





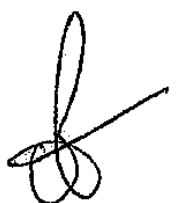
## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

### ANALYSE DU DICAMBA, PICLORAME & QUINMERAC DANS LES PRELEVEMENTS D’AIR, PHASE PARTICULAIRE.

---

**Claudine CHATELLIER / Ahmad EL MASRI (Ineris)**

**Septembre 2019**

|         | Rédaction                                                                                                                                                                  | Vérification                                                                                                                                     | Approbation                                                                                    |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NOM     | Claudine CHATELLIER/ Ahmad EL MASRI                                                                                                                                        | Fabrice MARLIERE                                                                                                                                 | Marc DURIF                                                                                     |
| Qualité | Technicienne/Ingénieur<br>« Méthodes et développements en ANALyses pour l’Environnement »<br>Direction des Risques Chroniques                                              | Responsable de l’Unité<br>« Accompagnement à la SURveillance de la qualité de l’air et des eaux de surface »<br>Direction des Risques Chroniques | Responsable du Pôle Caractérisation de l’Environnement<br><br>Direction des Risques Chroniques |
| Visa    | <br> |                                                              |           |



## LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

---

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Lille Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

## TABLE DES MATIERES

---

|                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. RESUME.....</b>                                                                        | <b>6</b>  |
| <b>2. ABSTRACT.....</b>                                                                      | <b>7</b>  |
| <b>3. CONTEXTE .....</b>                                                                     | <b>8</b>  |
| <b>4. METHODES D'ANALYSES .....</b>                                                          | <b>9</b>  |
| 4.1 Analyse par LC/MS/MS.....                                                                | 9         |
| 4.2 Extraction .....                                                                         | 9         |
| 4.2.1 Méthode 1 : extraction par liquide pressurisé (ASE) au dichlorométhane (DCM).<br>..... | 10        |
| 4.2.2 Méthode 2 : extraction aux ultra-sons par de l'eau ultra-pure acidifiée.....           | 10        |
| 4.2.3 Rendement d'extraction .....                                                           | 10        |
| <b>5. ANALYSE DES ECHANTILLONS TRANSMIS PAR IANESCO .....</b>                                | <b>11</b> |
| <b>6. STABILITE.....</b>                                                                     | <b>12</b> |
| 6.1 Stabilité du prélèvement.....                                                            | 12        |
| 6.2 Stabilité de l'extrait .....                                                             | 14        |
| <b>7. CONCLUSION .....</b>                                                                   | <b>15</b> |
| <b>8. GLOSSAIRE.....</b>                                                                     | <b>17</b> |
| <b>9. LISTE DES ANNEXES.....</b>                                                             | <b>19</b> |

## 1. RESUME

Le Dicamba, le Piclorame et le Quinmérac font partie de la liste des substances cibles de la campagne nationale exploratoire sur les pesticides (CNEP) réalisée par l'Anses, le réseau des AASQA et l'Ineris en tant que membre du LCSQA, entre juin 2018 et juin 2019.

Le laboratoire prestataire (IANESCO) pour les analyses des échantillons de la CNEP ne disposant pas de méthode d'extraction et d'analyse de ces composés à rechercher sous forme de sel, l'objectif de ces travaux était de développer une technique d'extraction et d'analyse spécifique en s'appuyant si possible sur la méthode mise en œuvre pour le glyphosate basée classiquement sur une extraction en phase aqueuse.

Les performances analytiques obtenues avec une extraction à l'eau acidifiée permettent d'atteindre des limites de quantification inférieures à 1 ng/m<sup>3</sup> sans avoir à concentrer l'extrait :

|                             | LQ<br>LC/MS/MS<br>(ng/mL) | Rendement<br>d'extraction | LQ<br>méthode<br>(ng) | DA 80<br>LQ (ng/m <sup>3</sup> ) | Partisol<br>LQ<br>(ng/m <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------------|
| <b>Dicamba</b>              | 2                         | 95 %                      | 105                   | 0,15                             | 0,63                                   |
| <b>Piclorame</b>            | 2                         | 94 %                      | 106                   | 0,15                             | 0,63                                   |
| <b>Quinmérac</b>            | 2                         | 82 %                      | 122                   | 0,17                             | 0,73                                   |
| <b>Volume d'air prélevé</b> |                           |                           |                       | 720 m <sup>3</sup>               | 168 m <sup>3</sup>                     |
| <b>Durée du prélèvement</b> |                           |                           |                       | 24h ou 48h                       | 1 semaine                              |

L'utilisation de l'eau comme solvant d'extraction permet également d'éviter de passer par une étape de changement de solvant avant l'analyse, ce qui minimise les pertes par évaporation et de gagner en temps d'analyse. La méthode d'extraction est identique à celle du glyphosate et permet donc de réaliser son dosage en parallèle sans avoir la nécessité de réaliser un prélèvement dédié.

La stabilité des prélèvements est vérifiée jusqu'à J17 pour le piclorame et le quinmérac alors que le dicamba présente une légère perte lors des premiers jours, autour de 15%, pour se stabiliser jusqu'à J17. Les extraits d'échantillons de filtres restent stables jusqu'à J90. Il est donc préconisé de réaliser l'extraction des filtres 24H après le prélèvement puis, le cas échéant, de stocker les extraits pendant 90 jours maximum pour analyse ultérieure.

## 2. ABSTRACT

Dicamba, Picloram and Quinmerac are included in the list of targeted substances of the national exploratory campaign on pesticides (CNEP) carried out by Anses, the AASQA network and Ineris as a member of the LCSQA, between June 2018 and June 2019.

The contractor laboratory (IANESCO) for the analyses of CNEP samples does not have an appropriate method for the extraction and the analysis of these compounds, searched in the form of salt. The objective of this work was to develop a specific extraction and analysis technique based, if possible, on the method used for glyphosate.

The analytical performance obtained with an extraction using acidified water allows to attain a quantification limit lower than 1 ng/m<sup>3</sup> without the need to concentrate the extract:

|                           | LoQ<br>LC/MS/MS<br>(ng/mL) | Extraction<br>efficiency | LoQ<br>method<br>(ng) | DA 80<br>LoQ (ng/m <sup>3</sup> ) | Partisol<br>LoQ<br>(ng/m <sup>3</sup> ) |
|---------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Dicamba</b>            | 2                          | 95 %                     | 105                   | 0,15                              | 0,63                                    |
| <b>Picloram</b>           | 2                          | 94 %                     | 106                   | 0,15                              | 0,63                                    |
| <b>Quinmerac</b>          | 2                          | 82 %                     | 122                   | 0,17                              | 0,73                                    |
| <b>Air volume sampled</b> |                            |                          |                       | 720 m <sup>3</sup>                | 168 m <sup>3</sup>                      |
| <b>Sampling time</b>      |                            |                          |                       | 24h or 48h                        | 1 week                                  |

Using water as an extraction solvent avoids going through a solvent change step before analysis, minimizes evaporative losses and saves analysis time. The extraction method is identical to that used for glyphosate and therefore allows to carry out its dosage in parallel without the need to carry out a dedicated sampling.

The stability of the samples is checked until J17 for picloram and quinmerac while dicamba shows a slight loss in the first days, around 15%, then tend to stabilize until J17. Extracts from filter samples remain stable until J90. It is therefore recommended to extract the filters 24 hours after sampling and then store the extracts up to 90 days, if necessary, for further analysis.

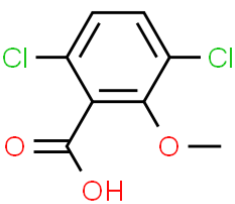
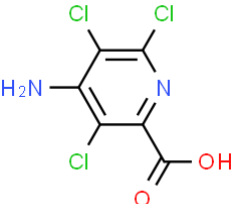
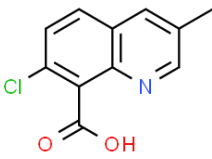
### 3. CONTEXTE

Le Dicamba, le Piclorame et le Quinmérac font partie de la liste des substances cibles de la campagne nationale exploratoire sur les pesticides (CNEP) réalisée par l'Anses, le réseau des AASQA et l'Ineris en tant que membre du LCSQA, entre juin 2018 et juin 2019 (communiqué de presse du lancement de la campagne).

Le laboratoire prestataire (IANESCO) pour les analyses des échantillons de la CNEP ne disposant pas de méthode d'extraction et d'analyse de ces composés à rechercher sous forme de sel, l'objectif de ces travaux était de développer une technique d'extraction et d'analyse spécifique en s'appuyant si possible sur la méthode mise en œuvre pour le glyphosate.

Pour répondre à la problématique de détection de ces trois composés, la première phase de cette étude a porté sur le développement d'une méthode d'analyse qui permette d'atteindre des limites de quantification satisfaisantes selon les exigences des mesures de la qualité d'air. La seconde phase de cette étude a porté sur l'optimisation de l'extraction de ces trois composés des supports de prélèvements (filtres en quartz). Une troisième partie a consisté à analyser des extraits d'échantillons de la CNEP, envoyés par le laboratoire IANESCO, afin de valider la méthode développée sur des échantillons réels et à exploiter ces résultats

*Tableau 1 : Structure des 3 composés ciblés*

|                       | Dicamba                                                                             | Piclorame                                                                            | Quinmérac                                                                             |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| CAS                   | <b>1918-00-9</b>                                                                    | <b>1918-02-1</b>                                                                     | <b>90717-03-6</b>                                                                     |
| Masse molaire (g/mol) | 221                                                                                 | 241                                                                                  | 221                                                                                   |
| Formule               | $C_8H_6Cl_2O_3$                                                                     | $C_6H_3Cl_3N_2O_2$                                                                   | $C_{11}H_8ClNO_2$                                                                     |
| Structure             |  |  |  |

## 4. METHODES D'ANALYSES

### 4.1 Analyse par LC/MS/MS

Trois méthodes analytiques ont été testées sur une chaîne d'analyse LC/MS/MS Acquity de chez Waters. Toutes les méthodes sont basées sur une séparation en phase inverse C18, dont deux de ces méthodes sont des fiches d'application Agilent<sup>1,2</sup> et la troisième est une méthode interne fournie par le LNE. La colonne chromatographique testée est une Acquity BEH Shield RP18 (2,1x100 mm ; 1,7 µm), avec une température du four fixée à 60°C et un volume d'injection de 10 µL.

Les performances analytiques des 3 méthodes sont proches. La méthode retenue est celle du LNE, dont les paramètres consistent à travailler avec un gradient eau milli-Q (EMQ) à 0,005 % acide acétique / acétonitrile (ACN) à 0,005 % acide acétique :

*Tableau 2 : Conditions de gradient de la méthode LC retenue.*

| Temps (min) | Débit (mL/min) | ACN à 0,005% (v/v) acide acétique | EMQ à 0,005% (v/v) acide acétique |
|-------------|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Initial     | 0,3            | 8                                 | 92                                |
| 10          | 0,3            | 90                                | 10                                |
| 11          | 0,3            | 8                                 | 92                                |
| 15          | 0,3            | 8                                 | 92                                |

Les conditions spectrales sont présentées en annexe 1. Les solutions mères commercialement disponibles étant dans le méthanol, une gamme étalon allant de 2 à 200 ng/mL a été préparée dans un mélange eau/méthanol (90 :10). La linéarité de la méthode a été vérifiée (coefficient de détermination supérieur à 0,99). Les droites d'étalonnage sont présentées en annexe 2.

Cette étude a été réalisée avec un étalonnage externe. Les analyses peuvent également être mises en œuvre avec un étalonnage interne (traceurs marqués).

La limite de quantification analytique (LQ-LC/MS/MS) est estimée à 2 ng/mL pour chaque composé. Elle n'a pas été validée selon un protocole d'évaluation tel que peut le décrire la norme NF T90-210 (Mai 2009).

### 4.2 Extraction

Les essais d'extraction ont été réalisés sur des filtres en Quartz (diamètre de 150 mm). Deux méthodes sont comparées : la première correspond à la méthode d'extraction des pesticides selon une méthode multi-résidus suivie par IANESCO et la seconde correspond à une méthode d'extraction en milieu acide.

<sup>1</sup> Chin-Kai Meng, « Determination of chlorinated acid herbicides in soil by LC/MS/MS » (Agilent Technologies, 25 juillet 2006), <https://www.gimitec.com/file/5989-5246EN.pdf>.

<sup>2</sup> A. M. Ramos et al., « A multi-component method to determine pesticides in surface water by liquid-chromatography tandem quadrupole mass spectrometry », *Water and Environment Journal* 31, n° 3 (août 2017): 380–387, <https://doi.org/10.1111/wej.12254>.

#### 4.2.1 Méthode 1 : extraction par liquide pressurisé (ASE) au dichlorométhane (DCM).

Trois filtres sont dopés avec 200 ng de chacun des composés (0,3 ng/m<sup>3</sup> pour 720 m<sup>3</sup> prélevé). Un filtre non dopé est traité en tant que blanc d'extraction.

L'extraction à l'ASE au DCM est réalisée par 3 cycles de 15 min à 100°C, avec une pression à 100 bars. L'extrait est ensuite concentré sous flux d'azote (35°C) et repris par 0,5 mL ACN puis par 0,5 mL EMQ (pool des 2 reprises de solvant en fiole de 1 mL ; qsp avec mélange eau/ACN 50 :50)

La valeur cible de l'extrait final de l'essai dopé est de 200 ng/mL.

#### 4.2.2 Méthode 2 : extraction aux ultra-sons par de l'eau ultra-pure acidifiée.

Trois filtres sont dopés avec 2000 ng de chacun des composés (3 ng/m<sup>3</sup> pour 720 m<sup>3</sup> prélevé). Un filtre non dopé est traité en tant que blanc d'extraction.

L'extraction est réalisée par 50 mL d'EMQ acidifiée à 0,1 % HCl aux ultra-sons pendant 15 min (détermination du volume final par double pesée). La valeur cible de l'extrait final dopé est de 40 ng/mL.

Une aliquote de 20 mL de l'extrait acide est prélevée et ajustée à pH=7 (±0,5), au pH-mètre par ajout d'une solution de NaOH 1N (le volume ajouté de NaOH 1N est de l'ordre de 200 µL).

#### 4.2.3 Rendement d'extraction

Les blancs des filtres ne montrent pas la présence des composés d'intérêt.

Les rendements d'extraction selon une extraction à l'ASE par du dichlorométhane (méthode 1 ci-dessus), sont très faibles : pour le dicamba inférieur à 1% et nul pour le piclorame et le quinmérac. Les substances étudiées se présentant sous forme de sel ou d'acide, le dichlorométhane n'est pas le solvant adéquat pour leur extraction.

Les rendements d'extraction moyens obtenus pour l'extraction dans l'eau acidifiée, selon la méthode 2, sont de 82% pour le quinmérac, de 94% pour le piclorame et de 95 % pour le dicamba. Ces rendements d'extraction sont très satisfaisants et respectent les critères de la norme NF X PX 43059 (rendement compris entre 60 et 120%).

*Tableau 3 : Rendements d'extraction aux ultra-sons par de l'eau Milli-Q acidifiée*

|           | Rendement d'extraction |         |         | Rendement d'extraction moyen |
|-----------|------------------------|---------|---------|------------------------------|
|           | Essai 1                | Essai 2 | Essai 3 |                              |
| Quinmérac | 87 %                   | 80 %    | 80 %    | 82 %                         |
| Piclorame | 96 %                   | 93 %    | 93%     | 94 %                         |
| Dicamba   | 95 %                   | 98 %    | 93 %    | 95 %                         |

Un exemple de chromatogramme obtenu sur un extrait de filtre quartz dopé, simulant un piégeage à 3 ng/m<sup>3</sup>, est présenté ci-dessous :

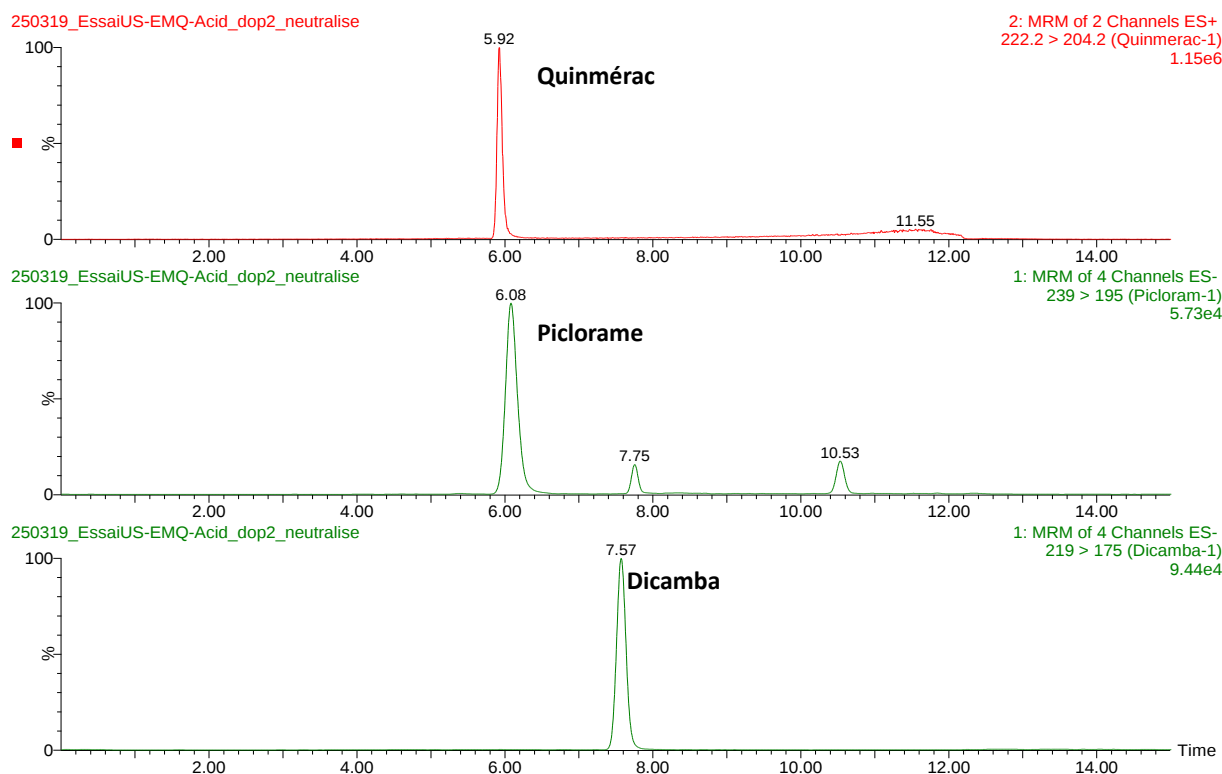


Figure 1 : Chromatogramme de l'analyse d'un filtre quartz simulant un piégeage à 3 ng/m<sup>3</sup> (extrait final à 40 ng/mL).

## 5. ANALYSE DES ECHANTILLONS TRANSMIS PAR IANESCO

Des extraits d'échantillons de filtres de la campagne CNEP (au nombre de 64) et issus de l'extraction pour l'analyse du glyphosate ont été réceptionnés le 22/08/19. Les extraits glyphosate ont la particularité d'avoir le même milieu d'extraction que celui utilisé pour quantification du dicamba, quinmérac et Piclorame : l'eau acidifiée à 0,1 % HCl. Par conséquent l'analyse du dicamba, piclorame et quinmérac a été réalisée sur ces extraits. Les résultats sont présentés en annexe 3.

Aucun des 3 composés n'a été quantifié dans les extraits.

Une réponse sur la transition de quantification du piclorame est cependant détectée pour 23 des 64 échantillons mais en dessous du seuil de quantification. Les résultats estimés sont compris entre 0,7 et 1,5 ng/mL d'extrait, mais cette détection ne peut être confirmée, la réponse sur la transition de qualification du piclorame étant trop faible.

## 6. STABILITE

### 6.1 Stabilité du prélèvement

La stabilité du prélèvement a été réalisée sur 17 jours aux dates suivantes : J0, J1, J3, J7, J10 et J17, selon un schéma pseudo-isochrone de type 1. Pour ce faire, à chacune de ces dates, trois supports filtre ont été dopés par 200 µL (10 fois 20µL) d'une solution à 10 ng/µL afin d'obtenir des teneurs de chaque pesticide à 2000 ng/support. Chaque filtre est stocké individuellement dans un emballage en aluminium calciné et dans une pochette plastique, puis stocké à +4°C. A J0, une dernière série de dopage de 3 filtres est réalisée et l'ensemble des supports, soit 18 supports au total, est extrait selon la méthode d'extraction décrite en 2.2.2. Les résultats de stabilité du prélèvement sur filtre Quartz sont présentés dans le tableau ci-dessous :

| Date                 | Quinmérac                   |                              |                         | Piclorame                   |                              |                         | Dicamba                     |                              |                         |
|----------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|
|                      | Conc. Moyenne (n=3) (ng/mL) | Ecart type relatif (%) (n=3) | Ecart à la valeur cible | Conc. Moyenne (n=3) (ng/mL) | Ecart type relatif (%) (n=3) | Ecart à la valeur cible | Conc. Moyenne (n=3) (ng/mL) | Ecart type relatif (%) (n=3) | Ecart à la valeur cible |
| J0                   | 38.9                        | 4%                           | -4%                     | 41.5                        | 4%                           | -2%                     | 40.0                        | 8%                           | -4%                     |
| J1                   | 40.8                        | 6%                           | 1%                      | 42.3                        | 6%                           | 0%                      | 34.4                        | 7%                           | -17%                    |
| J3                   | 40.8                        | 12%                          | 1%                      | 40.4                        | 12%                          | -5%                     | 33.6                        | 14%                          | -19%                    |
| J7                   | 40.2                        | 15%                          | 0%                      | 39.4                        | 14%                          | -7%                     | 32.9                        | 16%                          | -21%                    |
| J10                  | 42.9                        | 0%                           | 6%                      | 44.3                        | 1%                           | 5%                      | 37.2                        | 1%                           | -10%                    |
| J17                  | 43.1                        | 2%                           | 7%                      | 43.9                        | 2%                           | 4%                      | 36.8                        | 5%                           | -11%                    |
| Valeur cible (ng/mL) | 40.4                        |                              |                         | 42.3                        |                              |                         | 41.5                        |                              |                         |

*Tableau 4 : Résultats d'analyse des essais de stabilité du quinmérac, piclorame et dicamba sur prélèvement filtre, sur 17 jours.*

Les concentrations trouvées ont été corrigées des rendements d'extraction établi en 2.3.

Les résultats du quinmérac montrent des écarts à la valeur cible compris entre - 4% et 7% alors que les écarts type relatifs analytiques sont compris entre 0 % et 15 %. Le quinmérac peut être considéré stable sur 17 jours, comme l'illustre le graphe ci-dessous :

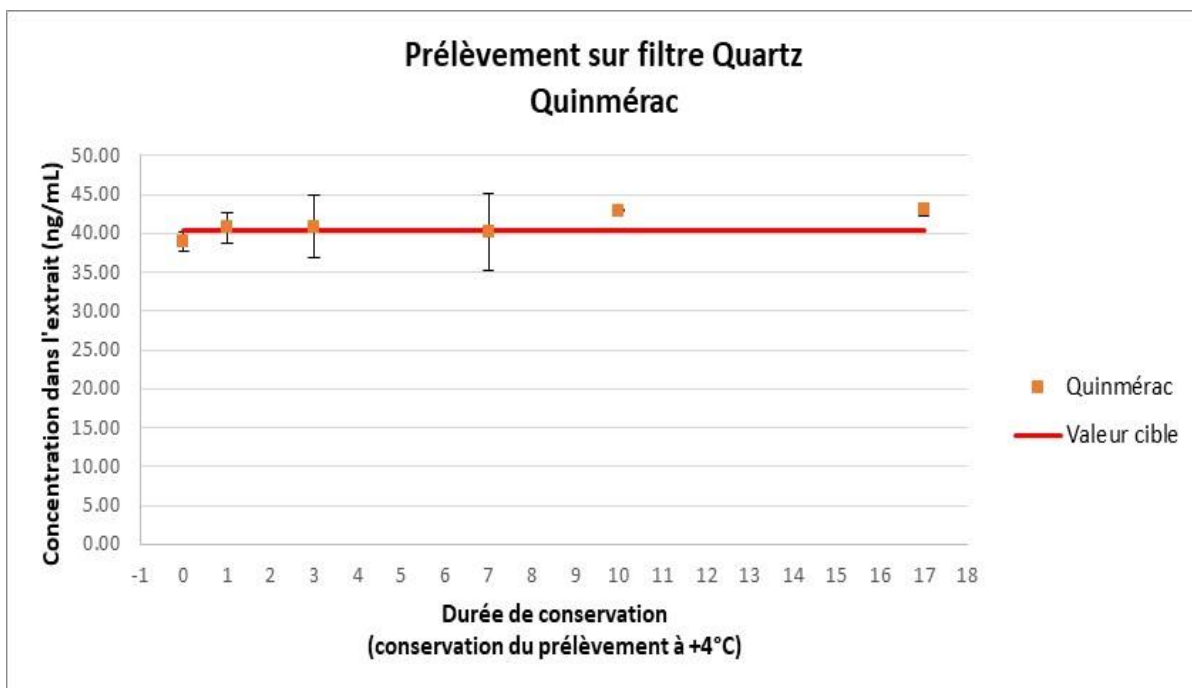


Figure 2 : Stabilité du quinmérac sur prélèvement filtre sur 17 jours.

Les résultats obtenus pour le piclorame montrent des écarts à la valeur cible compris entre - 7% et 4% alors que les écarts type relatif analytiques sont compris entre 1 % et 14 %. Le piclorame peut être considéré stable sur 17 jours, comme l'illustre le graphe ci-dessous :

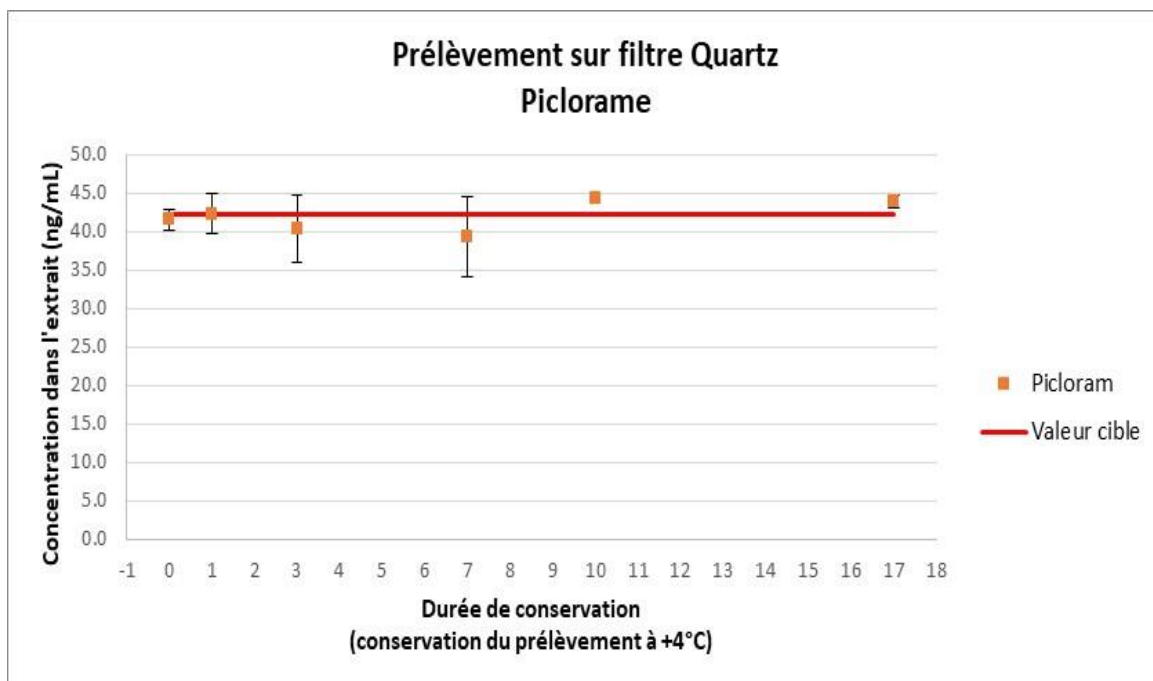


Figure 3 : Stabilité du piclorame sur prélèvement filtre sur 17 jours.

Quant au dicamba, les écarts à la valeur cible observés sont compris entre -4 % et -21 % alors que les écarts type relatif analytiques sont compris entre 1 % et 16 %. Il semble que le dicamba, présente une légère perte lors des premiers jours, autour de 15%, pour rester relativement stable les jours suivants, comme l'illustre le graphe ci-dessous :

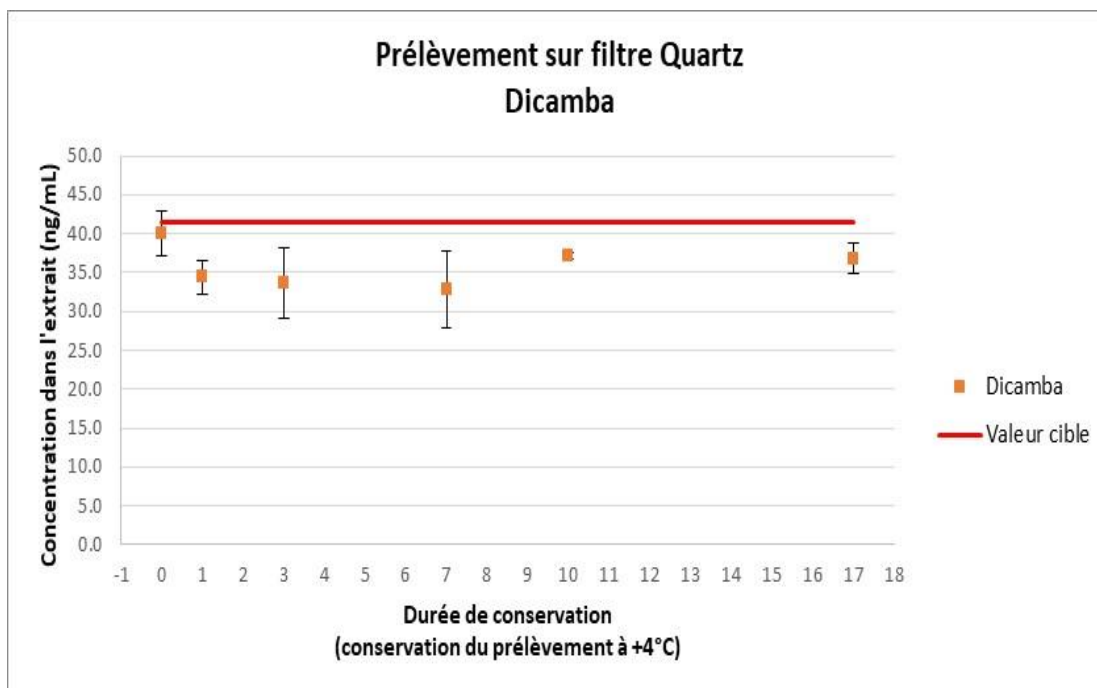


Figure 4 : Stabilité du dicamba sur prélèvement filtre sur 17 jours.

## 6.2 Stabilité de l'extrait

La stabilité des extraits a été réalisée sur 90 jours. Pour ce faire, des filtres quartz (n=3) ont été dopés par 200  $\mu$ L d'une solution à 10 ng/ $\mu$ L afin d'obtenir des teneurs de chaque pesticide à 2000 ng/support. L'extraction a été réalisée sur chaque support selon la méthode décrite en 2.2.2. Les extraits ont été stockés à +4°C et analysés à J0 et J90. Les résultats de stabilité des extraits sont présentés ci-dessous.

|                                                    |                           | Dicamba | Piclorame | Quinmerac |
|----------------------------------------------------|---------------------------|---------|-----------|-----------|
| J0                                                 | Rendement Moyen (%) (n=3) | 95%     | 101%      | 100%      |
|                                                    | Ecart type absolu (%)     | 2%      | 1%        | 1%        |
| J90                                                | Rendement Moyen (%) (n=3) | 92%     | 94%       | 93%       |
|                                                    | Ecart type absolu (%)     | 3%      | 4%        | 5%        |
| Variation entre J0 et J90                          |                           | -3%     | -7%       | -7%       |
| Ecart type relatif (%) (n=3) obtenus à J0 (en 4.1) |                           | 8%      | 4%        | 4%        |

Tableau 5 : Résultats de stabilité du dicamba, piclorame et quinmérac sur les extraits à J0 et J90.

Une faible diminution de réponse est observée entre les extraits J0 et ceux de J90, -3% pour le dicamba et -7% pour le piclorame et le quinmérac. Elle reste acceptable compte tenu des écarts types relatifs obtenus en 4.1 sur des analyses de filtres dopés à la même teneur (valeurs reprises dans la dernière ligne du tableau 5).

## 7. CONCLUSION

La méthode d'extraction multi-résidus classiquement utilisée par le laboratoire IANESCO (ASE/DCM) montre une incompatibilité totale pour l'extraction des trois molécules cibles que sont le dicamba, le quinmérac et le piclorame. Ces composés qui peuvent se retrouver sous forme de sel ou d'acide dans l'environnement sont très polaires et ont une grande affinité avec le milieu aqueux. Le rendement d'extraction par l'eau acidifiée des supports de prélèvement de phase particulaire est satisfaisant (entre 82 et 95 % selon les composés).

La limite de quantification analytique (LQ-LC/MS/MS) pour chacun des 3 composés est estimée à 2 ng/mL d'extrait. Selon les performances de la méthode d'analyse établies (LQ obtenues en LC/MS/MS et rendements d'extraction), les limites de quantification pour chacun des 2 préleveurs habituellement utilisés par le AASQA (DA 80 et Partisol) sont estimées dans le tableau ci-dessous.

|                             | LQ<br>LC/MS/MS<br>(ng/mL) | Rendement<br>d'extraction | LQ<br>méthode<br>(ng) | DA 80<br>LQ (ng/m <sup>3</sup> ) | Partisol<br>LQ<br>(ng/m <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------------|
| <b>Dicamba</b>              | 2                         | 95 %                      | 105                   | 0,15                             | 0,63                                   |
| <b>Piclorame</b>            | 2                         | 94 %                      | 106                   | 0,15                             | 0,63                                   |
| <b>Quinmérac</b>            | 2                         | 82 %                      | 122                   | 0,17                             | 0,73                                   |
| <b>Volume d'air prélevé</b> |                           |                           |                       | 720 m <sup>3</sup>               | 168 m <sup>3</sup>                     |
| <b>Durée du prélèvement</b> |                           |                           |                       | 24h ou 48h                       | 1 semaine                              |

*Tableau 6 : Limites de quantification estimées selon les préleveurs*

Ces limites de quantification n'ont pas été validées selon un protocole d'évaluation tel que peut le décrire la norme NF T90-210 (Mai 2009).

Les performances analytiques obtenues avec une extraction à l'eau acidifiée permettent d'atteindre des LQ inférieures à 1 ng/m<sup>3</sup> sans avoir à concentrer l'extrait (50 mL). L'utilisation de l'eau comme solvant d'extraction permet également d'éviter de passer par une étape de changement de solvant avant l'analyse, ce qui minimise les pertes par évaporation et de gagner en temps d'analyse. La méthode d'extraction est identique à celle du glyphosate et permet donc de réaliser leur dosage en parallèle sans avoir la nécessité de réaliser un prélèvement dédié.

La stabilité des prélèvements est vérifiée jusqu'à J17 pour le piclorame et le quinmérac alors que le dicamba se dégrade dès J1 pour se stabiliser jusqu'à J17. Les extraits d'échantillons de filtres restent stables jusqu'à J90. Il est donc préconisé de réaliser l'extraction des filtres 24H après le prélèvement puis, le cas échéant, de stocker les extraits jusqu'à 90 jours maximums pour analyse ultérieure.



## 8. GLOSSAIRE

---

| <b>Abréviations</b> | <b>Libellés</b>                                                                            |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ACN</b>          | Acétonitrile                                                                               |
| <b>ANSES</b>        | Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail |
| <b>ASE</b>          | Extraction accélérée par solvant (extraction par liquide pressurisé)                       |
| <b>CNEP</b>         | Campagne nationale exploratoire sur les pesticides                                         |
| <b>DCM</b>          | Dichlorométhane                                                                            |
| <b>EMQ</b>          | Eau ultra-pure du système Milli-Q de chez Millipore®                                       |
| <b>ESI</b>          | Ionisation par électrospray                                                                |
| <b>HCl</b>          | Acide chlorhydrique                                                                        |
| <b>LC</b>           | Chromatographie Liquide                                                                    |
| <b>LNE</b>          | Laboratoire National de métrologie et d'Essais                                             |
| <b>MeOH</b>         | Méthanol                                                                                   |
| <b>MRM</b>          | Multi Reaction Monitoring                                                                  |
| <b>MS</b>           | Spectrométrie de Masse                                                                     |
| <b>MS/MS</b>        | Spectrométrie de masse en mode tandem                                                      |
| <b>NaOH</b>         | Hydroxyde de sodium                                                                        |



## 9. LISTE DES ANNEXES

---

| <b>Annexes</b>  | <b>titres</b>                                             |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|
| <b>Annexe 1</b> | Conditions spectrales de la méthode d'analyse             |
| <b>Annexe 2</b> | Droites d'étalonnage                                      |
| <b>Annexe 3</b> | Résultats d'analyse des échantillons transmis par IANESCO |



## ANNEXE 1

---

### Conditions spectrales de la méthode d'analyse



- Mode d'ionisation : ionisation par électrospray (ESI)
- Tension du capillaire : 3 kV
- Température de la source : 150°C
- Température du gaz de désolvatation (N<sub>2</sub>) : 400°C
- Débit du gaz de désolvatation (N<sub>2</sub>) : 800 L/h
- Débit du gaz cône : 50 L/h
- Mode d'acquisition : MRM
- Débit du gaz de collision (Argon) : 0,17 mL/min

| Composé          | Temps de rétention (min) | Mode d'ionisation | Transition Ion Précurseur > ion fils (m/z) | Tension de cône (V) | Energie de collision (eV) |
|------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| <b>Dicamba</b>   | 7,57                     | ESI négatif       | 219>175 <sup>a</sup>                       | 12                  | 7                         |
|                  |                          |                   | 221>177 <sup>b</sup>                       | 12                  | 7                         |
| <b>Piclorame</b> | 6,08                     | ESI négatif       | 239>195 <sup>a</sup>                       | 18                  | 9                         |
|                  |                          |                   | 241>197 <sup>b</sup>                       | 18                  | 9                         |
| <b>Quinmérac</b> | 5,92                     | ESI positif       | 222,2>204,2 <sup>a</sup>                   | 18                  | 16                        |
|                  |                          |                   | 222,2>204,2 <sup>b</sup>                   | 18                  | 25                        |

<sup>a</sup> : Transition de quantification

<sup>b</sup> : Transition de confirmation



## ANNEXE 2

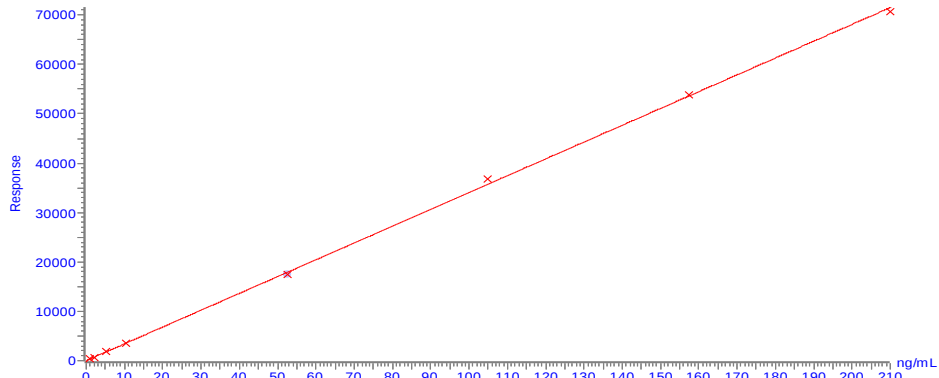
---

### Droites d'étalonnage



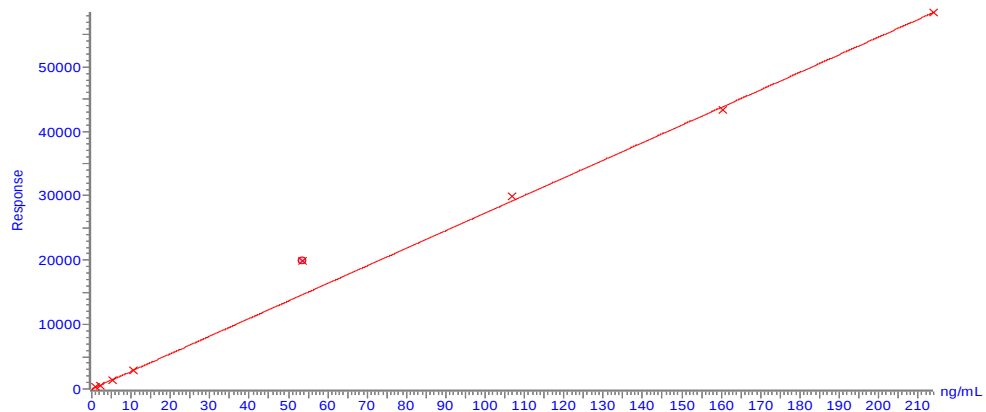
## Dicamba

Compound name: Dicamba  
Correlation coefficient:  $r = 0.999843$ ,  $r^2 = 0.999685$   
Calibration curve:  $340.449 \cdot x + 9.57252$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting:  $1/x$ , Axis trans: None



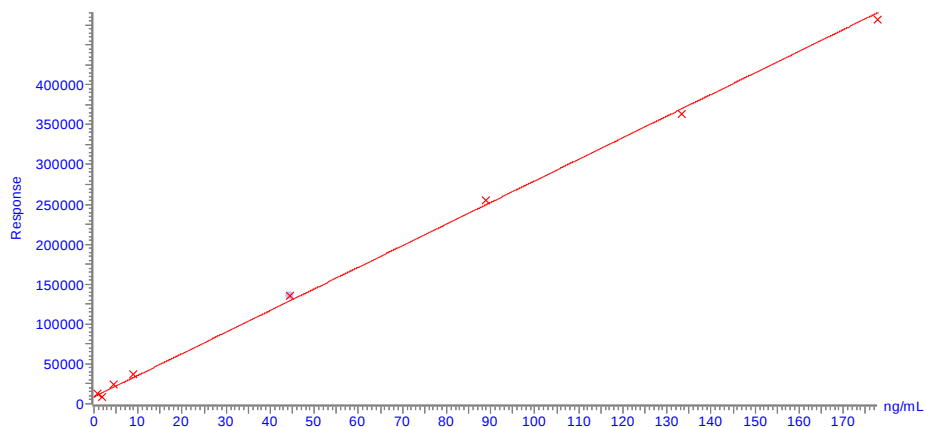
## Piclorame

Compound name: Picloram  
Correlation coefficient:  $r = 0.999885$ ,  $r^2 = 0.999771$   
Calibration curve:  $273.288 \cdot x + -8.93334$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting:  $1/x$ , Axis trans: None



## Quinmerac

Compound name: Quinmerac  
Correlation coefficient:  $r = 0.995906$ ,  $r^2 = 0.991829$   
Calibration curve:  $2707.78 \cdot x + 8760.28$   
Response type: External Std, Area  
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting:  $1/x$ , Axis trans: None





## ANNEXE 3

---

### Résultats d'analyse des échantillons transmis par lanesco



|                                       |                    |                   | Picloram            |                  |
|---------------------------------------|--------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Fichier data                          | Quinmerac<br>ng/mL | Picloram<br>ng/mL | Déecté à ~<br>ng/mL | Dicamba<br>ng/mL |
| 220819_IANESCO_Extrait-37727_26-10-18 | <2                 | <2                | 0.9                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-37812_26-10-18 | <2                 | <2                | 0.7                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-37814_26-10-18 | <2                 | <2                | 0.8                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-37883_06-11-18 | <2                 | <2                | 0.9                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-37920_06-11-18 | <2                 | <2                | 0.8                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-38491_06-11-18 | <2                 | <2                | 1                   | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-38495_06-11-18 | <2                 | <2                | 1.5                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-38934_16-11-18 | <2                 | <2                | 0.9                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-38937_16-11-18 | <2                 | <2                | 1                   | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-38956_16-11-18 | <2                 | <2                |                     | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-38960_16-11-18 | <2                 | <2                | 0.5                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-38195_25-10-18 | <2                 | <2                |                     | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-39199_16-11-18 | <2                 | <2                | 1.7                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-39500_16-11-18 | <2                 | <2                | 1                   | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-39527_16-11-18 | <2                 | <2                | 0.9                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-39541_16-11-18 | <2                 | <2                | 0.9                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-40234_27-11-18 | <2                 | <2                |                     | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-40268_27-11-18 | <2                 | <2                |                     | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-40271_27-11-18 | <2                 | <2                | 0.9                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-40274_27-11-18 | <2                 | <2                |                     | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-40490_27-11-18 | <2                 | <2                | 0.8                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-40525_27-11-18 | <2                 | <2                | 1                   | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-41004_28-11-18 | <2                 | <2                | 0.7                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-41266_28-11-18 | <2                 | <2                | 0.8                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-41602_28-11-18 | <2                 | <2                |                     | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-41505_28-11-18 | <2                 | <2                | 0.8                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-41563_28-11-18 | <2                 | <2                | 1.2                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-42189_12-10-18 | <2                 | <2                | 0.7                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-42265_12-10-18 | <2                 | <2                | 0.9                 | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-42306_12-10-18 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-42479_12-10-18 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 220819_IANESCO_Extrait-43145_12-10-18 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-8343_26-03-19  | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-9178_03-04-19  | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-9291_03-04-19  | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-9606_03-04-19  | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-10300_05-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-10304_05-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-10337_05-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-10341_05-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-10451_05-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |

|                                       |                    |                   | Picloram            |                  |
|---------------------------------------|--------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Fichier data                          | Quinmerac<br>ng/mL | Picloram<br>ng/mL | Déecté à ~<br>ng/mL | Dicamba<br>ng/mL |
| 230819_IANESCO_Extrait-10455_05-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-10527_10-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-10530_10-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-11173_15-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-11177_15-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-11310_15-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-11314_15-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-11477_15-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-11898_18-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-11902_18-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-11940_18-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-11943_18-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-11964_18-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-11973_18-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-11976_18-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-12140_24-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-12142_24-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-12186_24-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-12190_24-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-12759_30-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-12795_30-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-13031_30-04-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Extrait-13849_07-05-19 | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 220819_IANESCO_Blanc_06-11-18         | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 220819_IANESCO_Blanc_16-11-18         | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 220819_IANESCO_Blanc_27-11-18         | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 220819_IANESCO_Blanc_28-11-18         | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 220819_IANESCO_Blanc_12-10-18         | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Blanc_18-04-19         | <2                 | <2                | /                   | <2               |
| 230819_IANESCO_Blanc_24-04-19         | <2                 | <2                | /                   | <2               |



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte  
tél. 03 44 55 64 04 - [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org)