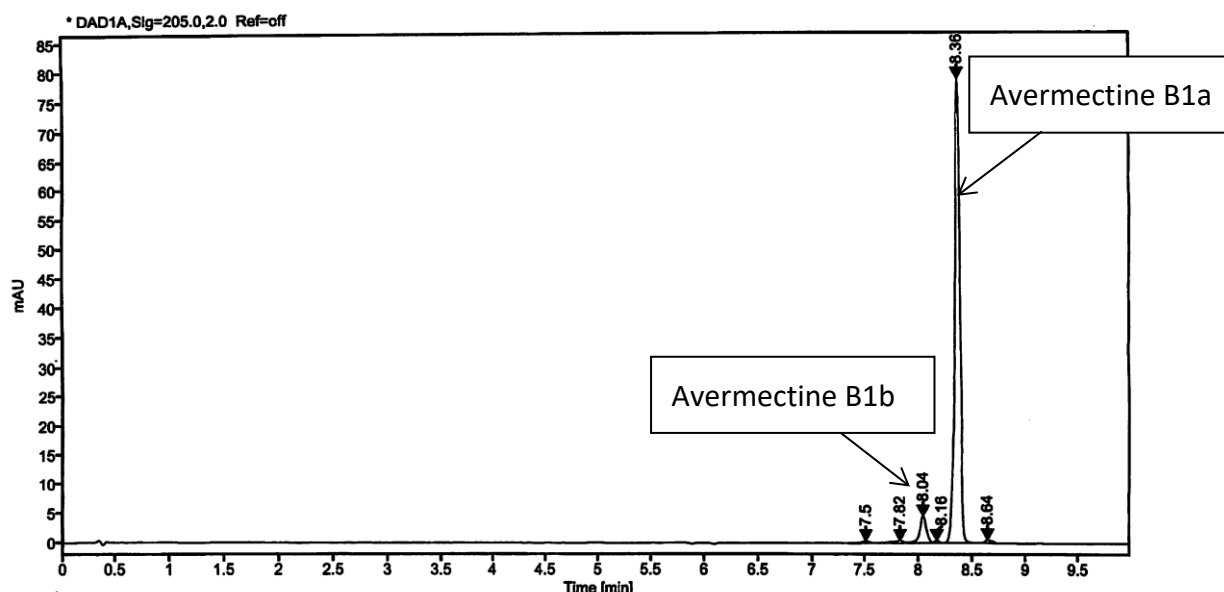


Figure 1 : Exemple d'un certificat d'analyse étalon analytique DRE-CA10001000

Enfin, il est à noter que dans de nombreuses études, l'isomère 8,9 -Z de l'abamectine, produit de photolyse de l'abamectine, est souvent également considéré. Au vu de l'instabilité notoire de l'abamectine (durée de $\frac{1}{2}$ vie dans l'air) la recherche de ce produit de dégradation devrait être considérée.

5.2.4 Dicofol

Le dicofol (ou 4,4'-dicofol) est un composé connu pour se dégrader facilement au cours des processus d'analyse notamment en GC, principalement en dichlorobenzophénone (DCBP) et en chloroforme. Le DCBP n'est pas un produit de dégradation spécifique du 4,4'-dicofol et sa détermination ne permet pas de garantir qu'il provient du 4,4'-dicofol. Le 4,4'-dicofol s'hydrolyse rapidement à pH élevé (demi-vie à pH = 10 de 30 min). Il se photolyse aux rayonnements UV et d'autant plus dans les solvants apolaires de type hexane. De plus, le dicofol se dégrade dans certains solvants (ex : acétone, acétonitrile). Dans l'acétonitrile, l'ajout d'acide permet de le stabiliser. Des précautions sont donc à prendre quant à la nature du solvant utilisé pour la préparation des solutions d'étalonnage. A titre d'exemple, du cyclohexane peut être utilisé pour la solution mère et de l'acétate d'éthyle pour les dilutions dans de la verrerie ambrée. L'acétone est à proscrire pour des stockages prolongés (conservation dans un extrait ou étalon) mais peut être utilisé pour un usage ponctuel (ex : étape d'extraction).

Il est surtout thermolabile et se dégrade tout au long de la chaîne analytique (principalement dans le port d'injection) en CG/SM. L'analyse en CLHP/SM comme alternative ne peut pas être utilisée, car les performances en termes de sensibilité sont généralement insuffisantes pour une surveillance dans l'environnement. L'utilisation de l'injection en large volume avec une programmation en température de l'injecteur, d'une colonne courte et de conditions thermiques douces (four, ligne de transfert, source et l'ajout « d'Analyte Protectant ») permettent de détecter le composé sous sa forme non dégradée en CG/SM. Pour s'assurer que la dégradation du Dicofol est maîtrisée, il convient de suivre également le dichlorobenzophénone (DCBP) pendant les analyses ^[14].

5.2.5 Folpel

Le folpel (ou folpet) est analytiquement parmi les pesticides les plus difficiles à maîtriser. Son analyse n'est pas possible par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en raison d'un manque intrinsèque de sensibilité, incompatible avec les besoins de surveillance. Le recours à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est ainsi la seule alternative bien que la molécule montre une très grande instabilité lors des étapes d'injection en GC. En outre la molécule est également connue pour être instable dans certains solvants, notamment acétonitrile, et dans certaines conditions de pH. Le principal produit de dégradation du folpel est le phthalimide. Ce dernier n'étant pas un produit de transformation spécifique du folpel, il ne peut être utilisé comme alternative pour la quantification indirecte du folpel. Il est cependant recommandé de l'inclure dans les méthodes d'analyse car c'est un bon traceur de maîtrise des phénomènes de dégradation du folpel.

Des alternatives peuvent permettre de maîtriser et corriger les phénomènes de dégradation au cours des différentes étapes du processus de mesure : dilution isotopique, acidification des extraits organiques, ajouts d'« analytes protectants » avant injection en GC, utilisation de matériels passivés, étalonnage en matrice et ainsi garantir une quantification fiable de la molécule. Ces approches peuvent être communes à celles mises en œuvre pour le dicofol [5.2.4] et devraient être évaluées conjointement.

5.2.6 Chlordane

La nomenclature des différentes formes de chlordane a fait l'objet d'une certaine confusion. On distinguera :

- Le chlordane technique de numéro CAS 12789-03-6 qui est un mélange d'au moins 11 composants principaux et d'au moins 30 composants mineurs qui ont été utilisés pour préparer des formulations de pesticides spécifiques.
- Le chlordane de numéro CAS 57-74-9 qui correspond quant à lui à un mélange d'isomères de la substance chimique de formule brute $C_{10}H_6Cl_8$ de la famille des organochlorés.

¹⁴ https://www.aquaref.fr/system/files/MA-70_0.pdf

- Le cis-chlordane, numéro CAS 5103-71-9 et le trans-chlordane, numéro CAS 5103-74-2 qui sont les deux principaux isomères présents dans les mélanges de chlordane. La structure représentée par le trans-chlordane a parfois été appelée à tort par le nom gamma-chlordane et un numéro CAS distinct, 5566-34-7, a été attribué à cette désignation. Il est à noter que les pourcentages exacts de cis-chlordane et de trans-chlordane dans les mélanges techniques ne sont pas complètement définis et ne sont pas cohérents d'un lot à l'autre. De plus, des changements peuvent survenir lorsque le matériel technique est utilisé pour préparer des formulations de pesticides spécifiques.

Ainsi, les deux recommandations suivantes peuvent être formulées :

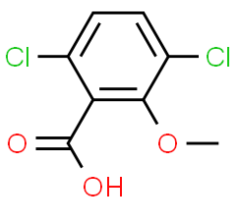
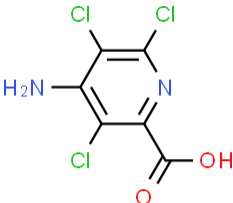
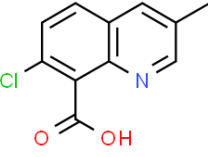
- A l'attention des prescripteurs (Ministères, Anses) et LCSQA, il est nécessaire de préciser et clarifier les formes à surveiller comme cela est fait notamment dans le cadre de la surveillance des milieux aquatiques.
- A l'attention des laboratoires, il faut préciser dans leurs réponses aux appels d'offres et dans leurs rapports d'analyse ce qui est réellement mesuré (concentration totale de l'ensemble des stéréo-isomères/énantiomères ou concentration spécifique) pour que la bancarisation des données soit correcte.

5.2.7 Cas des composés polaires : dicamba, piclorame, quinmérac

Le dicamba, le piclorame et le quinmérac sont parmi les composés polaires qui font partie de la liste des 93 composés. Ces composés sont analysables par chromatographie liquide en phase inverse ; plusieurs publications et notes d'application ont démontré des performances analytiques satisfaisantes pour ces molécules. Malgré la facilité d'analyse, les laboratoires rencontrent des difficultés analytiques qui sont principalement dues aux faibles rendements d'extraction de ces molécules sur les supports de prélèvements d'air réalisés classiquement par PFE (pressurised fluid extraction) avec du dichlorométhane.

Ces faibles rendements sont liés à la forme chimique de ces molécules qui peuvent se retrouver sous forme de sel ou d'acide dans l'environnement (cf. 5.1.3). Ces composés présentent un caractère polaire et une grande affinité au milieu aqueux, d'où la nécessité de choisir un solvant d'extraction plus adapté que le dichlorométhane.

Tableau 2 : Principales caractéristiques du dicamba, piclorame, quinmérac

	Dicamba	Piclorame	Quinmérac
CAS	1918-00-9	1918-02-1	90717-03-6
Masse molaire (g/mol)	221	241	221
Formule	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	C ₆ H ₃ Cl ₃ N ₂ O ₂	C ₁₁ H ₈ ClNO ₂
Structure			

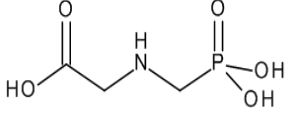
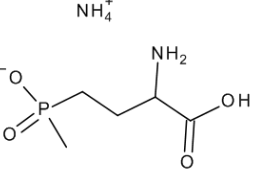
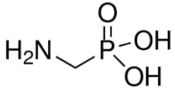
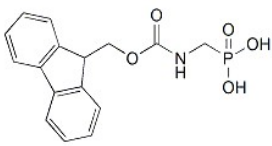
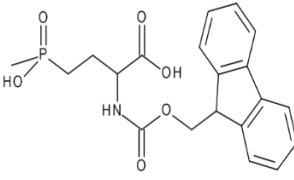
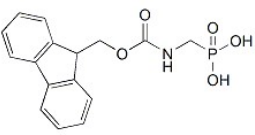
Le rapport de l’Ineris N° DRC-19-180895-06109A traite cette problématique en mettant en place des extractions avec de l’eau acidifié, ce qui favorise la mise en solution de ces composés polaires. Des rendements supérieurs à 80% ont été rapportés pour l’ensemble des composés.

5.2.8 Glyphosate et métabolites

Certains composés très polaires comme le glyphosate et ses produits de dégradation le glufosinate et l’Acide aminométhylphosphonique (AMPA), nécessitent également une extraction des échantillons dans un milieu polaire (aqueux). Cette étape n’est à ce jour pas suffisante pour doser ces composés au niveau de sensibilité requis, et une étape de dérivation avant l’analyse est nécessaire pour atteindre des limites de quantification satisfaisantes.

Le glyphosate est classiquement analysé par chromatographie liquide en phase inverse, couplée à un détecteur UV ou un fluorimètre. Avant l’analyse, une réaction de dérivation au 9-fluorenylmethylchloroformate (FMOC-Cl) est mise en œuvre (méthode OSHA pv 2067). La réaction de dérivation rend le glyphosate à la fois détectable par les techniques spectroscopiques, et analysables par chromatographie liquide en phase inverse. Des problèmes d’interférences analytiques avec la détection fluorimétrique ont cependant été remontés par les laboratoires d’analyses. Ces problèmes peuvent être résolus en passant par une détection par spectrométrie de masse comme décrit par la méthode Aquaref publiée par l’Ineris (Aquaref MA-01, rapport Ineris N° DRC-19- 174282-06108A).

Tableau 3 : Principales caractéristiques du glyphosate et ses métabolites

	Glyphosate	Glufosinate	AMPA
Masse molaire (g/mol)	169	198	111
Structure			
Masse molaire du dérivé-FMOC (g/mol)	391	403	333
Structure du dérivé-FMOC			

L'utilisation d'une colonne HILIC (hydrophilic Interaction Chromatography) peut permettre d'éviter cette réaction de dérivation (EURL-SRM (QuPpe-Method), 2017). Cette approche exige l'utilisation d'une voie analytique spécifique pour l'analyse de ces composés par rapport aux autres composés peu ou pas polaires analysés en phase inverse. Malgré le grand nombre de colonnes HILIC testées au laboratoire, la méthode par dérivation reste de loin la plus sensible et répond le mieux aux exigences de la surveillance environnementale.

Toutefois, la nouvelle génération de spectromètres de masses permet d'atteindre des niveaux de sensibilité très bas (gains d'un facteur >100), ce qui laisse la porte ouverte dans un avenir très proche à l'analyse de cette famille de substances sur ce type de colonnes sans dérivation préalable.

5.2.9 Dithiocarbamates

Trois dithiocarbamates (DTC) font partie de la liste de composés à surveiller : métirame, manèbe et mancozèbe.

Les DTC ont des propriétés physico-chimiques très spécifiques. Ils se démarquent notamment par leur caractère polaire et leur faible solubilité dans les solvants organiques. De ce fait, le développement de méthodes d'analyses spécifiques et performantes est un défi analytique.

Les méthodes d'analyse existantes permettent généralement de n'obtenir qu'une valeur estimée de la concentration totale de ces substances sans différenciation. Les méthodes de dosage disponibles dans la littérature ne sont pas spécifiques. La méthode EPA 630.1 décrit l'analyse de ces composés en passant par une réaction de dégradation et dosage en équivalent CS₂. La concentration totale en DTC dans l'échantillon est exprimée sous forme de concentration en CS₂ ou en concentration équivalente à un autre composé de cette famille pris comme référence, classiquement le zirame. Cette méthode est globale pour tous les composés organiques soufrés et peut entraîner une forte surestimation de la teneur en dithiocarbamates.

La famille des DTC regroupe une vingtaine de substances, qui peuvent être réparties en différentes sous-familles en fonction de leurs structures chimiques. Quatre de ces sous-familles correspondent à des complexes organométalliques :

- les éthylènebis(dithiocarbamates) (EBD).
- propylènebis(dithiocarbamates) (PBD),
- méthyldithiocarbamates (MD),
- diméthyl dithiocarbamates (DMD).

Comme cela peut être observé dans la figure ci-dessous, tous les composés d'une même sous-famille ne diffèrent que par leurs ions métalliques.

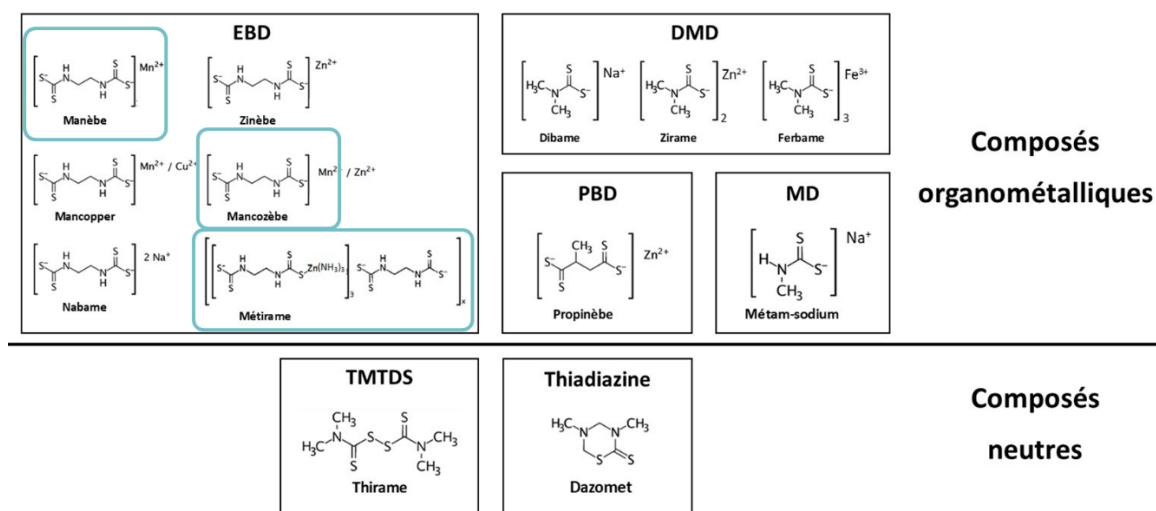


Figure 2 : Principales substances de la classe des dithiocarbamates

Les publications scientifiques récentes proposent plusieurs solutions pour une analyse plus spécifique des DTC. La mise en solution requiert, dans tous les cas, l'ajout d'un agent de complexation et d'un agent antioxydant. La première possibilité est d'analyser directement ces solutions, tandis que la seconde possibilité comprend une étape intermédiaire de méthylation avant analyse qui dans tous les cas se fait par chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem. Bien que ces deux méthodologies ne permettent pas de quantifier individuellement les substances actives sous leurs formes complexées, ces méthodes sont prometteuses pour l'obtention de concentrations en DTC par sous-familles.

Le métirame, le manèbe et le mancozèbe appartiennent tous les trois à la famille des éthylènebis(dithiocarbamates) (EBD). Ils ne peuvent pas être analysés en tant que tel individuellement, ils peuvent néanmoins être analysés globalement sous la forme d'EBD, ce qui est beaucoup plus spécifique qu'avec la méthode globale en équivalent CS₂.

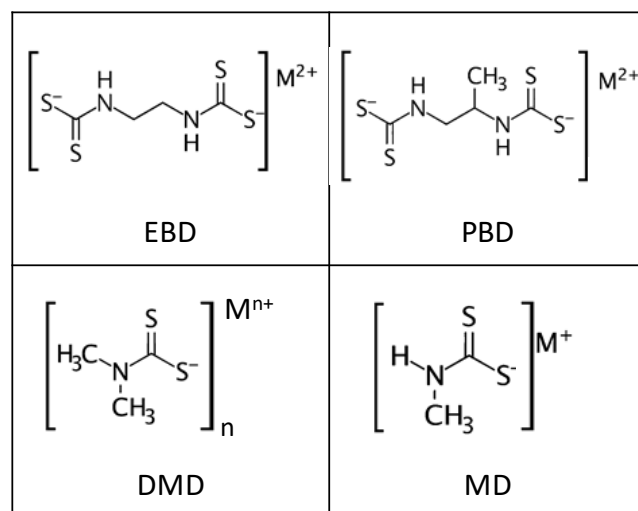


Figure 3 : Principales substances de la famille des éthylènebis(dithiocarbamates) (EBD)

Des publications dans le domaine de l'agroalimentaire décrivent l'analyse de ces composés par extraction dans une solution contenant de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et de la L-cystéine, utilisés respectivement comme agent de chélation pour forcer la dissolution des DTC en milieu aqueux et comme agent anti-oxydant.

La dé-complexation et la mise en solution de ces composés ne sont pas la seule difficulté. Le groupement organique très polaire requiert l'utilisation d'une colonne HILIC très spécifique, difficile à stabiliser et à régénérer et même très difficile à s'approvisionner.

L'Ineris travaille actuellement avec l'ANSES sur le développement et la validation d'une méthode d'analyses pour la famille des éthylènebis(dithiocarbamates), s'appuyant sur une étape de méthylation préalable permettant l'analyse de ces substances sur une colonne C18.

Le prélèvement des DTC de l'air ambiant est peu renseigné. Leur faible volatilité suggère une bonne efficacité d'un piégeage sur filtres, en fibres de quartz par exemple. La forte instabilité des DTC dans l'environnement et notamment dans l'air suggère l'apparition de produits de dégradation, dont la toxicité peut être plus problématique que celle des substances introduites initialement. Le temps de demi-vie de ces substances dans l'air établi selon des modèles empiriques est très court : il est estimé à 0,6 h pour le mancozèbe et à 1,1h pour le métirame. L'analyse des produits de dégradation (et notamment l'éthylènthiourée ETU, dont le temps de demi-vie dans l'air est estimé à 8-9 jours) paraît par conséquent nécessaire pour une évaluation complète de l'exposition aux DTC et des risques encourus.

Tableau 4 : Principales caractéristiques du EBD et métabolite

Substance active	Dégradation dans l'eau DT ₅₀ hydrolyse (jours)	Dégradation dans l'eau DT ₅₀ photolyse (jours)	Dégradation dans les sols DT ₅₀ aérobie (jours)	Dégradation dans l'air DT ₅₀ (heures)
Métirame	0,7	0,3	0,5 - 19	1,1
Mancozèbe	1,3	stable	0,1	0,6
Manèbe	9	stable	0,1 - 7	nd
(ETU)	stable	1 – 4	1 – 7	8 – 9

6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La diversité des substances actives surveillées par les AASQA notamment en termes de propriétés physicochimiques permet d'ores et déjà de conclure que des méthodes spécifiques devront être développées pour disposer de données de surveillance dont la qualité sera compatible avec ces objectifs.

Les études réalisées confirment le besoin :

- 1) d'harmonisation et de validation des méthodes disponibles à ce jour,
- 2) de développement analytique pour des substances orphelines,
 - développement des protocoles d'extraction d'échantillon et d'analyse, adapté à la nature des composés.
 - détermination de leurs efficacités de piégeage,
 - vérification de leur stabilité sur le support et dans l'extrait,
- 3) de mise en place d'un cadre réglementaire plus précis,

et ce afin d'obtenir, à terme, la qualité des données bancarisées et leur exploitabilité.

Sur la base des analyses critiques réalisées et présentées dans cette note et le tableau de synthèse associé (annexe 1), une première priorisation des travaux métrologiques à réaliser a été menée conjointement entre le LNE et l'Ineris.

Aussi, il a été convenu que sur la période 2019-2020, le LNE initierait des travaux méthodologiques sur une liste restreinte de substances :

- Le dicofol et son produit de dégradation DCBP,
- Le folpel et son produit de dégradation phthalimide,
- Le chlorothalonil,
- Le cymoxanil.

En parallèle, sur la période 2019-2020, l'Ineris effectue des travaux sur les substances polaires (dicamba, picloram, quinmerac, glyphosate, AMPA, glufosinate) et poursuit les travaux sur la détermination des efficacités de piégeage pour certaines de ces substances. Dans un autre contexte l'Ineris travaille également sur le développement de méthode d'analyse des dithiocarbamates et du produit de dégradation l'éthylène thio-urée, dans le domaine de l'air ambiant et l'air intérieur.

De plus, des travaux se poursuivent notamment en évaluant l'impact des stratégies optimisées sur l'ensemble des substances actives (SA) analysables avec les mêmes filières analytiques afin de rationaliser le nombre de filières analytiques nécessaires à la surveillance des pesticides réglementés ou en voie de le devenir.

Il conviendra également d'engager des travaux sur d'autres substances posant de grandes difficultés analytiques aux laboratoires effectuant les analyses de pesticides dans l'air ambiant, sur la base d'une priorisation de l'intérêt qu'elles présentent pour les tutelles et prescripteurs.

ANNEXE

Tableau synthétique des données analytiques

Substances actives (SA)						log P	Pression de vapeur (kPa - 20 °C)	Constante de Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Produit de dégradation (compartiment)	Méthodes analytiques	Limites de détection (analytiques ²)	Colonne chromatographique (LC)	Standard analytique et étalon interne	Commentaires, spécificité, stabilité, interférents, incertitudes (...)	Efficacité de piégeage
Nom de la SA	N° CAS	Identification IUPAC/ Synonymes	Formule	Masse molaire (g/mol)	Famille										
2,4 D	1928-43-4 (forme pulvérisée)	2,4-dichlorophenoxy)acetic acid	C ₆ H ₄ Cl ₂ O ₃	221,04	Phénoxyacides	-0,82	9,0 . 10-09	4.0 . 10-06	2,4-dichlorophénol, 2,4-dichloro-1-metoxybenzene, 4-chlorophenol(sols) 1,2,4-benzenetriol (photolyse eau)	GC/MS Thèse Raappel, 2012 LC-MS/MS Note d'application WATERS (Determination of Acidic Herbicides in water using LC/MS ⁹)	5 pg/capteur n.d.	Acquity UPLC I-Class (Waters) 150 x 2,1 mm i.d., 1,8 µm	Supelco, Sigma-aldrich, CIL, LGC Standards, 2,4-D 13C6 (CIL)	En contradiction avec le fichier de l'ANSES-Aquaref	fait
2,4 DB	18625-12-2 (forme pulvérisée)	4-(2,4-dichlorophenoxy)butyric acid	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₃	249,09	Phénoxyacides	1,22	9,0 . 10-10	4.6 . 10-06	2,4 D et 2,4 dichlorophenol (sol)	LC-MS/MS Note d'application WATERS (Determination of Acidic Herbicides in water using LC/MS ⁹)	n.d.	Acquity UPLC I-Class (Waters) 150 x 2,1 mm i.d., 1,8 µm	Supelco, Sigma-aldrich, CIL, LGC Standards	LC/MS	fait
Abamectine	71751-41-2	Avermectin B1	C ₄₈ H ₇₂ O ₁₄ (avermectin B1a) + C ₄₇ H ₇₀ O ₁₄ (avermectin B1b)	873,09	Avermectines	/	/	/	/	LC-MS/MS Fiche RESTEK CRM0913	n.d.	Ultra AQUEOUS C18, 100 x 2,1 mm i.d., 3 ou 5 µm	PESTANAL, Sigma-aldrich, CIL, LGC Standards		fait
Acetochlore (plusieurs possible)	cas 34256-82-1	2-chloro-N-ethoxymethyl-6'-ethylacet-o-toluide 2-chloro-N-(ethoxymethyl)-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)acetamide	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269,77	chloroacetamides	4,14	2,2 . 10-8	2.1 . 10-03	t-sulfonic acid, t-oxanilic acid, t-sulfinylacetic acid (sols)	GC-MS Thèse Raappel, 2012 GC-MS/MS C. Schimmer et al., 2010 LC-MS/MS Thèse CRUZ, 2015 Fiche AQUAREF MA-69	10 pg/capteur 18 pg/m3 2,6/ injection (5 µl) 20 ng/L (LQ, eau)	Kinetex 100 x 2,8 x mm, 1,7 µm C 18en phase inverse BECH 18 (Waters) 150x2,1 mm i.d., 1,7 µm	PESTANAL, Sigma-aldrich, CIL, LGC Standards, Acetochlore D11 (CIL, LGC Standards)	GC/MS ou LC/MS	fait
Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement															
Aldrine	309-00-2	(1R,4S,4aS,5S,8R,8aR)-1,2,3,4,10,10-hexachloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4:5,8-dimethanonaphthalene/Hexachlorodiméthanonaphtalène; hexachloro-1,2,3,4,10,10-hexahydro-1,4,4a,5,8,8a-exodiméthano-1,4,5,8-naphtalène; HHDN, Aldrex, octalen, Seedrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364,9	organochlorés	6,5	8,6 . 10-6	1.72 . 1001	dieldrin (sols)	GC/MS M. Desert et al., 2018 Thèse A. KOUZAYHA, 2011	2,5 ng/PUF 2 ng/L (eau)		Supelco, CIL, LGC Standards, Aldrin 13C12 (LGC Standards)	GC/MS	fait
alpha-cypermethrine	67375-30-8	racemate comprising (R)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (1S)-cis-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate and (S)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (1R)-cis-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	416,3	Pyréthrinoides	5,5	2,3.10-10	5,3 . 10-02	(2,2-dichlorovinyl)-3,3-dimethylcyclopropane, acide m-phenoxybenzoïque (sol et eau)	GC-MS C.Reappel et al., 2016 B.Meyer et al., 2013	2,5 ng /PUF		PESTANAL, Sigma-aldrich, CIL, LGC Standards	GC/MS	fait
Amitrole (Aminotriazole)	61-82-5	1H-1,2,4-triazol-3-amine	C ₂ H ₄ N ₄	84,08	Triazole	-0,97	3,3 . 10-8	1.76 . 10-08	1,2,4 triazole (sols)	LC-UV Méthode OSHA	0,51 ng/injection (30 µl injectés)	Chromasil C18	Supelco, CIL, LGC Standards, Amitrole 1-15N (CIL), 1-15N 5-13C (CIL), Amitrole-13C2,15N2 (CIL, LGC Standards)		à faire
Bifenthrine	82657-04-3	2-methyl-3-phenylbenzyl (1R)-cis-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	422,88	Pyréthroides	6,6	1,78 . 10-8	7.74 X 10-05	(1R,3R)-3-((2Z)-2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylic acid (sols)	GC-MS J. Climent et al. (2019) M. Desert et al., 2018 GC-MS/MS Thèse CRUZ, 2015	2,5 ng/PUF 2,5 ng/PUF 0,3 pg injecté		Pestanal, CIL, Bifenthrine D5, Bifenthrine D6 (CIL, LGC Standards)	GC/MS	fait
Boscalid	188425-85-6	2-chloro-N-(4'-chlorobiphenyl-2-yl)nicotinamide	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	343,2	Carboxamides	2,96	7,2.10-10	5,18.10 ⁻⁵		GC-MS M.Lévy et al., 2018 A.Angioni et al., 2011 LC-MS/MS Y.Wu et al., 2015 J.Oliva et al., 2018	nd < 10 ng.mL ⁻¹ 0,8 ng.mL ⁻¹ 3,0 ng.mL ⁻¹	Acquity BEH C18 (Waters) Poroshell 120 EC-C18 (Agilent)	PESTANAL, Sigma-aldrich, CIL, LGC Standards, Boscalid D4 (TRC Canada)	GC/MS ou LC/MS	fait

Bromadiolone	28772-56-7	3-[(1R,3R,5R,3SR)-3-(4'-bromobiphenyl-4-yl)-3-hydroxy-1-phenylpropyl]-4-hydroxycoumarin	C30H23BrO4	527,4	Coumarin	4,07	2,13 . 10-11	8,99 . 10-07	3-[(1R,3R,5R,3SR)-3-(4'-bromobiphenyl-4-yl)-3-oxo-1-phenylpropyl]-4-hydroxy-2H-chromen-2-one, (1R,3R,5R)-5-(4'-bromobiphenyl-4-yl)-1,3-diphenylpentan-3-ol et (1R,3R,5R,3SR)-1-(4'-bromobiphenyl-4-yl)-3,5-diphenylpentane-1,5-diol (sols)	LC-MS/MS H. Van et al., 2012 GC-MS/MS V. Doubkova et al., 2017	0,1 ng/mL (solution) 0,38 µg/kg (foie) et 0,26 µg/L (plasma)	Xbridge C18 (Waters) 50 x 2,1 mm i.d., 5 µm	Supelco, Sigma Aldrich, CIL, LGC Standards, Bromadiolone-d5 (phenyl-d5) (CIL)	GC/MS ou LC/MS	fait
Bromoxynil	1689-84-5	3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile	C7H3Br2NO	276,9	Hydroxybenzonitrile	0,27	1,1 . 10-7	8,7 . 10-07	3,5-di-bromo-4-hydroxybenzoic acid et 3,5-di-bromo-4-hydroxybenzamide (sols)	GC/MS Thèse Raeppe, 2012 GC-ECD R.V. Crouch et al., 1974	5 pg/capteur 0,05mg/kg (sols)		Supelco, Sigma-aldrich, CIL, Bromoxynil D2 (CIL), bromoxynil - ring-13C6 (LGC Standards)	GC/MS	à faire
Bromoxynil-octanoate	1689-99-2	2,6-dibromo-4-cyanophenyl octanoate	C15H17Br2NO2	403,1	Hydroxybenzonitrile	6,2	2,4 . 10-8	0,19	bromoxynil, 3,5-di-bromo-4-hydroxybenzamide et 3,5-di-bromo-4-hydroxybenzoic acid (sols) 3,5-di-bromo-4-hydroxybenzamide This metabolite may cause environmental pollution, click here for further information Soil 0.324 Major fraction, Relevant 3,5-di-bromo-4-hydroxybenzoic acid Soil	GC-ECD R.V. Crouch et al., 1974	0,05mg/kg (sols)		Supelco, Sigma-aldrich, CIL		fait
Butraline	33629-47-9	(RS)-N-sec-butyl-4-tert-butyl-2,6-dinitroaniline	C14H21N3O4	295,33	Toluidines/Dinitroaniline	4,93	7,7 . 10-7	7,38 . 10-01	4-tert-butyl-2-6,dinitroaniline (sols)	LC-MS/MS H. Liu et al., 2004	n.d.	Supleco LC-18, 250 x 4, 6 mm i.d., 5 µm	Supelco, Sigma-aldrich, CIL, LGC Standards	LC/MS	fait
Carbetamide	16118-49-3	(R)-1-(ethylcarbamoyl)ethyl carbanilate	C12H16N2O3	236,27	Carbamates	1,8	3,0-10-10	1,9.10 ⁻⁸	(RS)-2-phenylcarbamoyl-propionic acid (eau et sol)	LC-MS/MS M.Lévy et al., 2018 Thèse CRUZ, 2015	2,7 ng.mL ⁻¹ * 0,34 pg injecté (5 µL injecté)	Nucleodur C18 Pyramid (Macherey-Nagel) Kinetex 100 x 2,8 mm, 1,7 µm C18 en phase inverse	PESTANAL, Sigma-aldrich, LGC Standards Carbetamide d ₅ (100 µg/mL dans l'acétone), LGC (Dr. Ehrenstorfer), Carbetamide D5 (phenyl D5) (LGC Standards)	LC/MS	fait
Chlordane (cis,trans)	57-74-9	1,2,4,5,6,7,8,8-octachloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methanoindene	C10H6Cl8	409,78	Organochlorés	2,78	1,3 . 10-3	3,9 . 10-6	oxychlordane (sols)	GC-ECD Occupational Safety & Health Administration	7,6 pg/injection (1,3 µL)		Supelco, Sigma-aldrich, CIL, LGC Standards		fait
Chlordécone	143-50-0	perchloropentacyclodecan-5-one / Képone déchlorocétone	C10Cl10O	490,64	Organochlorés	4,5	3,5 . 10-11	2,53 . 10-03	/	GC-MS/MS Fiche AQUAREF MA-21 LC-MS/MS M. saint-Hilaire et al. (2018)	10 ng/L (eau) 1,36 (µg/kg, foie frais)	Aqua C18 precolumn (4 x 2 mm i.d., 3 µm) avec Aqua C18 column (150 x 2 mm i.d., 3 µm)	PESTANAL, Sigma-aldrich, CIL, Chlordécone 8C13 (CIL), Chlordécone-13C10 (LGC Standards)	GC/MS	fait
Chlormequat chlorure	999-81-5	2-chloroethyltrimethylammonium chloride / (2-Chloroethyl)trimethylammonium chloride, Chlormequat chloride, Chlorocholine chloride, Choline dichloride	C5H13Cl2N	158,07	Ammonium quaternaire	-3,47	1,0 . 10-09	3,16 . 10-10	/	LC-MS/MS Dosage du paraquat, du diquat, du chorméquat et du mépiquat dans les eaux par extraction SPE et analyse en LC-MS/MS (AQUAREF 2009), O. Diago, O. Aguerre-Chariol	5,2 g/L	Alltima (Phenomenex), C18, 150 x 3 mm i.d., 3 µm	Supelco, Sigma-aldrich, CIL, Chlormequat chloride D4 (CIL, LGC Standards)	LC/MS	à faire
Chlorothalonil	1897-45-6	tetrachloroisophthalonitrile / 2,4,5,6-tetrachloro-1,3-benzenedicarbonitrile	C8Cl4N2	265,91	Chloronitrile	2,94	7,6 . 10-8	2,50 . 10-02	4-hydroxy-2,5,6-trichloroisophthalonitrile, 2-amido-3,5,6-trichloro-4-cyanobenzenesulphonic acid, 3-carbamyl-2,4,5-trichlorobenzoic acid, 4-amido-2,5-dichloro-6-cyano benzene-1,3-disulfonic acid	GC/MS Thèse Raeppe, 2012 V.H. Estellano, 2015 C. Coscolla et al., 2010	5 pg/capteur 0,27 ng/m3		Supelco, Sigma-aldrich, CIL, LGC Standards	GC/MS	fait
Chlorpropharm	101-21-3	isopropyl 3-chlorocarbamate / 1-methylethyl (3-chlorophenyl)carbamate, isopropyl N-(3-chlorophenyl)carbamate	C10H12ClNO2	213,66	Carbamates	3,76	24 . 10-6	4,7 . 10-2	3-chloroaniline (sols)	GC-MS J. Climent et al. (2019) M. Desert et al., 2018	50 ng/PUF 50 ng/PUF		Supelco, Sigma-aldrich, CIL, LGC Standards, Chlorpropharm-(isopropyl-d7) (Supelco, Sigma Aldrich), Chlorpropharm 13C6 (TRC Canada)	GC/MS	fait
Chlorpyrifos-ethyl	2921-88-2	O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate / Phosphorothioic acid Chlorpyrifos-ethyl	C9H11Cl3NO3PS	350,59	Organophosphorés	4,7	1,43 . 10-6	0,478	3,5,6-trichloro-2-pyridinol, 2,3,5-trichloro-6-methoxy pyridine (sols) O-ethyl-O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl)phosphorothioic acid (eau)	GC-MS E.Borras et al., 2011 V.H. Estellano, 2015 GC-PPD Occupational Safety & Health Administration	110 ng.mL ⁻¹ 0,99 ng/injection (1,3 µL)		Supelco, Sigma-aldrich, CIL, Chlorpyrifos D10 (diethyl D10) (CIL, LGC Standards)	GC/MS	fait

chlorpyrifos methyl	5598-13-0	O,O-dimethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate / Phosphorothioic acid, O,O-dimethyl O-[3,5,6-trichloropyridin-2-yl] phosphorothioate	C7H7Cl3NO3PS	322,53	Organophosphorés	4,0	1,9.10 ⁻⁶	2,4.10 ⁻¹	3,5,6-trichloro-2-pyrimidol (eau, sol, air), Desmethyl-Chlorpyrifos-méthyl (eau)	GC-MS E.Borras et al., 2011 T.Watanabe, 1998 V.H. Estellano, 2015 LC-MS/MS C.Hetherton et al., 2004	100 ng.mL ⁻¹ nd	HyPURITY C18 (ThermoFisher)	PESTANAL, Sigma-aldrich Chlorpyrifos-méthyl d ₄ , LGC (Dr. Ehrenstorfer)	GC/MS ou LC/MS	fait
Clomazone	81777-89-1	2-(2-chlorobenzyl)-4,4-dimethyl-1,2-oxazolidin-3-one / 2-[(2-chlorophenyl)méthyl]-4,4-diméthyl-3-isoxazolidinone,	C12H14ClNO2	239,7	Isoxazolidine	2,6	2,7 . 10 ⁻⁵	5,9. 10 ⁻⁰³	N-[(2-chlorobenzyl)]-2-méthylpropanamide (eau), (N-[(2-chlorobenzyl)]-3-hydroxy-2,2-diméthylpropanamide) (sols)	GC-MS/MS C. Schimmer et al., 2010	18 pg/m3		Supelco, Sigma-aldrich, CIL, Chlorpyrifos D10 (diethyl D10) (CIL)	GC/MS	fait
Cymoxanil	57966-95-7	1-[(EZ)-2-cyano-2-methoxyminoacetyl]-3-ethylurea / (2E)-2-cyano-N-(ethylcarbamoyl)-2-(methoxymino)acetamide, 2-cyano-N-(ethylamino)carbonyl-2-(methoxymino)acetamide	C7H10N4O3	198,18	Divers (organiques) / Cyanoacetamide oxime	0,6	1,5.10 ⁻⁷	3,8.10 ⁻⁵	1-ethyl 5,6-di-2,4(1H-3H)pyridenedione, 2-cyano-2-methoxyminoacetic acid, W3595) This metabolite may cause environmental pollution, click here for further information Soil 0.101 Major fraction, Relevant 3-ethyl-4-(methoxyamino)-2,5-dioxoimidazolidine-4-carboxamide, 3-ethyl-4-(methoxyamino)-2,5-dioxoimidazolidine-4-carbonitrile (sols)	LC-MS/MS C.Coscilla et al., 2017 A.Shabeer et al., 2015	2,5 ng.mL ⁻¹ 0,7 ng.mL ⁻¹	Gemini 3 µm NX-C18 100 Å (Phenomenex) PrincetonSPHER-60 C18 (Princeton chr.)	PESTANAL, Sigma-aldrich Cymoxanil d ₃ , Sigma-aldrich		fait
Cypermethrine	52315-07-8 (66841-24-5 : D-trans-beta-Cypermethrin) (67375-30-8 : alpha-Cypermethrin) (86753-92-6 : Cypermethrin, High Effect)	(RS)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate, cyano[3-phenoxyphenyl]methyl 3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate	C22H19Cl2NO3	416,3	Pyréthrinoides	5,6	6,78 .10 ⁻⁹	0,3	3-phenoxybenzoic acid, Relevant 3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylic acid (sols)	GC-ECD R.Barro et al., 2006 Occupational Safety & Health Administration GC-MS R. Barro et al., 2006 B.Meyer et al., 2013 K.Trunnelle et al., 2013	0,46 ng.mL ⁻¹ 0.032 ng per injection (split injection) 8,9 ng.mL ⁻¹ nd		PESTANAL, Sigma-aldrich Cypermethrin-(phenoxy-d ₃) (Sigma-aldrich), trans-CypermethrinD6(diméthylD6) (LGC Standards), Cypermethrin-phenoxy-13C6 (TRC Canada)	GC/MS	fait
Zeta cyperméthrine	97955-44-7 (Mélange de 8 isomères) 52315-07-8 plusieurs CAS possibles... existe aussi le bêta et thêta...	mélange de (S)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate / mélange de stéréoisomères (S)-cyano[3-phenoxyphenyl]methyl (1R*,3R*)-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-diméthylcyclopropane-1-carboxylate and (S)-cyano[3-phenoxyphenyl]methyl (1R*,3S*)-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-diméthylcyclopropane-1-carboxylate	C22H19Cl2NO3	416,3	Pyréthrinoides	6,6	2,53 .10 ⁻¹⁰	2,31 .10 ⁻³	3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylic acid, 3-phenoxybenzoic acid (sols)	cf cypermethrin & alpha-cypermethrin			CIL, LGC Standards		à faire
Cyproconazole	94361-06-5	(2RS,3RS;2RS,3SR)-2-(4-chlorophenyl)-3-cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol / mélange de deux énantiomères rac-(2R,3R)-2-(4-chlorophenyl)-3-cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol et rac-(2R,3S)-2-(4-chlorophenyl)-3-cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol	C15H18ClN3O	291,8	Triazoles	3,1	2,6 .10 ⁻⁸	5. 10 ⁻⁰⁵	1,2,4-triazole, 1H-1,2,4-triazol-1-ylacetic acid (sols)	GC-MS/MS C. Schimmer et al., 2010 LC-MS/MS Fiche RESTEK CRM0913	35 pg/m3 n.d.	Ultra AQUEOUS C18, 100 x 2,1 mm i.d., 3 ou 5 µm	PESTANAL, Sigma-aldrich, CIL, Cyproconazol-(methyl-d3) (Sigma Aldrich)	GC/MS ou LC/MS	fait
Cyprodinil	121552-61-2	4-cyclopropyl-6-méthyl-N-phenylpyrimidin-2-amine	C14H15N3	225,3	Phénylaminopyrimidine	4,0	4,7.10 ⁻⁷	≈ 7,0.10 ⁻³	4-cyclopropyl-6-méthyl-pyrimidine-2-ylamine, 3-(4-cyclopropyl-6-méthylpyrimidin-2-ylamino)phenol (sols)	GC-MS C. Coscilla et al., 2017 C.Reappel et al., 2016 C.Schummer et al., 2012 LC-MS/MS C.Coscilla et al., 2009 Note d'application Thermo Fisher A.López et al., 2017	2,5 ng.mL ⁻¹ 0,005 ng 25 ng par échantillon nd 1,3 ng.mL ⁻¹	Luna C18 (2) (Phenomenex) Accucore aQ C18 (ThermoFisher) Hypersil Gold aQ C18 (ThermoFisher)	PESTANAL, Sigma-aldrich, LGC Standards Cyprodinil-(phenyl- ¹³ C ₄) & Cyprodinil-(phenyl-d ₃), Sigma-aldrich	GC/MS ou LC/MS	fait

Deltamethrine	52918-63-5	(S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate / (S)-cyano(3-phenoxyphenyl)methyl (1R,3R)-3-(2,2-dibromoethenyl)-2,2-dimethylcyclopropane-1-carboxylate	C22H19Br2NO3	505,2	Pyréthrinolides	4,6	1,2.10 ⁻¹¹	3,1.10 ⁻²	acide decaméthrinique (sol), acide 1,3-phénoxy benzoïque (eau)	LC-MS B.Meyer et al., 2013 GC-ECD R.Barro et al., 2006 GC-MS R. Barro et al., 2006 K.Trunnelle et al., 2013	0,30 ng.mL ⁻¹ 9,1 ng.mL ⁻¹ nd		PESTANAL, Sigma-aldrich <i>Deltamethrine</i> -(phenoxy-d ₃), <i>Sigma-aldrich</i>	GC/MS ou LC/MS	fait
Dicamba	1918-00-9	Nom IUPAC : 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid	CBH6Cl2O3	221,04	Acide benzoïque	-1,8	1,7.10 ⁻⁶	1,0.10 ⁻⁴	DSCA (eau et sol)	LC-MS (rapport INERIS, LCSQA)	4 pg/m3 5 pg/m3 6 µg/kg (food) 50 ng/support	Aqua C18 column (Phenomenex) Zorbax NH2 column (Agilent)	Pur : Sigma-aldrich, LGC Standard, CIL Cluzeau En solution : MeOH, ACN (LGC Standard, CIL Cluzeau) Et* : dicamba-d3 (Sigma-aldrich, LGC Standard, CIL Cluzeau), dicamba-phenyl 13C6 (Sigma-aldrich, LGC Standard, CIL Cluzeau), dicamba d4 (LGC Standard, CIL Cluzeau)	RP - LC/MS extraction milieu acide	à faire
Diclorane	99-30-9	2,6-dichloro-4-nitroaniline	C6H4Cl2N2O2	207,01	Chlorophényles	2,8	2,6.10 ⁻⁷	8.44. 10 ⁻⁰³	2,6-dichlorobenzoic acid, 2,6-DCBA, 4-amino-3,5-dichloracetanilide, 2,6-dichloro-4-nitrophenol, 3,5-dichloro-4-hydroxyacetanilide, 3,5-dichloro-4-aminoacetanilide, 2,6-dichloro-1,4-phenylenediamine (eaux/sédiments), 2,6-dichloro-1,4-phenylenediamine (sols)	GC-ECD Méthode EPA TO-10A	n.d.		Supelco, Sigma Aldrich, CIL, LGC Standards, 2,6-Dichloro-4-nitroaniline-13C6 (<i>Dicloran-13C6</i>) (TRC Canada)		fait
Dicofol	115-32-2	2,2,2-trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol / 4-chloro- α -(4-chlorophenyl)- α -(trichloromethyl)benzenemethanol	C14H9Cl5O	370,49	Organochlorés	4,3	vapour pressure at 20°C (mPa) 0,25	2.45 X 10 ⁻⁰²	Major degradates of dicofol with a higher persistence than dicofol include DCBP (dichlorobenzophenone), FW-152 (2,2-dichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol), DCBH (dichlorobenzhydrol), OH-DCBP (3-hydroxy-dichlorobenzophenone) and DCBA (dichlorobenzoic acid).	GC-MS J. Climent et al. (2019) M. Desert et al., 2018	50 ng/PUF 50 ng/PUF	SGE-PPXS, 30m x 0,25 mm i.d., 0,25 µm GC ZB-semivolatiles (Phenomenex*) ou équivalent Longueur : 20 m Diamètre interne : 0,18 mm Épaisseur de film : 0,18 µm	attention mélange isomères Pestanal sigma aldrich/ <i>Dicofol</i> 08 100 µg/ml in Cyclohexane chez LGC / <i>Dicofol</i> -13C12 chez TRC	the o,p'-substituted isomer is chiral and may have enantiomer-specific activity but, the stereospecific activity of o,p'-dicofol has not been reported. POP candidate; OSPAR pfa/oc; Chemical subject to PIC regulations. Le dicofol (ou 4,4'-dicofol) est un composé connu pour se dégrader facilement, principalement en dichlorobenzophénone (DCBP) et en chloroforme. Le DCBP n'est pas un produit de dégradation spécifique du 4,4'-dicofol et sa détermination ne permet pas de garantir qu'il provient du 4,4'-dicofol. Le 4,4'-dicofol s'hydrolyse	fait
Dieldrine	60-57-1	(1R,4S,4a5,5R,6R,7S,8S,8aR)-1,2,3,4,10,10-hexachloro-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-6,7-epoxy-1,4,5,8-dimethanonaphthalene	C12H8Cl6O	380,91	Organochlorés	3,7	2,4.10 ⁻⁸ (20°C)	6,50. 10 ⁻⁰²		GC-MS J. Climent et al., 2019 M. Desert et al., 2018 Thèse A. KOUZAYHA, 2011	2,5 ng/PUF 2,5 ng/PUF 20ng/L (eau)		Disponible en solution dans l'acétonitrile, hexane, cyclohexane iso-octane, acétone et méthanol, et en composé pur (mais pas sous forme de sel) <i>Dieldrin</i> -C13 chez LGC	A chiral molecule Steré	fait
Difenoconazole	119446-68-3	3-chloro-4-((2R,4R,5R,5R,6R,7S,8S,8aR)-1,2,3,4,10,10-hexachloro-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-6,7-epoxy-1,4,5,8-dimethanonaphthalene)-1,3-dioxolan-2-yl]phenyl 4-chlorophenyl ether / 1-(2-(2-chloro-4-(4-chlorophenoxy)phenyl)-4-methyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazole	C19H17Cl2N3O3	402,26	Azoles / Triazoles	4,4	3,3.10 ⁻¹¹	9,0.10 ⁻⁷	1-(2-(2-chloro-4-(4-chloro-phenoxy)-phenyl)-2-1H-(1,2,4)triazol-yl)-ethanol, 1,2,4-triazole (sols)	LC-MS/MS C.Coscilla et al., 2017 H. Hamsan et al., 2017	2,5 ng.mL ⁻¹ 0,1-1 ng/teinture	Gemini 3 µ NX-C18 100 Å (Phenomenex) Eclipse Plus C18, 50x2,1 i.d., 1,8 µm	PESTANAL, Sigma-aldrich <i>Difenoconazole</i> -(4-chlorophenoxy-d ₃) (<i>Sigma-aldrich</i>), <i>Difenoconazole</i> D6 (1,1,2,3,3,3- <i>propyl</i> -D6) (LGC Standards)		fait
Diffufenicanil	83164-33-4	2',4'-difluoro-2-(α,α,α -trifluoro-m-tolylxy)nicotinamide / N-(2,4-difluorophenyl)-2-[3-(trifluoromethyl)phenoxy]-3-pyridinecarboxamide, diffufenicanil	C19H11F5N2O2	394,29	Carboxamide	4,2	4,25. 10 ⁻⁹ (20°C)	1,18. 10 ⁻²	2-(3-(trifluoromethylphenoxy)nicotinamid ⁺ , 2-(3-(trifluoromethylphenoxy)nicotinacide (sols)	GC-MS/MS C. Schimmer et al., 2010 LC-MS/MS C.Coscilla et al., 2017 Thèse CRUZ, 2015	18 pg/m3 0,7 pg injecté (5 µL injecté)	Kinetex 100 x 2,8 x mm, 1,7 µm C18en phase inverse	Supelco, Sigma Aldrich, Diffufenican, <i>d3Diffufenican</i> -d3 (3-trifluoro-methylphenoxy-2,4,6-d3 (CIL)	GC/MS ou LC/MS	fait
Dimethenamide	87674-68-8	(RS)-2-chloro-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide / 2-chloro-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide	C ₁₇ H ₁₉ ClNO ₂ S	275,8	chloroacétamide	2,2	3,7.10 ⁻⁷	8,6. 10 ⁻³	2-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-((1S)-2-methoxy-1-methyl-ethyl(amino)-2-oxo-acetic acid, 2-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-((1S)-2-methoxy-1-methyl-ethyl(amino)-2-oxo-ethanesulfonic (sols)	LC-MS/MS Fiche AQUAREF MA-69	20 ng/L (lIQ, eau)	BECH 18 (Waters) 150x2,1 mm i.d., 1,7 µm	Supelco,CIL, <i>Dimethenamid</i> -d3 (<i>Sigma Aldrich</i>), <i>Dimethenamid</i> -D3(4-methyl-D3) (CIL)	LC/MS	fait
Dimethenamide-p	163515-14-8	(S)-2-chloro-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide / 2-chloro-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-((1S)-2-methoxy-1-methylethyl)acetamide	C ₁₇ H ₁₉ ClNO ₂ S	275,8	chloroacétamide	1,89	2,51. 10 ⁻⁶	4,8. 10 ⁻⁴	2-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-((1S)-2-methoxy-1-methyl-ethyl(amino)-2-oxo-acetic acid, 2-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-((1S)-2-methoxy-1-methyl-ethyl(amino)-2-oxo-ethanesulfonic, 2-(2-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-((1S)-2-methoxy-1-methyl-ethyl(amino)-2-oxo-ethylsulfonil)acetic acid	GC-MS/MS C. Schimmer et al., 2010 LC-MS/MS Fiche AQUAREF MA-69	18 pg/m3 20 ng/L (lIQ, eau)	BECH 18 (Waters) 150x2,1 mm i.d., 1,7 µm	Pestanal, CIL, LGC Standards	GC/MS ou LC/MS	fait
Dimethoate	60-51-5	2-dimethoxyphosphinothioylthio-N-methylacetamide / O,O-dimethyl S-(2-(methylamino)-2-oxoethyl) phosphorodithioate	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229,26	Organo-phosphorés	0,75	2,47. 10 ⁻⁷	1,42. 10 ⁻⁶	O-desmethyl dimethoate, O,O-dimethylthiophosphoric acid (eaux, sols) omethoate (sols)	GC-MS/MS C. Schimmer et al., 2010 GC-FPD Occupational Safety & Health Administration LC-MS/MS Fiche RESTEK CRM0913	56 pg/m3 0,078 ng /injection (1 µL) n.d.	Ultra AQUEOUS C18, 100 x 2,1 mm i.d., 3 ou 5 µm	Supelco, CIL, <i>Dimethoate</i> D6, <i>Dimethoate</i> D6 (O,O dimethyl D6) (CIL), <i>Dimethoate</i> -13C3 (TRC Canada)	GC/MS	fait

Diuron	330-54-1	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-diméthylurée	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233,10	Phenyl amide	2,87	1,15 . 10 ⁻⁹	2,0 . 10 ⁻⁶	1-(3,4-dichlorophenyl)-3-méthylurée, 3,4-dichlorophenyl urea, 3,4-dichloroaniline(sols)	LC-UV Occupational Safety & Health Administration LC-MS/MS Thèse CRUZ, 2015	1,81 ng/ injection(15µl) 0,2 pg/injection (5 µl)	(8-cm x 6.2-mm i.d.) Golden Series Zorbax ODS (3 micron) column Kinetex 100 x 2,8 mmm, 1,7 µM C18 en phase inverse	Supelco, Sigma Aldrich, Diuron-d6 (Supelco), Diuron D6 (dimethyl D6) (CIL, LGC Standards), [13C6]-Diuron (AlsaChim)	LC/MS	Quantité Vendu par 10mg Délai : 24 / 48 heures	fait
Endrine	72-20-8	1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-exo-1,4-exo-5,8-dimethanonaphthalene / (1aR,2R,2aR,3R,6S,6aS,7S,7aS)-rel-3,4,5,6,9,9-hexachloro-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octahydro-2,7,3,6-dimethanonaphth[2,3-b]oxirene	C ₁₂ H ₆ Cl ₆ O	380,91	Organochlorés	3,2	2 . 10 ⁻¹²	1,48 . 10 ⁻¹	/	GC-ECD A. Scheyer et al., 2005	n.d.		Supelco, CIL, LGC Standards, Endrin-13C12 (LGC Standards)			fait
Epoxiconazole	106325-08-0 (ancien N° CAS) 133855-98-8 OU 135319-73-2	(2RS,3SR)-1-[3-(2-chlorophenyl)-2,3-epoxy-2-(4-fluorophenyl)propyl]-1H-1,2,4-triazole	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	329,76	triazole	3,3	1 . 10 ⁻⁸	4,71 . 10 ⁻⁴	1,2,4-triazole (sols)	GC-MS/MS C. Schimmer et al., 2010	11 pg/m3		Supelco,CIL, LGC Standards, Epoxiconazole D4 (CIL)			fait
Ethion (ou diéthion)	563-12-2	O,O,O',O'-tetraethyl S,S'-methylene bis(phosphorodithioate) / (Dethoxyphosphinothioylthio)methylthio]-diethoxy-thioxophosphorane	C ₈ H ₁₈ O ₄ P ₂ S ₄	384,48	Organo-phosphorés	5,07	2 . 10 ⁻⁷	3,85 . 10 ⁻²		GC-ECD NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), fifth edition – Method 5600	0,02 ng on colum (0,04 µg/sample, 0,0004 mg/m3)		Supelco,CIL, LGS Standards, Ethion D20 (CIL, LGC Standards)			fait
Ethoprophos	13194-48-4	O-ethyl S,S-dipropyl phosphorodithioate	C ₈ H ₁₈ O ₂ PS ₂	242,34	Organo-phosphorés	2,99	78 . 10 ⁻⁶	1,35.10 ⁻²		GC-MS J. Climent et al., 2019 M. Desert et al., 2018 C. Coscolla et al., 2010 GC-ECD NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), fifth edition – Method 5600	2,5 ng/PUF 2,5 ng/PUF 0,05 ng/m3 0,02 ng on colum (0,04 µg/sample, 0,0004 mg/m3)		Supelco, CIL, LGC Standards, Ethoprophos D5 (ethyl D5) (LGC Standards)	GC/MS		fait
Etofenprox	80844-07-1	2-(4-ethoxyphenyl)-2-methylpropyl 3-phenoxybenzyl ether	C ₂₃ H ₂₆ O ₃	376,49	Pyréthrinoides	6,9	8,1.10 ⁻¹⁰	1,4.10 ⁻³	4'-OH - 4'hydroxyetofenprox (eau et sol)	LC-MS A.Sannino et al., 2004 GC-MS T.Watanabe, 1998	nd nd		PESTANAL, Sigma-aldrich, LGC Standards Etofenprox, ethoxy-d ₅ (Sigma-aldrich), Etofenprox D5 (ethyl D5) (CIL, LGC Standards)	GC/MS ou LC/MS		fait
Fenarimole	60168-88-9	(RS)-2,4'-dichloro-a-(pyrimidin-5-yl)benzhydryl alcohol	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	331,19	Pyrimidine	3,69	6,5 . 10 ⁻⁸	7 . 10 ⁻⁴	2-chloro-2-(5-pyrimidyl)-4-chloro-benzophenone (eau - photolyse)	LC-MS/MS Fiche RESTEK CRM0913	n.d.	Ultra AQUEOUS C18, 100 x 2,1 mm i.d., 3 ou 5 µm	Supelco, CIL, LGC Standards	LC/MS		fait
Fenpropidine	67306-00-7	1-[(RS)-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylpropyl]piperidine / 1-(3-(4-(1,1-diméthylethyl)phenyl)-2-methylpropyl)piperidine	C ₁₉ H ₃₁ N	273,46	Pipéridine	2,6	17 . 10 ⁻⁶	10,7	2-methyl-2-(4-(2-méthyl-3-piperidin-1-yl-propyl)-phenyl)-propionic acid (Sols)	GC - MS C. Coscolla et al., 2010 GC-MS/MS C. Schimmer et al., 2010	0,05 pg/m3 18 pg/m3		Supelco, CIL, LGC Standards, Fenpropidin D10 (piperidine D10) (CIL, LGC Standards)	GC/MS		fait
Fipronil	120068-37-3 existe le sulfone 120068-36-	5-amino-1-(2,6-dichloro-α,α-trifluoro-p-tolyl)-4-trifluoromethylsulfinylpyrazole-3-carbonitrile / 5-amino-1-(2,6-dichloro-4-(trifluorométhyl)phenyl)-4-(((trifluorométhyl)sulfinyl)-1H-pyrazole-3-carbonitrile	C12H4Cl2F6N4OS	437,15	Phénylpyrazole	3,75	2 . 10 ⁻⁹	2,31 . 10 ⁻⁴	1-(2,6-dichloro-4-trifluorométhylphenyl)-3-amino-5-amino-4-trifluorométhylsulfonylpyrazole (eau), fipronil amide, fipronil sulfone, fipronil sulfide (sols)	GC-MS J. Climent et al. (2019) GC-MS/MS Thèse CRUZ, 2015 LC-MS/MS H. Hamsan et al, 2017	2,5 ng/PUF 0,3 pg injecté 0,1 - 1 ng/éch	Eclipse Plus C18, 50x2,1 mm i.d. , 1,8 µm	Supelco, Sigma Aldrich, CIL, LGC Standards, Fipronil 13C4,15N2 (LGC Standards)	GC/MS ou LC/MS		fait
Fluazinam	79622-59-6	3-chloro-N-(3-chloro-5-trifluorométhyl-2-pyridyl)-α,α-trifluoro-2,6-dinitro-p-toluidine / 3-chloro-N-(3-chloro-2,6-dinitro-4-(trifluorométhyl)phenyl)-5-(trifluorométhyl)-2-pyridinamine	C ₁₃ H ₆ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₄	465,14	Phénylpyridinamine	4,03	7,5 . 10 ⁻⁶	25,9	6-(4-carboxy-3-chloro-2,6-dinitroanilino)-5-chloronicotinic acid, 5-chloro-6-[3-chloro-2, 6-dinitro-4-trifluorométhylanilino] nicotinic acid (eau), 5-[(3-chloro-5-(trifluorométhyl)-2-pyridyl)amino]-alpha, alpha, alpha-trifluoro-4,6-dinitro-o-cresol (sols)	GC-MS C. Coscolla et al., 2010 LC-MS/MS Fiche RESTEK CRM0913	0,05 ng/m3 n.d.	Ultra AQUEOUS C18, 100 x 2,1 mm i.d., 3 ou 5 µm	Supelco, CIL, LGC Standards			fait

Flumetraline	62924-70-3	N-(2-chloro-6-fluorobenzyl)-N-ethyl- α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-p-toluidine / 2-chloro-N-[2,6-dinitro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-N-ethyl-6-fluorobenzenemethanamine	C ₁₆ H ₁₂ ClF ₆ N ₃ O ₄	421,73	Non classifiée	5,53	7,2, 10 ⁻⁷	30,38	2-[2-chloro-6-fluorophenyl]-4-nitro-6-(trifluoromethyl)-3a,4-dihydro-1H-benzimidazole, 2-chloro-4-fluoro-3-[4-nitro-6-(trifluoromethyl)-3a,4-dihydro-1H-benzimidazol-2-yl]phenol (eau photolyse), 2-chloro-6-fluorobenzoic acid (sols)	GC-MS/MS European union Reference Laboratory - Validation Report 238	0,005 mg/kg (céréales)		Supelco, CIL, LGC Standards		fait
Fuopyram	658066-35-4	N-[2-{3-chloro-5-(trifluoromethyl)-2-pyridyl}ethyl]- α,α,α -trifluoro-ortho-toluamide	C ₁₆ H ₁₁ ClF ₃ N ₂ O	396,76	Benzamides	3,3	1,2.10 ⁻⁹	3,0.10 ⁻⁵	N-[2-{3-chloro-5-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl}-2-hydroxyethyl]-2-(trifluoromethyl)benzamide (sols)	LC-MS/MS Y.Wu et al., 2015	0,2 ng.mL ⁻¹	Acquity BEH C18 (Waters)	PESTANAL, Sigma-aldrich Fuopyram-(benzamide ring d ₄), Sigma-aldrich		fait
Folpet	133-07-3	Nom IUPAC : N-[(trichlorométhyl)thio]phthalimide Synonyme: Folpet	C ₁₀ H ₄ Cl ₃ NO ₂ S	218,48	Divers (organiques) / Dicarboximides	3,1	2,1.10 ⁻⁸	8,0.10 ⁻³	Phthalimide, phthalimic acid & phthalic acid (sol et eau), benzamide & 2-cyanobenzoic acid (eau)	Pesticides suivi par, ATMO-Picardie(voir, rapport d'étude de suivi de 2012) GC-MS C.Coscilla et al., 2017 C.Schummer et al., 2012 M.Désert et al., 2018 EURL-SRM method - Folpet and Captan GC/ECD ou MS-SIM: (2019): EPA TO-4A (1999) XP X43059 (2007)	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) 12,1 ng.mL ⁻¹ 100 ng par échantillon 0,5 ng/m ³ EPA TO-4A et TO-10A: 1 ng/m ³ (selon composé)		PESTANAL, Sigma-aldrich Folpet d ₄ , Sigma-aldrich and Dr. Ehrenstorfer	GC/MS utilisation d'étalon interne spécifique et/ou d'analyte protectant - Forte instabilité : favoriser les traitements à froid, les conditions acides pour la préparation et le stockage des échantillons. Utiliser impérativement un Ei marqué (Folpet-d4) pour correction. Injecter en Split et/ou utiliser la méthode "Analyte protectants"	fait
Glufosinate	Forme acide : 51276-47-2 Sel d'ammonium : 77182-82-2	Nom IUPAS : (2R)-2-amino-4-[hydroxy(méthyl)phosphinoyl]butyric acid	CSH ₁₂ NO ₄ P	181,13	Divers (organiques) / Amino-phosphonates	< 0,1	< 3,1.10 ⁻⁸	4,5.10 ⁻⁹	3-methylphosphono-propionic acid, 2-methylphosphono-acetic acid (eau et sol) ; 3-methylphosphinoacrylic acid, methylphosphinoformic acid, disodium-L-2-acetamido-4-methylphosphinato-butyrate (eau/sédiment)	LC/HRMS J. A. Padilla-Sánchez et al. (2012) LC/MS-MS Note application Waters (2018) Guo et al (2018) Bayer CropScience	Sanchez: 10 ng/ g (sol) Waters: 50 ng/g(épinard) Guo: 50 ng/mL (sang) 3 ng/g (sol et sédiment) - 0,02 ng/mL (eau) 50 ng/support	Hypersil Gold Phényl (Thermo) Torus-DEA (WATERS) SeQuant ZIC-pHILIC (Merck) SeQuant ZIC-HILIC (Merck)	Pur : Sigma-aldrich (glufosinate-ammonium) En solution : LGC Standards (eau) Ei : glufosinate-d ₃ HPC Standards, glufosinate-d ₃ hydrochloride Santa Cruz Biotechnology	RP LC/MS avec dérivation ou HILIC LC/MS sans dérivation Dérivation (trifluoroacetic anhydrid) Dérivation (FMOC), répétabilité 18 % Dérivation (FMOC) avant analyse HPLC-MS/MS méthode d'analyse HILIC ou par échange d'ions	à faire
Glyphosate	1071-83-6	Nom IUPAC : N-(phosphonométhyl)glycine	C ₃ H ₅ NO ₃ P	169,07	Divers (organiques) / Amino-phosphonates	-3,4	1,3.10 ⁻⁸	2,1.10 ⁻⁷	acide aminométhylphosphonique (AMPA) (sol et eau)	GC-MS A.Farenhorst et al., 2015 LC-Fluo M.Lefrancq et al., 2017 OSHA Method PV2067, 1989 (+ UV) M.Morshed et al., 2011 LC-MS C.Bento et al., 2016 Agilent, 2018 (ASMS) EURL-SRM (QuPPE-Method), 2017	0,03 ng.mL ⁻¹ 0,84 ng par échantillon 5 ng.mL ⁻¹ 50 ng/support	LC-Fluo (FMOC) nd Zorbax NH ₂ (Agilent) Hypersil APS-2 (NH ₂) (ThermoFisher) LC-MS Xbridge Shield RP-C18 (Waters) HILICpak VT50-2D (Shodex) Dionex IonPac AS-11 HC (ThermoFisher)	PESTANAL, Sigma-aldrich Glyphosate-2- ¹³ C ou 3- ¹³ C, Sigma aldrich	RP LC/MS avec dérivation ou HILIC LC/MS sans dérivation Dérivation (trifluoroacetic anhydrid) Dérivation (FMOC), répétabilité 18 % Dérivation (FMOC) avant analyse HPLC-MS/MS méthode d'analyse HILIC ou par échange d'ions	fait
Heptachlore	76-44-8	1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindene	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	373,32	Organochlorés/Insecticides	5,44	5,3.10 ⁻⁵	3,53.10 ⁻²	Heptachlor epoxide (endo et exo)	GC-MS/MS EPA 8270; MA-70(Aquarel-ENERIS) GC/ECD ou MS-SIM: EPA TO-4A (1999) GC/ECD: NF-EN-ISO6468 (Q. Eau 1997)	NF-EN-ISO6468 (Q. Eau-1997): 1 à 10 ng/L (eau) EPA TO-4A et TO-10A: 1 ng/m3 (selon composé) 10 ng/support		Heptachlor: LGC Standard, SIAL Ei*: Heptachlor (13C10): LGC Standard Heptachlor epoxide (endo et exo): SIAL, LGC Standard	Analyse en GC/MS	fait

iprodione	36734-19-7	3-[3,5-Dichlorophényl]-N-isopropyl-2,4-dioximidazolidine-1-carboxamide	C13H13Cl2N3O3	330,17	Dicarboximide/ Fongicide	3,0	5.10-4	7,00.10 ⁻⁶	Se métabolise dans : eau, eau de surface, eau souterraine, sédiment en un isomère = N-(3,5-dichlorophényl)3-isopropyl-2,4-dioximidazoline-1-carboxamide voir communément appelé RP-30328 (réf PPDB)	GC-MS/SIM: Gonzales-Rodriguez et al. (2008) O. Brian et al. (2002) LC/MS-MS: Coscolla et al. (2017)	Gonzales (2008): 2 ng/g (bette) O. Brian et al. (2002): 2-20 ng m-3, based on a 500 L air, 4h Coscolla et al. (2017) : 2,5 ng.ml-1 10 ng/support	Gemini-NX3u C18	LGC Standard: Produit pur et en solution; EI* en D7 et D5; métabolite** iprodione isomère 1* sous CAS 63637-89-8	analyse en GC/MS ou LC/MS	fait
lambda-cyhalothrine	91465-08-6	Nom IUPAC : cyclopropanecarboxylate de 3-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propényl)-2,2-diméthyl-cyano[3-phénoxyphényl]méthyle	C23H19ClF3N3O3	449,85	Pyréthrines	7,0	2,0.10 ⁻¹⁰	2,2.10 ⁻²	Lambda cyhalothric acid, 3-phenoxybenzoic acid (sol et eau)	Pesticides suivis par ATMO-Picardie(voir rapport d'étude de suivi de 2012) GC-ECD R.Barro et al., 2006 GC-MS C.Coscolla et al., 2017 R. Barro et al., 2006 C.Schummer et al., 2012 B.Meyer et al., 2013	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) 0,15 ng.mL ⁻¹ 2,5 ng.mL ⁻¹ 3,0 ng.mL ⁻¹ 50 ng par échantillon	PESTANAL, Sigma-aldrich λ-cyhalothrin-(phenoxy-d ₅), Sigma-aldrich	Analyse en GC MS	fait	
Lenacil	2164-08-1	3-cydohexyl-1,5,6,7-tetrahydrocyclopentapyrimidine-2,4(3H)-dione	C13H18N2O2	234,29	Uracil / Herbicide	1,69	1.7 .10-6	1,3.10-7		GC-MS/MS Schummer et al., 2012 Désert et al., 2018	50 ng/échantillon 31 pg/échantillon		Pur et en solution(LGC Standard) EI* = Lenacil-D4 (LGC Standard)	analyse en GC/MS	fait
Lindane	58-89-9	1α,2α,3β,4α,5α,6β-hexachlorocyclohexane	C6H6Cl6	290,82	Organochloré/insecticide, acaricide, substance vétérinaire.	3,50	4.4.10-6	1,483 .10-06	Photodégradation possible en pentachlorocyclohexènes et tétrachlorocyclohexènes	Pesticides suivis par ATMO-Picardie(voir rapport d'étude de suivi de 2012) GC/MS Méthode OSHA 5502 W.T.Foreman et al., 2000 GC/ECD ou MS-SIM: EPA TO-4A XP X43059 (2007) O. Brian et al. (2002) Coscolla et al. (2017) GC/ECD: NF-EN-ISO6468 (Q. Eau 1997)	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) NF-EN-ISO6468 (Q. Eau-1997): 1 à 10 ng/L (eau) EPA TO-4A et TO-10A: 1 ng/m3 (selon composé) O. Brian et al. (2002): 2-20 ng m-3, based on a 500 L air, 4h Coscolla et al. (2017) : 6 ng.ml-1 50 ng/support		Pur et en solution (LGC Standard) EI* = en D6 et 13C6 (LGC Standard)	analyse en GC/MS	fait
Linuron	330-55-2	3-[3,4-dichlorophényl]-1-méthoxy-1-méthylurea	C9H10Cl2N2O2	249,09	Urée/Herbicide	3,0	5,1.10-4	2.10-4	Rq : Dégradation bactériologique dans les sols	Pesticides suivis par ATMO-Picardie(voir rapport d'étude de suivi de 2012) LC-UV EPA TO-4A (1999) XP X43059 (2007) GC-MS W.T.Foreman et al., 2000	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) ~10 ng/support EPA TO-4A et TO-10A: 1 ng/m3 (selon composé)	EPA TO-4A et TO-10A; Zorbax-SIL ou Bondapak-C18 XP X43059: LC Abz	Pur et en solution (LGC Standard) EI* = en D6 (LGC Standard et SIAL)	analyse en LC/MS ou GC/MS	fait
Mancozebe	8018-01-7	Nom IUPAC : 1,2-ethanediyldicarbamodithioate de manganèse(2+) et de zinc (2:1:1)	C8H12MnN4S8Zn	541,07	Carbamates / Dithiocarbamates	2,0	1,3.10 ⁻⁸		Ethylène thiourée, Ethylène urée, Ethylènebis(isothiocyanate)sulfide (sol et eau) 50 ng/supports	LC-MS/MS B.Schmidt et al., 2013 T.Hayama et al., 2007 A.Kakitani et al., 2017	190 ng.mL ⁻¹ < 1 ng.mL ⁻¹	SeQuant ZIC pHILUC (Merck) Luna C18 (2) (Phenomenex) Acquity UPLC BEH C18 (Waters)	LGC Standard (Dr Ehrenstorfer) EBD-d ₆ , HPC Standards	soit extraction avec de l'EDTA et analyse en condition pH élevé, soit dérivation et analyse sur C18	à faire
Manèbe	12427-38-2	Nom IUPAC : [N-[2-[[dithiocarboxy]amino]éthyl]carbamodithioato(2-)-KS,KS']-manganèse	(C4H6MnN2S4)n	265,31	Carbamates / Dithiocarbamates	2,0	1,4.10-8		Ethylène thiourée, Ethylène urée, Ethylènebis(isothiocyanate)sulfide (sol et eau) 50 ng/supports	LC-UV Méthode OSHA 107 JAI-Alam et al., 2017 LC-MS/MS T.Hayama et al., 2007 S.Schmidt et al., 2013	0,26 ng.mL-1 (sous forme EBDTC) 130 ng.mL ⁻¹	PRP-X100 (échangeuse d'anions) (Hamilton) Nudeodur C18 (Macherey-Nagel) Luna C18 (2) (Phenomenex) SeQuant ZIC pHILUC (Merck)	PESTANAL, Sigma-aldrich & LGC	soit extraction avec de l'EDTA et analyse en condition pH élevé, soit dérivation et analyse sur C18	à faire
Métamitron	41394-05-2	4-amino-4,5-dihydro-3-méthyl-6-phényl-1,2,4-triazin-5-one	C10H10N4O	202,21	Triazinone/Herbicide	0,85	7,44.10-10	8,95.10-8	Métabolite photolysé eau (sol et animal): Desamino-metamitron	Pesticides suivis par ATMO-Picardie(voir rapport d'étude de suivi de 2012) IONSCAN-LS IM D. Gallart-Mateu et al. (2016) Fillatre 2012	0,15 ng ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) 5 ng/support	Synergy Hydro RP, phenomenex	Pur et en solution (LGC Standard, SIAL) Métabolite: LGC Standard Pas d'EI*	LC/MS (APCI), ESI IMS	fait

Métazachlore	67129-08-2	2-chloro-N-(pyrazol-1-ylmethyl)acet-2',6'-xylidide	C14H16ClN3O	277,75	Chloroacétamide/Herbicide	2,49	9,3.10 ⁻⁸	5,5.10 ⁻⁵	Métabolites (sol, sédiment, eau): métazachlor oxalic acid (OXA ou BH479-4 ou 479M04) métazachlor sulfonic acid (ESA ou BH479-8 ou 479 M08) 479M05 479M09 479M11 479M12	GC/MS-SIM: Coscolla et al. (2017)	Coscolla et al. (2017) : 2,5 ng/mL 10 ng/support		Pur et en solution (LGC Standard, CIL Cluzeau) Métabolite: LGC Standard, CIL Cluzeau EI* = Metazachlor-D6 (CIL Cluzeau)	analyse en GC/MS	fait
Metiram	9006-42-2	Nom IUPAC: Zinc ammoniate ethylenebis(dithiocarbamate)-poly(ethylenethiuram disulfide)	(C16H33N11S16Zn3)n	1088,7	Carbamates / Dithiocarbamates	2,3	1,0.10 ⁻⁸		Ethylene thiourée & Ethylènebis(isothiocyanate)sulfide (sol, eau, air), Carbimide (sol), hydantoïne (photolyse, eau) 50 ng/supports	LC-MS/MS B.Schmidt et al., 2013 T.Hayama et al., 2007	90 ng.mL ⁻¹	SeQuant ZIC pHUC (Merck) Luna C18 (2) (Phenomenex)	LGC Standard (Dr Ehrenstorfer) EBD-d ₆ HPC Standards	soit extraction avec de l'EDTA et analyse en condition pH élevé, soit dérivation et analyse sur C18	à faire
Métribuzine	21087-64-9	4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one	C8H14N4OS	214,29	Triazine/Herbicide	1,6	1,21.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁵	Métabolites (sol): Desamino-metribuzine Desamino-diketo-metribuzine Diketo-metribuzine	GC-MS Méthode EPA 523.3 W.T.Foreman et al., 2000 Environnement Canada (Y.Yao et al., 2008) Aulagnier et al 2008 GC-FPD Méthode OSHA P/2044, 1990 LC-MS/MS Restek (deux notes d'application)	0,036 µg/L (eau) 10 pg/m3 44 µg/m3 50 ng/ support	Raptor ARC-18 (Restek) Ultra aqueous C18 (Restek)	Pur et en solution: LGC Standard et CIL Cluzeau Métabolites: LGC Standard et CIL Cluzeau EI* = Metribuzin-(-S-methyl-D3): SIAL	analyse en GC	fait
Mirex	2385-85-5	dodecachloropentacyclopentane	C10Cl12	545,54	Organochloré/Insecticide	5,28	so	839,4	Chlordécone (CAS: 143-50-0)	GC-ECD ou MS: EPA TO-4A (1999) Environnement Canada (Y.Yao et al., 2008) Aulagnier et al 2008	EPA TO-4A et TO-10A: 1 ng/m3 (selon composé) 2,3 pg/m3 10 ng/ support		Pur et en solution: LGC standard, SIAL EI*: Mirex-13C8: LGC standard Chlordecone(Métabolite): LGC standard EI* métabolite: Chlordecone 13C8: LGC standard.	analyse GC	fait
Myclobutanil	88671-89-0	Nom IUPAC: (RS)-2-p-chlorophényl-2-(1H-1,2,4-triazole-1-ylméthyl)hexanenitrile	C15H17ClN4	288,78	Azoles / Triazoles	3,0	2,0.10 ⁻⁷	4,3.10 ⁻⁴		GC-MS M.Lévy et al., 2018 C.Reappel et al., 2016 C.Schummer et al., 2012 P.Kurt-Karatus et al., 2011 LC-MS/MS C.Coscolla et al., 2009	nd 0,1 ng 25 ng par échantillon 0,3 ng.mL ⁻¹ 1,5 ng.mL ⁻¹	Luna C18 (2) (Phenomenex)	PESTANAL, Sigma-aldrich Myclobutanil-(phenyl-d ₄)	analyse en GC/MS ou RP LC/MS	fait
Oryzalin	19044-88-3	Nom IUPAC: 4-(diisopropylamino)-3,5-dinitrobenzènesulfonamide ou 3,5-dinitro-N4,N4-diisopropylsulfanilamide1	C12H18N4O6S	346,4	Divers (organiques) / Dinitroanilines	3,8	1,1.10 ⁻¹³	3,4.10 ⁻⁸		GC-MS C.Coscolla et al., 2017 LC-UV X.Louchart et al., 2004 K.Dvorakova et al., 1997 LC-MS/MS S.West et al., 2004	0,05 ng/m3 80 ng.mL ⁻¹ 100 ng.mL ⁻¹ < 1 ng.mL ⁻¹ 10 ng/supports	Kromasil 100-C18 Adsorbosphere HS C18 (Alltech Associates) Zorbax SB-C8 (Agilent)	PESTANAL, Sigma-aldrich	analyse en GC/MS ou RP LC/MS	fait
Oxadiazon	19666-30-9	5-tert-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-one	C15H18Cl2N2O3	345,23	Oxadiazole/herbicide	4,8	1,01.10 ⁻⁶	3,57.10 ⁻⁷	Métabolite: (I) : oxadiazon-hydroxy (II) : oxadiazon-acide (III) : methoxy-oxadiazon	Pesticides suivi par ATMO-Picardie(voir rapport d'étude de suivi de 2012) GC-MS: Coscolla et al. (2017)	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) Coscolla et al. (2017) : 2,5 ng/mL 5 ng/supports		Pur et en solution: LGC Standard et CIL Cluzeau Métabolite (I) : LGC Standard et CIL Cluzeau Pas d'EI*	analyse GC	fait
Oxyfluorène	42874-03-3	2-chloro-alpha,alpha,alpha-trifluoro-p-tolyl 3-ethoxy-4-nitrophenyl ether	C15H11ClF3NO4	361,7	Diphényl-ether/herbicide	4,86	2,6.10 ⁻⁴	2,38.10 ⁻²		Pesticides suivi par ATMO-Picardie(voir rapport d'étude de suivi de 2012) GC/MS-SIM: Coscolla et al. (2017)	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) Coscolla et al. (2017) : 2,5 ng/mL 5 ng/supports		Pur et en solution: LGC Standard, SIAL Métabolite: EI* = oxyfluorène-ethoxy-d5 : SIAL	analyse GC	fait

Pendimethaline	40487-42-1	Nom IUPAC: 3,4-Diméthyl 2,6-dinitro-N-(3-pentanyl)aniline	C13H19N3O4	281,31	Divers (organiques) / Dinitroanilines	5,2	1,9.10 ⁻⁶	2,7		Pesticides suivi par: ATMO-Picardie(voir: rapport d'étude de suivi de 2012) GC-MS C.Coscolla et al., 2017 C.Reappel et al., 2016 T.Watanabe, 1998 C.Schummer et al., 2012 P.Kurt-Karatus et al., 2011 W.T.Foreman et al., 2000	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m ³ (500m3)		PESTANAL, Sigma-aldrich Pendimethaline d ₆ , LGC (Dr Ehrenstorfer)	Analyse en GC/MS .	fait
Pentachlorophénol	87-86-5 123333-54-0 :Pentachloropheno l sodium salt, hydrate (C6H2Cl5NaO2)	pentachlorophenol	C6Cl5OH	266,34	Organochloré/Insecticide/Herbicide/ Fongicide/Molluscicide/Conservateur du bois/Régulateur de croissance des plantes	3,32	1,6.10 ⁻²	4,3.10 ⁻¹	Pl: métabolite urinaire = Tétrachlorohydroquinone (Cas 87-87- 6)	HPLC-UV Méthode NIOSH 5512, 1994 Méthode OSHA 39, 1982 GC/ECD ou MS-SIM: EPA TO-4A (1999)	NIOSH 5512: 8 µg/support OSHA 39 : 7 µg/m3 EPA TO-4A et TO- 10A: 1 ng/m3 (selon composé) 50 ng/ support	Méthode NIOSH 5512: µ-Bondapak C18 Méthode OSHA 39: Zorbax-CN bonded	Pur : SIAL, LGC standard En solution: LGC Standard E1*:pentachlorophenol 13C6: CIL Cluzeau, LGC standard	Analyse GC/MS ou LC/MS	fait
Permethrine	Mélange Cis+Trans Permethrine : 52645-53-1 Isomère Cis- perméthrine: 61949-76-6 ou 54774-46-8 Isomère Trans- perméthrine:61949- 77-7 ou 52341-32-9	Isomère Cis: 3-phenoxybenzyl (1RS)-cis-3-(2,2-dichlorovinyl)- 2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate Isomère trans: 3-phenoxybenzyl (1RS,3SR)-3-(2,2- dichlorovinyl)-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate	C21H20Cl2O3	391,31	Pyréthrinaïde/Insecticide	6,5 (exp. Chemspider)	7.10 ⁻⁹	1,89.10 ⁻¹	3-Phenoxybenzoic acid (3-PBA) cis-DCCA Trans-DCCA GC-MS/MS Méthode interne (thèse M.E. Willemin 2014) AQUAREF MA75 W.T.Foreman et al., 2000 GC/ECD: Air: méthode interne MOA/G/072-A1 LC-UV EPA TO-4A (1999) CG/MS-SIM: XP X43059 (2007)	EPA TO-4A et TO- 10A: 1 ng/m3 (selon composé) 10 ng/support	EPA TO-4A et TO-10A : Zorbax-SIL ou Bondapak-C18	Pur et en solution: SIAL, LGC standard, CIL Cluzeau Métabolite: SIAL (natif et 13C) E1*: Cis-permethrin-phenoxy-d5; trans-permethrin-phenoxy-d5; Cis-permethrin-phenoxy-13C6; trans-permethrin-phenoxy-13C6 (LGC standard); Trans- permethrin-phenoxy-d5 (SIAL); Trans-permethrin-phenoxy-d6 (CIL Cluzeau) Mélange cis+trans-permethrin- phenoxy-d5 (CIL Cluzeau)	Analyse GC/MS	fait	
Phosmet	732-11-6	O,O-diméthyl 5-phthalimidométhyl phosphorodithioate	C11H12NO4PS2	317,33	Organophosphate/Insecticide/Acaricide/ Substance vétérinaire	2,96	6,5.10 ⁻⁸	1,36.10 ⁻³	photolyse: O,O-diméthylphosphoric acid 72 % 5j photolyse: Acide phthalique (88-99-3) 16 % 5j photolyse: Acide phthalimique (88-97- 1) 13 % 5j photolyse: acide phosphorique, 33 % 5j Hydrolyse et photolyse: Phthalimide Rq: Phosmet-oxon = métabolite foie.	LC/MS-MS (ESI-neg): Coscolla et al. (2017)	Coscolla et al. (2017) : 2,5 ng/mL 10 ng/composés	Coscolla et al. (2017): Gemini-NX3u C18 (Phenomenex)	Pur et solution (LGC standard, SIAL, CIL Cluzeau) E1*= phosmet-(diméthyl-D6) (LGC Standard, SIAL, CIL Cluzeau) Métabolites: VWR	Analyse LC/MS	fait
Piclorame	Sel de potassium : 2545-60-0 Forme acide : 1918- 02-1	4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid	C6H3Cl3N2O2	241,5	Acide picolinique / Herbicide	0,3	2. 10 ⁻⁹ (35 °C)	4,7.10 ⁻⁵	aminopyralid (3,6-dichloro- analogue of picloram), 5,6-dichloro analogue of picloram (eau)	HPLC-UV Méthode OSHA PV2049, 1990 Méthode EPA 644 HPLC-MS/MS Note d'application Agilent 5989-5246EN (2006) Notes d'application Waters 720004300en (2013) Note d'application Agilent GC-MS C.Raappel et al., 2016 (ATD-GC-MS) Environnement Canada (Y.Yao et al., 2008)	0,073 mg/m ³ (0,9 µg/mL) 50 ng/support 2,9 pg/m3	Colonne C18 Zorbax Extend-C18 Acquity UPLC BEH C18, Xterra MS C18 (Waters) Zorbax C-18 Eclipse Plus (Agilent)	Pur : Sigma-aldrich, LGC Standard	RP - LC/MS extraction milieu acide - Stabilité des échantillons (filtres) pendant 3 et 9 jours (OSHA) - Conservation des extraits pendant 30 jours dans l'eau acidifiée (H2SO4) (EPA, Agilent)	à faire
Piperonyl butoxyde	51-03-6	5-[2-(2-butoxyethoxy)ethoxyméthyl]-6-propyl-1,3- benzodioxole	C19H30O5	338,44	Aromatique cyclique/Substance vétérinaire remarque: ce n'est pas un pesticide mais un synergisant de pesticide (généralement des pyréthrinaïdes), il est ajouté au pesticide pour améliorer leur action; c'est un perturbateur endocrinien.	4,75	2.10 ⁻⁸	2,30.10 ⁻⁶	so	LC/UV: OSHA-PV2110, 1993. Million Bekele Woudneh et al 2006	10 ng/support	OSHA PV 2110: Supelco LC-DB-18	Pur et solution (LGC standard, CIL Cluzeau) E1*: piperonyl butoxyde D9 (CIL Cluzeau)	Analyse LC/MS	fait

Prochloraze	67747-09-5	N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl]imidazole-1-carboxamide	C15H16Cl3N3O2	376,7	Imidazole/fongicide	3 (pH7, 23°C)	1,5.10 ⁻⁷	1,64.10 ⁻³	Imidazole (sol) BTS40348 (sol) BTS44595 (sol) M590F040 (sol)	Pesticides suivi par ATMO-Picardie (voir rapport d'étude de suivi de 2012) méthode interne Ineris	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) 50 ng/ support		Pur et en solution Prochloraz-d7: LGC Standard Prochloraz-(ethylene-d4): SIAL Métabolites: Imidazole, BTS44595, BTS44596, BTS40348 dispo chez SIAL	analyse en LC/MS	fait
Propyzamide	23950-58-5	Nom IUPAC: 3,5-Dichloro-N-(2-méthyl-3-butyne-2-yl)benzamide	C12H11Cl2NO	256,13	Benzamides/Herbicide	3,0	2,7.10 ⁻⁸ (AGRITOX) 5,8.10 ⁻⁸ (PPDB)	7,6.10 ⁻⁴ (AGRITOX) 7,52.10 ⁻⁹ (PPDB)	2-(3,5-dichlorophenyl)-4,4-diméthyl-5-méthylène-oxazoline (sol et air), N-(1,1-diméthyl acétyl)-3,5-dichlorobenzamide (sol); acide bétal-(3,5-dichlorobenzamido)-bèta-méthyl butyrique (photolyse)	Pesticides suivi par ATMO-Picardie (voir rapport d'étude de suivi de 2012) GC-MS M.Lévy et al., 2018 C.Coscolla et al., 2010	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) 50 ng/ support nd 8,4 ng.mL ⁻¹		Pur et en solution: LGC Standard, CIL Cluzeau Métabolite: non dispo PESTANAL, Sigma-aldrich EI*: Propyzamide D3 (phenyl-2,4,6 D3): LGC Standard; Propyzamide-d3, HPC Standard	analyse en GC/MS	fait
Prosulfocarbe	52888-80-9	S-benzyl dipropyl(thiocarbamate) Synonyme: S-Benzyl dipropylthiocarbamate	C14H21NOS	251,39	Thiocarbamate/Herbicide	4,48 (pH7,5 30°C)	7,9.10 ⁻⁵	1,52.10 ⁻²	prosulfocarb sulfoxide (sol)	Pesticides suivi par ATMO-Picardie (voir rapport d'étude de suivi de 2012) GC/MS-SIM: Coscolla et al. (2017)	Coscolla et al. (2017) : 2,5 ng/mL 10 ng/ support		Pur: SIAL, LGC Standard, CIL Cluzeau Solution: LGC Standard, CIL Cluzeau	Analyse GC/MS	fait
Pyrimethanil	53112-28-0	Nom IUPAC: 4,6-diméthyl-N-phénylpyrimidin-2-amine	C12H13N3	199,25	Anilinoypyrimidines	3,0	1,1.10 ⁻⁶	3,6.10 ⁻³	2-amino-4,6-diméthyl-pyrimidine (sol)	Pesticides suivi par ATMO-Picardie (voir rapport d'étude de suivi de 2012) GC-MS C.Coscolla et al., 2017 LC-MS A.López et al., 2017	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) 50 ng/ support 2,5 ng.mL ⁻¹ 2,5 ng.mL ⁻¹	Hypersil Gold aQ C18 (ThermoFisher)	PESTANAL, Sigma-aldrich Pyrimethanil-(phenyl-d ₅), Sigma-aldrich	Analyse en GC/MS	fait
Pyrimicarbe	23103-98-2	2-diméthylamino-5,6-diméthylpyrimidin-4-yl diméthylcarbamate Synonyme: pirimicarb	C11H18N4O2	238,39	Carbamates/Insecticide	1,7 (pH7,1)	4,3.10 ⁻⁷	2,9.10 ⁻⁵	Métabolites possibles (sol): R34836 = desméthylpyrimicarb R34885 = desméthylformamidopirimicarb R31805 = 2-diméthylamino-5,6-diméthylpyrimidin-4-ol R34865 = 5,6-diméthyl-2-(méthylamino)pyrimidin-4-ol Métabolites photolyse: R34885, R31805, R34820; 1,1-diméthylguanidine	Pesticides suivi par ATMO-Picardie (voir rapport d'étude de suivi de 2012) GC/MS-SIM: Coscolla et al. (2017)	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) 50 ng/ support Coscolla et al. (2017) : 2,5 ng/mL		Métabolites R34836, R34885: SIAL, LGC Standard R34885: Santa Cruz Bio. EI*: Pirimicarb-d6: LGC Standard, CIL Cluzeau		fait
Quinmerac	90717-03-6	Nom IUPAS : 7-chloro-3-méthylquinoline-8-carboxylic acid	C11H8ClNO2	221,6	Quinoléine / Herbicides	4 (pH7, 21°C)	1,0.10 ⁻¹³	1,0.10 ⁻¹⁰	BH 518-2 (7-chloro-3,8-quinoline-8-dicarboxylic acid); BH 518-5 (3-hydroxyméthyl-7-chloroquinoline-8-carboxylic acid) (sol)	LC-MS A.Ramos et al., 2017 V.N.Despotovic et al., 2012 (+ LC-UV) Note d'application Waters	0,08 ng/mL 50 ng/support	Kinetex C18 (Phenomenex) Atlantis dC18 (Waters)	Pur : Sigma-aldrich, LGC Standards EI : quinmerac d4 (ACN), LGC Standards ; quinmerac 13C6, Santa Cruz Biotechnologies	RP - LC/MS extraction milieu acide Persistence des deux produits de dégradation dans les sols	à faire
S-Metolachlore	87392-12-9	mélange des 2 énantiomères R et S-métolachlor: IUPAC: mixture of 80-100% 2-chloro-N-(6-ethyl-o-tolyl)-N-[(1S)-2-methoxy-1-méthylethyl]acetamide and 20-0% 2-chloro-N-(6-ethyl-o-tolyl)-N-[(1R)-2-methoxy-1-méthylethyl]acetamide	C15H22ClNO2	283,79	Chloroacétamide/Herbicide	5 (pH7, 25°C)	3,7.10 ⁻⁶	2,2.10 ⁻³	CGA354743: Metolachlor-ESA (acide sulfonique) et CGA51202: Metolachlor-OXA (acide oxalique)	GC/ECD: NIOSH 5602, 1998 GC/ECD ou MS-SIM: EPA TO-4A (1999)	NIOSH 5602 : 0,05 µg/support		Pur: LGC Standard, CIL Cluzeau, SIAL Solution: LGC Standard, CIL Cluzeau, SIAL Metolachlor-ESA dispo en sodium salt en pur et en solution : LGC Standard et SIAL en pur. EI*: Metolachlor-D6 et metolachlor-ESA-D6 sodium salt: CIL Cluzeau, CDN isotope, TRC Metolachlor, ring 13C6: LGC Standard Metolachlor-(2-ethyl-6-méthylphenyl-D11): SIAL	Analyse LC/MS	fait
Spiroxamine	118134-30-8	N-Éthyl-N-[(8-(2-méthyl-2-propanyl)-1,4-dioxaspiro[4.5]déc-2-yl)méthyl]-1-propanamine 4 énantiomères (2 diastéréoisomères)	C18H35NO2	297,48	Amines / Spiracetalamines	5,5	1,0.10 ⁻⁶	2,5.5.10 ⁻³	Spiroxamine-deséthyl, Spiroxamine despropyl, Spiroxamine-N-oxide (sol et eau)	Pesticides suivi par ATMO-Picardie (voir rapport d'étude de suivi de 2012) GC-MS C.Coscolla et al., 2010 C.Schummer et al., 2012 LC-MS/MS C.Hetherton et al., 2004	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) 8,4 ng.mL ⁻¹ 25 ng par échantillon	HyPURITY C18 (ThermoFisher)	PESTANAL, Sigma-aldrich	Analyse en GC/MS	fait

Tebuconazole	107534-96-3		C16H22ClN3O	307,82	Azoles / Triazoles	3,7	3,1.10 ⁻⁹	1,0.10 ⁻⁵	1,2,4-triazole (sol et eau)	Pesticides suivis par ATMO-Picardie (voir rapport d'étude de suivi de 2012) LC-MS/MS C.Coscilla et al., 2009 A.Sanmimo et al., 2004 A.Lopez et al., 2017 S.Ma et al., 2017 GC-MS C.Reappel et al., 2016 E.Borras et al., 2011 Note d'application Thermo Fisher C.Schummer et al., 2012	ATMO/NERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) 1,5 ng.mL ⁻¹ nd 1,6 ng.mL ⁻¹ 1 ng.mL ⁻¹ 2,5 ng 220 ng.mL ⁻¹ 25 ng par échantillon	Luna C18 (2) (Phenomenex) Synergi Polar-RP (Phenomenex) Hypersil Gold aQ C18 (ThermoFisher) Acquity UPLC BEH C18 (Waters)	PESTANAL, Sigma-aldrich Tebuconazole d ₈ , Sigma-aldrich Tebuconazole ¹³ C ₆ , Sigma-aldrich	Analyse en GC/MS ou RP LC/MS	fait
Tebuthiuron	34014-18-1	1-[5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3-diméthylurea	C9H16N4O5	228,31	Urée/Herbicide	1,79	2,7.10 ⁻⁷	2,47.10 ⁻⁵	N-[5-[1,1-diméthylethyl]-1,3,4-thiadazol-2-yl]-N'-(hydroxyméthyl)-N-méthyl urea <u>pas de CAS</u>	LC-UV EPA TO-4A (1999) GC-MS W.T.Foreman et al., 2000 LC/MS/MS haldik	EPA TO-4A et TO-10A: 1 ng/m3 (selon composé) 10ng/support	EPA TO-4A et TO-10A : Zorbax-SIL ou Bondapak-C18	Pur et en solution: CIL Cluzeau, LGC standard, SIAL: que pur Pas d'EI*	Analyse RP LC/MS	fait
Tembotrione	335104-84-2	2-[2-chloro-4-méthyl-3-[(2,2,2-trifluoroéthoxy)méthyl]benzoyl]cyclohexane-1,3-dione	C17H16ClF3O6S	440,82	Tricétone/herbicide	-1,09	1,1.10 ⁻¹¹	1,71.10 ⁻¹⁰	Métabolites : 2-chloro-4-(méthylsulfonyl)-3-[(2,2,2-trifluoroéthoxy)méthyl]-benzoic acid (Ref: AE-0456148) 2-chloro-4-(méthylsulfonyl)-3-[(2,2,2-trifluoroéthoxy)méthyl]phénol (Ref: AE-0968400) 2-chloro-3-hydroxyméthyl-4-méthylbenzoic acid (Ref : AE-1392936)	LC-MS/MS Méthode EPA AE-005-W05-03 HPLC-UV Barchanska et al., 2016 Calvayrac et al., 2013	0,05 ng/mL (EPA, analyse de l'eau) 24 ng/g (sol et sédiments) /	SymmetryShield RP8 (Waters) Purospher STAR RP-18 (Merck) Luna C18 (Phenomenex)	Pur: SIAL, LGC, CIL Cluzeau Solution: CIL Cluzeau Seul métabolite commercialisé: AE 01417268 : métabolite/plante EI* tembotrione-D3: SIAL	Analyse RP LC/MS	fait
Terbutryne	886-50-0	N2-tert-butyl-N4-éthyl-6-méthylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine	C10H19N5S	241,36	Triazine/Herbicide-métabolite	3,66	1,3.10 ⁻⁷	1,50.10 ⁻³		GC-MS Méthode EPA 523.3 (eau) Peck et al., 2005 LC-MS/MS Restek (deux notes d'application)	0,029 µg/L (eau)	Raptor ARC-18 (Restek) Ultra aqueous C18 (Restek)	Pur et en solution : LGC Standard, CIL Cluzeau, SIAL EI* : Terbutryn-(Éthyl-d5):LGC Standard et CIL Cluzeau Terbutryn-(5-méthyl-d3): SIAL	alyse RP LC/MS ou GC/MS	fait
Thiram	137-26-8	bis(diméthylthiocarbamoyl) disulfide	C6 H12 N2 S4	240,44	Carbamates / Dithiocarbamates	1,73	2,3.10 ⁻⁶ (AGRITOX) 2x10 ⁻⁶ (PPBD)	3,3.10 ⁻² (AGRITOX) 1,39.10 ⁻⁴ (PPBD)	Métabolite (sol): acide N,N-diméthyl-carbamo-sulfonique « DNACS » 50 ng/supports	HPLC-UV NIOSH, méthode 5005, 1984 (2016) Philippe et al., 2013 LC-MS/MS Schmidt et al., 2013 Blasco et al., 2004 ANSES : en développement	5 µg/échantillon / 0,02 mg/kg (fruit) 12,5 ng injectés (valeur instrumentale) /	Colonne C18 Colonne C18 (Phenomenex) ZIC pHILUC (Merck) Colonne C18 (Phenomenex) ZIC pHILUC (Merck) & Phase inverse	Pur : Sigma-aldrich, LGC Standard, HPC Standard, CIL Cluzeau En solution : LGC Standard, HPC Standard, CIL Cluzeau EI* : thiram d12 (dans du cyclohexane) LGC Standard, CIL Cluzeau	soit extraction avec de l'EDTA et analyse en condition pH élevé, soit dérivation et analyse sur C18	à faire
Tolyfluanide	731-27-1	N-dichlorofluorométhylthio-N',N'-diméthyl-N-p-tolylsulfamide	C10H13Cl2FN2O2S2	347,3	Sulfamide / Fongicides	3,9	2,0.10 ⁻⁷	7,7.10 ⁻²		GC-MS/MS C.Coscilla et al., 2017 M.Désert et al., 2018 GC/MS-SIM Coscilla et al. (2017)	(0,6 ng/mL) 0,02 ng/m ³ 0,03 ng/m ³ 2,5 ng/mL 10 ng/supports		Pur : Sigma-aldrich, LGC Standards En solution (cyclohexane, acétonitrile) : LGC Standards EI : tolylfluaniid-d7 Santa Cruz Biotechnology	Analyse en GC/MS	fait

Toxaphene (= Camphenchlore)	8001-35-2	mélange (il s'agit d'une coupe)	C10H10Cl6 - C10H10Cl10 (moyen)		Organochloré / Insecticides	3,3	6,7.10 ⁻⁷	0,61	perte de chlore	GC-MS EPA methods 525.2, 508 Xia et al., 2009 Vander Pol et al., 2010 Huh et al., 2004 Bidleman et al., 2004 GC-ECDD NF EN 15742 (2009) NIOSH 5039 (1994) avec confirmation SM-SIM	5 ng/g (= 4 ng/mL) Projet ANOPE-INERIS selon NIOSH5039 : 30µg / support		En solution : Sigma-aldrich, HPC Standards Pur : Santa Cruz Biotechnology	Analyse GC/MS - Stabilité des échantillons aqueux pendant 7 jours à 4 °C, ajout de HgCl si besoin (EPA) Interférences possibles: autres pesticides et PCB.	à faire
Triadimenol	55219-65-3	1-(4-Chlorophénoxy)-3,3-diméthyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol	C14H18ClN3O2	295,77	Azoles / Triazoles Fongicide	3,2	5,0.10 ⁻¹⁰	2,2.10 ⁻⁶		LC-MS/MS X.Zhao et al., 2018 S.Ma et al., 2017	< 0,1 ng.mL ⁻¹ 2,2 ng.mL ⁻¹ 10 ng/support	Acquity HSS T3 (Waters) Acquity UPLC BEH C18 (Waters)	PESTANAL, Sigma-aldrich Triadimenol-d ₅ , HPC Standards	Analyse en RP LC/MS	fait
Triallate	2303-17-5	S-2,3,3-trichloroallyl diisopropyl(thiocarbamate)	C10H16Cl3NOS	304,7	Thiocarbamate/Herbicide	4,6	1,2.10 ⁻⁵	1,5	Métabolite (sol): 2,3,3-trichloro-2-propene sulfonic acid (65600-62-6)	Pesticides suivi par ATMO-Picardie(voir rapport d'étude de suivi de 2012) GC-MS : AQUAREF: MA 67 W.T.Foreman et al., 2000 Environment Canada (Y.Yao et al., 2008) GC: EPA 8141 D	ATMO/INERIS (analyses Eurofins): 0,01 ng/m3 (500m3) 1,7 pg/m3		Pur et en solution: LGC Standard, CIL Cluzeau El*. Triallate (diisopropyl-13C6,99%): LGC Standard	analyse en GC/MS	fait
Trifloxystrobine	141517-21-7	Nom IUPAC: Methyl (E)-methoxyimino-[(E)-α-[1-α-(a,a,a-trifluoro-m-tolyl)-ethylideneaminoxy]o-tolyl]-acetate		408,4	Divers (organiques) / Strobilurines	4,5	3,4.10 ⁻⁹	2,3.10 ⁻³		Pesticides suivi par ATMO-Picardie(voir rapport d'étude de suivi de 2012) GC-MS M.Lévy et al., 2018 C.Reappel et al., 2016 C.Schummer et al., 2012 C.Coscolla et al., 2017 LC-MS A.Sannino et al., 2004	24,6 ng.mL ⁻¹ * nd 25 ng par échantillon 2,5 ng/mL nd	Synergi Polar-RP (Phenomenex)	PESTANAL, Sigma-aldrich	Analyse en GC MS	fait