

# RAPPORT FINAL

Convention ONEMA-LNE n° 1187/08 - Document DMSI/2 - Page 1/67

Programme AQUAREF 2008

## **ESQUISSE SUR LES ENJEUX ET PERSPECTIVES LIES A LA PRESENCE DES PESTICIDES EN FRANCE Panorama des approches méthodologiques pour la mesure dans les eaux**

**Rédacteur : Sophie LARDY-FONTAN**

**Février 2009**

**La reproduction de ce document n'est autorisée que sous sa forme intégrale.  
Il comporte 67 pages**

## Esquisse sur les enjeux et perspectives liées à la présence des pesticides en France – Panorama des approches méthodologiques pour la mesure dans les eaux.

Titre : Esquisse sur les enjeux et perspectives liées à la présence des pesticides en France – Panorama des approches méthodologiques pour la mesure dans les eaux.

Auteur : Laboratoire National de métrologie et d'Essais

Sujet (mots-clés) : enjeux, perspectives, pesticides, approches méthodologiques pour la mesure dans les eaux

Résumé : Généralités sur les pesticides, leur mode d'introduction et leur devenir dans l'environnement aquatique. Toxicité et principales données de la présence des pesticides en France. L'échantillonnage et le problème de la représentativité des données : nouveaux outils d'échantillonnage des pesticides : exemple de l'échantillonnage passif avec étude de cas. L'analyse des pesticides par les méthodes normalisées et par les méthodes encore au stade de la recherche. Réflexion sur les méthodologies d'analyse des pesticides dans l'environnement.

Diffuseur : AQUAREF

Contributeurs :

Date de publication : 2009-02-01

Type : Texte

Format : .pdf

Identifiant :

Langue : FR

Couverture géographique :

Couverture temporelle :

Droits d'usage : domaine public

URL :

## SYNTHESE

L'étude de la présence et du devenir des pesticides dans l'environnement apparaît plus que jamais comme une priorité, au regard des deux risques écotoxicologiques et toxicologiques (ou sanitaires) liés à leur présence dans les écosystèmes. Pour y répondre, il est nécessaire de générer des données permettant de caractériser le milieu environnemental, car comme le souligne un certain nombre d'auteurs, les données analytiques constituent les fondements du système européen d'évaluation, notamment dans le cadre de la Directive Loi Cadre sur l'eau (DCE). Or les laboratoires d'analyses soumis à la contrainte rapport coût-efficacité, amenée par le nombre croissant de données à fournir, doivent développer des méthodes dont les seuils de quantification sont de plus en plus bas afin de satisfaire à des seuils réglementaires. Ces objectifs sont d'autant plus contraignants que l'activité de ces laboratoires s'exerce dans un contexte fortement concurrentiel.

A ce titre, la grande hétérogénéité des données rapportées, à l'échelle du territoire et dans le temps, est particulièrement notable concernant la présence de résidus de pesticides dans l'environnement et tout spécialement dans les écosystèmes aquatiques. Même si les «dynamiques» d'usages de ces molécules (par exemple les cycles agricoles) et les dynamiques intrinsèques au milieu peuvent être avancées comme facteur explicatif, l'hypothèse d'une forte incertitude liée aux procédures d'échantillonnage et à l'analyse ne peut être écartée.

Le LNE, de par sa mission d'amélioration de la qualité métrologique<sup>1</sup> et de l'incertitude<sup>2</sup> des mesures chimiques, a pour objectifs d'entreprendre une **analyse métrologique des données** de l'état de contamination des masses d'eaux par les pesticides issues d'une part des méthodologies «conventionnelles» et d'autre part des méthodologies «nouvelles».

Ce travail, à destination des acteurs de l'eau (communauté impliquée dans la recherche et la gestion de la qualité chimique des milieux), a pour objectifs de : **sensibiliser à la complexité de l'étude et de la compréhension du devenir des pesticides dans l'environnement et la complexité analytique liée à leur étude dans les matrices environnementales.**

Ce rapport se propose de présenter un large panorama des connaissances sur les pesticides, sans être totalement exhaustif puisque lié principalement aux substances réglementées ou en passe de le devenir d'une part dans le cadre de l'application de la directive cadre sur l'eau et d'autre part dans le cadre de l'application des directives régissant la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Dans une première partie (paragraphe I à V), une présentation des molécules et des enjeux liés à leur présence dans les écosystèmes aquatiques français est donnée. Dans une deuxième partie (paragraphe VI à IX), les méthodologies et les enjeux liés à l'analyse des résidus de pesticides dans l'environnement sont exposés et discutés.

Comme s'est attaché à le mettre en évidence ce document, la contamination de l'ensemble des compartiments de l'environnement est plus que jamais manifeste et justifie la mise en place de programme de recherche et de plan de gestion ambitieux: plan national santé environnement (PNSE I et II), plan interministériel de réduction des risques liés aux pesticides (PIRPP), observatoire des résidus de pesticides (ORP), plan ECOPHYTO 2018. Un **rapprochement** devra être envisagé afin de **mutualiser les forces de réflexion et d'action.**

D'un point de vue métrologique, ce document fait apparaître qu'un certain nombre de verrous restent encore à lever dans les démarches de validation de méthodes et que ce sont les capacités intrinsèques des laboratoires qui sont déterminantes dans la production de données quantitatives fiables.

Le recours à des matériaux de référence certifiés<sup>3</sup> et/ou la participation à des exercices d'inter-comparaison apparaissent comme des démarches d'assurance qualité à encourager et à épauler afin d'améliorer la fiabilité des données analytiques dans une optique d'élargissement des agréments des laboratoires. A ceci s'ajoute la conduite d'une réflexion, plus que jamais nécessaire, quant à la représentativité des données générées par les programmes de surveillance conventionnels. La considération de l'échantillonnage comme une source importante de l'incertitude apparaît comme primordiale.

Les faits exposés précédemment doivent constituer les éléments de réflexion et d'orientation des travaux futurs (à court et moyen terme) du LNE (mise en place de Matériaux de référence certifiés, calcul d'incertitudes) des partenaires AQUAREF, des laboratoires de recherche et des laboratoires prestataires.

Le développement des échanges entre les différents acteurs de la surveillance de la qualité des milieux aquatiques doit être encouragé pour progresser dans la validation des démarches méthodologiques en vue d'assurer la fiabilité et la traçabilité des données.

<sup>1</sup> Métrologie : ce qui touche tous les aspects théoriques et pratiques des mesurages.

<sup>2</sup> Incertitude : paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées.

<sup>3</sup> Matériau de référence certifié MRC : matériau de référence accompagné d'une documentation délivrée par un organisme faisant autorité et fournissant une ou plusieurs valeurs de propriétés spécifiées avec les incertitudes et les traçabilités associées, en utilisant des procédures valables. (d'après VIM, 2008)

*Ce rapport a été réalisé au titre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2008 dans le cadre du partenariat ONEMA – LNE 2008, au titre de l'action 2.1 «Amélioration des méthodes d'analyses» du domaine «chimie AQUAREF».*

**Suite du rapport page suivante**

## SOMMAIRE

<b>SYNTHESE.....</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>7</b>
<b>1. LES PESTICIDES : GENERALITES.....</b>	<b>7</b>
1.1. GENERALITES : CARACTERISTIQUES ET ORIGINES DE LA POLLUTION.....	7
<b>2. LES PESTICIDES : SOURCES ET DEVENIR DANS L'ENVIRONNEMENT .....</b>	<b>10</b>
2.1. INTRODUCTION DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE.....	10
2.2. DEVENIR DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE.....	11
<b>3. LES PESTICIDES : TOXICITE.....</b>	<b>12</b>
<b>4. LES PESTICIDES : DONNEES DE PRESENCE EN FRANCE .....</b>	<b>13</b>
4.1. DONNEES DE PRESENCE DANS LES PHASES ATMOSPHERIQUES .....	13
4.2. DONNEES DE PRESENCE DANS LES REJETS DE STATIONS D'EPURATION .....	14
4.3. DONNEES DE PRESENCE DANS LES MILIEUX AQUATIQUES .....	16
4.4. PRESENCE DANS LES EAUX A DESTINATION DU CONSOMMATEUR .....	17
4.5. DONNEES DE PRESENCE DANS LES SOLS .....	18
4.6. REGLEMENTATIONS ENVIRONNEMENTALES .....	18
4.7. REGLEMENTATIONS SANITAIRES .....	19
<b>5. L'ECHANTILLONNAGE.....</b>	<b>20</b>
5.1. GENERALITES .....	20
5.2. LE PROBLEME DE LA REPRESENTATIVITE DES DONNEES .....	22
5.3. PRINCIPE DE L'ECHANTILLONNAGE PASSIF.....	23
5.4. APPLICATION DES NOUVEAUX OUTILS D'ECHANTILLONNAGE A L'ETUDE DES PESTICIDES DANS LES MILIEUX NATURELS .....	24
5.5. ETUDE DE CAS : L'ATRAZINE DANS LA MEUSE (SWIFT-WFD).....	26
5.6. LE SUIVI DE LA QUALITE DE L'ENVIRONNEMENT DANS LE CADRE DCE : REFLEXIONS.....	28
<b>6. L'ANALYSE DES PESTICIDES PAR LES METHODES NORMALISEES.....</b>	<b>28</b>
<b>7. L'ANALYSE DES PESTICIDES PAR LES METHODES AU « STADE RECHERCHE » .....</b>	<b>32</b>
7.1. LES TECHNIQUES D'EXTRACTION.....	32
7.2. LES TECHNIQUES D'ANALYSE.....	33
7.3. ASSURANCE QUALITE ET CONTROLE QUALITE (QA/QC).....	36
7.4. LE CAS PARTICULIER DE L'ANALYSE DU GLYPHOSATE ET DE SON METABOLITE L'AMPA ..	39

<b>8. REFLEXIONS SUR LES METHODOLOGIES D'ANALYSE DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT .....</b>	<b>42</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>43</b>
<b>ANNEXE 1.....</b>	<b>45</b>
<b>ANNEXE 2.....</b>	<b>56</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>61</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>62</b>

## Introduction

Parce que les milieux aquatiques ont toujours été intimement liés à l'essor économique (croissance démographique, essor industriel, agriculture intensive, tourisme de masse), les systèmes aquatiques sont devenus l'ultime déversoir des déchets liés à nos modes de vie. D'importants efforts de recherche ont été conduits à l'échelle nationale et européenne afin de caractériser la présence et le devenir de ces molécules dans l'environnement et d'évaluer les effets écotoxicologiques et toxicologiques liés à leur exposition. Les observations permettent de conclure en un état de contamination généralisée des écosystème et ont conduit à la mise en place de politiques de gestion, parmi lesquelles la directive cadre européenne sur l'eau (2000/60/CE dite DCE, EC 2000). Cette directive établit un cadre pour une politique commune dans le domaine de l'eau. Elle vise les objectifs suivants : prévenir l'altération de l'état des masses d'eau, améliorer l'état des masses d'eau, lutter contre les pollutions par les toxiques notamment en fixant la réduction, voire la suppression des rejets de substances dangereuses, respecter les normes et objectifs dans les zones protégées.

Les fondements de la DCE reposent sur la mise en oeuvre de programmes conventionnels de surveillance de paramètres qualitatifs et quantitatifs afin de mesurer l'état chimique des masses d'eau et leur évolution. L'évaluation, sans ambiguïté, de la qualité chimique des eaux repose sur la capacité des organismes en charge de la surveillance à assurer la comparabilité des données (comparabilité des données générées au sein d'un même laboratoire, comparabilité des données générées par les différents laboratoires mandatés dans les pays membres de l'union européenne, comparabilité des données générées dans le temps et dans l'espace). Ainsi, l'efficacité des programmes de surveillance dépendra, entre autres, de la capacité des laboratoires à mesurer l'état chimique des masses d'eau et leur évolution. Les données analytiques constituent donc un des fondements du système européen d'évaluation du bon état chimique.

Plus de 30 années de surveillance environnementale permettent d'affirmer le caractère ubiquiste des pesticides et de leurs produits de dégradation dans l'environnement auquel s'associent un risque écotoxicologique, un risque toxicologique et un risque sanitaire. En conséquence ces molécules sont des composés à rechercher prioritairement et sont soumises à des seuils réglementaires. Elles font, entre autres, partie des listes d'action fixées par la DCE (EC 2000, 2008).

### **1. LES PESTICIDES : Généralités**

#### **1.1. Généralités : Caractéristiques et origines de la pollution**

Les pesticides - étymologiquement « tueurs de fléaux » - sont des produits obtenus le plus souvent par synthèse chimique et dont les propriétés toxiques permettent de lutter contre les organismes nuisibles. D'un point de vue réglementaire, il faut distinguer les pesticides utilisés principalement pour la protection des végétaux appelés produits phyto-pharmaceutiques (directive 91/414/CE) ou plus communément produits phytosanitaires et des biocides utilisés pour d'autres usages (définis notamment dans la directive 98/8/CE).

Par exemple, un insecticide sera un produit phytosanitaire s'il est utilisé sur du blé mais un biocide dès lors qu'il est utilisé sur du bois de charpentes.

Sous l'angle des résidus retrouvés dans les eaux lors des contrôles sanitaires ou de la surveillance environnementale de la qualité des eaux, il s'agit du paramètre «pesticides» qui inclut toutes les substances permettant de lutter contre les organismes nuisibles, qu'ils soient utilisés en agriculture ou dans le cadre des activités d'équipement, de transport, des collectivités locales, et des particuliers.

### **a) La grande famille des pesticides**

Le terme de pesticides englobe un nombre très important de composés. Les pesticides sont généralement des mélanges résultant de l'association de deux types de substances :

- une ou plusieurs matières actives qui confèrent au produit l'effet désiré,
- un ou plusieurs additifs qui renforcent les performances du mélange.

En France, 500 matières actives sont effectivement homologuées et entrent dans la composition de près de 3 000 spécialités commerciales utilisées en agriculture (Observatoire des résidus de pesticides). En 2004, sur les 76 000 tonnes de pesticides commercialisés, 90% à 94% l'ont été pour des usages agricoles (et cela sans compter les usages illicites). Les pesticides disponibles sur le marché sont caractérisés par une telle variété de structures chimiques, de groupements fonctionnels ou bien encore d'activités que leur classification est très complexe, deux modes de classification ont été retenus : le premier repose sur le type de parasites à contrôler, le second tient compte de la nature chimique de la substance active majoritaire dans le mélange.

#### **Ø Premier mode de classification**

**Tableau 1 : Classification des pesticides selon le type de parasites qu'ils ciblent.**

<b>Classes</b>	<b>Cibles</b>	<b>Modes d'action</b>
Insecticides	Protection des plantes contre les insectes	- Neurotoxiques ; - Régulation de la croissance ; - Perturbation du métabolisme glucidique.
Herbicides	Végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger	- Perturbation de l'auxine ; - <i>Perturbation de la photosynthèse</i> ; - <i>Inhibition de la division cellulaire</i> ; - Inhibition de la synthèse lipidique cellulosique.
Fongicides	Prolifération des maladies des plantes induites par les champignons et/ou les bactéries	- Inhibition respiratoire ; - Inhibition de la division cellulaire ; - Perturbation activités de biosynthèse ; - Perturbation du métabolisme glucidique.
Acaricides	Lutte contre les acariens	- Perturbation de la respiration cellulaire ; - Perturbation de la croissance et de développement ; - Neurotoxiques.
Rodenticides	Lutte contre les rongeurs	- Cytotoxiques ; - Cardiotoxiques ; - Hémorragiques.
Nématocides	Lutte contre les nématodes	-
Molluscicides	Lutte contre les mollusques (limace, escargots)	-
Corvicides	Lutte contre les oiseaux ravageurs	-

### Ø Deuxième mode de classification

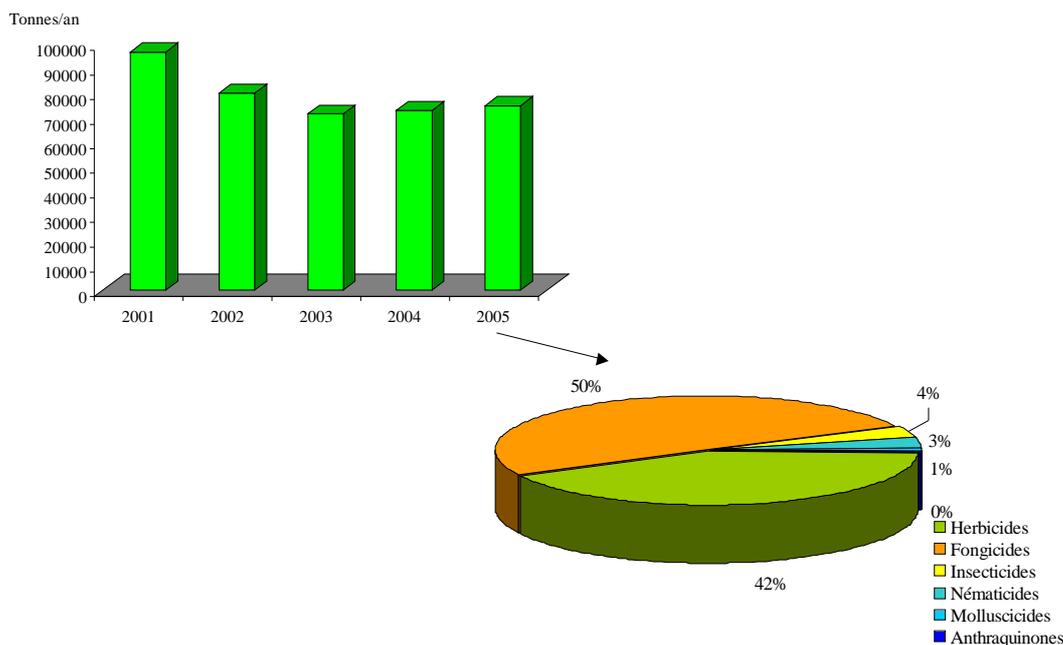
Il tient compte de la nature chimique de la substance active majoritaire dans le mélange commercial. Les principales classes sont :

- Les organochlorés,
- Les organophosphorés,
- Les carbamates,
- Les triazines,
- Les urées substituées,
- Les pyréthroïdes.

Des exemples de structures chimiques de résidus de pesticides sont donnés en Annexe 1.

#### **b) Le marché des pesticides en France**

Les substances actives commercialisées représentent, en 2002, près de 80 000 tonnes, d'après les données de l'Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP). Aucune donnée sur les biocides n'est actuellement disponible. Les évolutions des ventes sont essentiellement liées aux facteurs agronomiques et à la mise en œuvre de la taxe générale sur les activités polluantes (TGAP) en 2000, qui a conduit à un stockage en 1999. Entre 2001 et 2002, une diminution globale des ventes de pesticides a été constatée. Elle est due principalement aux fongicides minéraux qui diminuent de 33 %.



**Figure 1** : Evolution du marché des pesticides en France sur la période 2001-2005 (d'après les données de l'Union des Industries de la protection des plantes UIPP).

## 2. LES PESTICIDES : sources et devenir dans l'environnement

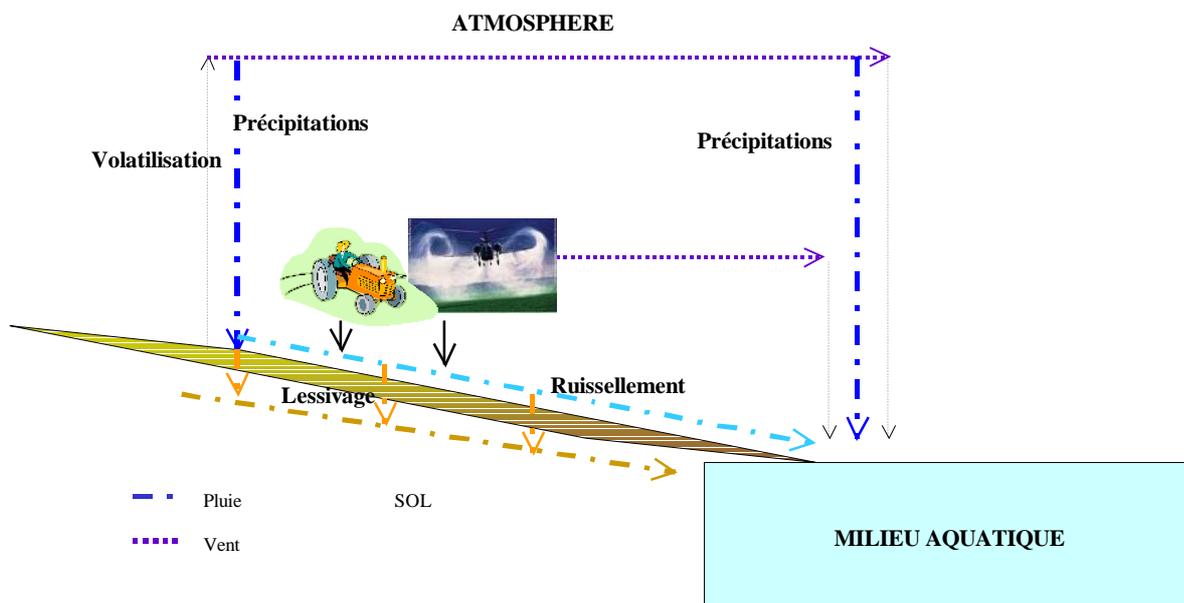
### 2.1. Introduction des pesticides dans l'environnement aquatique

L'utilisation de produits phytosanitaires est à l'origine des concentrations anormales de pesticides ou de produits apparentés dans l'environnement et, en particulier, dans les ressources en eau. Ils proviennent non seulement de l'utilisation en agriculture mais également d'autres activités : entretien d'espaces verts par les collectivités locales, désherbages des voies ferrées, accotements des routes et autoroutes par les services publics, entretiens des jardins par les particuliers...

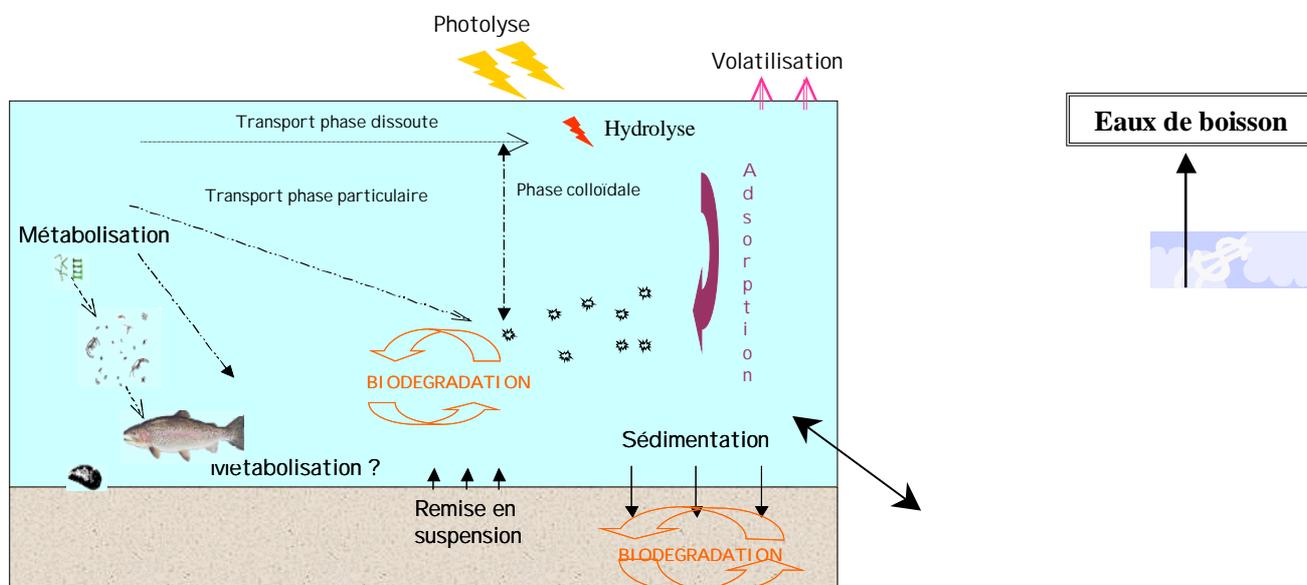
L'introduction des pesticides dans l'environnement aquatique peut se faire de manière directe ou indirecte. L'introduction directe est, en général, ponctuelle et peu fréquente ; elle peut résulter d'accidents mais aussi correspondre à des traitements de cultures inondées ou situées à proximité d'un cours d'eau.

Le cas général reste celui de l'introduction indirecte liée au traitement d'une zone éloignée du milieu aquatique.

La contamination des ressources en eaux «brutes», utilisées pour la production d'eau potable provient du lessivage des végétaux traités et des sols par la pluie qui ensuite ruisselle dans les eaux de surface (rivières, fleuves, lacs ...) et des phénomènes d'infiltration qui s'effectuent vers les eaux souterraines.



Suite du rapport page suivante



**Figure 2 : Sources et devenir des pesticides dans l'environnement aquatique.**

## 2.2. Devenir des pesticides dans l'environnement aquatique

Introduits sur ou dans les sols, ces composés vont alors pouvoir interagir avec le milieu. Selon leurs caractéristiques physico-chimiques (solubilité, log Kow, ...), ils seront adsorbés sur des particules (par exemple le DDT, le lindane) ou ils resteront majoritairement sous forme libre (par exemple les triazines). Leur volatilité est également importante car elle peut conduire à un transfert très rapide vers un milieu aquatique très éloigné (Goedicke 1989; Schomburg 1991).

Dès leur introduction dans le milieu, les pesticides peuvent être soumis à une dégradation physique (Mansour, Mamouni et al. 1989), chimique (Chapman and Cole 1982; Chapman and Harris 1982) ou biologique (Chapman and Cole 1982; Chapman and Harris 1982; Arbeli and Fuentes 2007; Krishna and Philip 2009). La dégradation des produits phytosanitaires peut être plus ou moins complète, de façon biotique ou abiotique, dans tous les compartiments de l'environnement. Les liaisons chimiques de ces molécules sont détruites par photodégradation, par hydrolyse aqueuse ou par biodégradation (principalement microbienne). L'utilisation de rapports moléculaires entre les composés parents et les métabolites constitue des indices géochimiques du temps de séjour des produits phytosanitaires dans les sols ou une indication des apports récents dans les eaux continentales. De ce fait, l'utilisation du rapport dééthylatrazine, produit de dégradation principal de l'atrazine, sur atrazine (DAR) permet de comprendre le comportement géochimique de l'atrazine (Pereira, Rostad et al. 1990). Ainsi, lors des périodes d'épandage, le DAR est faible alors qu'il est plus élevé en dehors des périodes d'application en raison de la dégradation de l'atrazine en dééthylatrazine. Ce même type d'approche pourrait être appliqué pour le glyphosate et son principal produit de dégradation l'AMPA (acide d'aminométhylphosphonique).

Les temps de demi-vie des pesticides dans l'environnement sont extrêmement variables compris entre quelques jours pour les molécules les moins persistantes telles que le diuron à plusieurs dizaines d'années pour les plus rémanentes telles que le DDT ou le lindane (Annexe 1).

Au regard de leur propriétés intrinsèques notamment leur caractère lipophile (et liposoluble) certains résidus de pesticides présentent de fortes capacités à se bioconcentrer et à se bioaccumuler au sein des chaînes trophiques; c'est notamment le cas du lindane ou du DDT (Annexe 1).

Une synthèse des principales propriétés des pesticides visés par la DCE est présentée en Annexe 1 .

### 3. LES PESTICIDES : Toxicité

De manière générale, dans la littérature scientifique, il a été démontré que les pesticides peuvent engendrer des effets sur la santé des organismes telles que des troubles de la reproduction, du développement et du système nerveux (Source du Ministère de la Santé). Le Tableau 2 présente de manière générale la toxicité connue et exercée par les grandes familles de pesticides et permet de mettre en évidence la large palette d'effets que ces molécules sont susceptibles d'induire sur des organismes modèles exposés (en laboratoire).

Cette approche permet également d'appréhender la complexité de l'étude des effets des expositions à ces molécules dans les milieux naturels où elles sont présentes en mélanges complexes et au sein desquels des effets additifs, synergiques ou antagonistes sont susceptibles de se dérouler. Ces phénomènes cruciaux commencent à peine à être évalués et pourraient être responsables d'une part d'une sous estimation des risques toxicologiques et écotoxicologiques liés à la présence de ces molécules (même en faibles concentrations) dans l'environnement et une sur-estimation des doses journalières admissibles.

**Tableau 2 : Données générales sur la toxicité des grandes familles de pesticides.**

Famille de pesticides	Reprotoxicité	Tératogénéité	Mutagénéité	Cancérogénéité	Organotoxicité	Neurotoxicité
<b>Pyréthroïdes</b>	Pas d'effets significatifs, sur des animaux exposés. A l'exception de la perméthrine, rémethrine	Pas d'effets significatifs ni sur le développement ni sur naissance	Pas d'effets sur des animaux exposés	Pas d'effets cancérogènes pour la plupart, à l'exception la Cyperméthrine classée comme cancérogène possible pour l'Homme.(U.S.)	Foie (pour de hautes concentrations)	Système Nerveux Central
<b>Carbamates</b>	Pas d'évidence quant à leurs effets sur la reproduction	Pas d'effets significatifs. Improbable chez l'Homme.	Pas d'effets significatifs. Improbable chez l'Homme.	Pas d'évidence quant à leurs effets cancérogènes.	Cœur (poids) Glandes surrénales	Neuromédiation : Activité Acétylcholinestérase
<b>Organophosphates</b>	Improbables effets chez l'Homme pour des doses attendues dans l'environnement.	Improbables effets chez l'Homme pour des doses attendues dans l'environnement	Certains composés ont montré des activités mutagéniques sur certaines cellules humaines. Effets improbables pour des doses attendues dans l'environnement	Improbables effets chez l'Homme pour des doses attendues dans l'environnement. Cependant, le Dichlorvos est classé comme cancérogène possible pour l'Homme (U.S)	Glandes surrénales  Cerveau  Foie	Neuromédiation : Inhibition de l'activité Acétylcholinestérase.   Système Nerveux Central
<b>Hydrocarbones chlorés</b>	Improbables effets chez l'Homme pour des doses attendues dans l'environnement	Improbables effets chez l'Homme pour des doses attendues dans l'environnement	Pas d'effets démontrés, à l'exception de l'Endosulfan .	Parce que ces composés ont entraîné des tumeurs chez des rats exposés, ils ont été classés comme cancérogènes probables pour l'Homme par l'E.P.A.	-	-
<b>Triazines et Triazoles</b>	Improbables effets chez l'Homme pour des doses attendues dans l'environnement	Improbables effets chez l'Homme dans ces circonstances normales dans l'environnement	Pas d'effets mutagéniques . 1 étude a montré une activité mutagénique de l'amitrole sur cellules.	Etudes ont montré une activité cancérogène de l'amitrole sur le foie et la thyroïde d'animaux exposés.	Thyroïde  Foie (pour de hautes concentrations)	-
<b>Urées</b>	Pour la plupart, pas d'effets clairement identifiés	Certains composés (Linuron, Diuron) ont montrés des effets sur le développement foetal.	Pas d'effets démontrés pour les composés testés (Linuron, Diuron, Fluometuron, Tebuthiuron)	Certains composés ont montré des activités cancérogènes sur des animaux exposés	Foie Pancréas Voie de l'hématopoïèse. Rein	-

Une synthèse du potentiel écotoxicologique et toxicologique présenté par les pesticides visés par la Directive loi cadre sur l'eau est présentée en Annexe 1.

#### 4. LES PESTICIDES : Données de présence en France

Parce que la problématique de la compréhension du cycle biogéochimique des pesticides dans l'environnement réside dans la connaissance de la contamination de l'ensemble des compartiments de l'environnement (atmosphérique, terrestre et aquatique). En conséquence, les données de présence et les concentrations mesurées en pesticides dans les différents compartiments de l'environnement en France seront exposées.

##### 4.1. Données de présence dans les phases atmosphériques

Les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) ont mis en évidence, dans le cadre de leurs travaux de surveillance, la présence de pesticides dans tous les compartiments atmosphériques et cela dans des concentrations variables (Expertise Scientifique Collective INRA-Cemagref, 2005). Les données actuellement en cours de synthèse ne sont pas diffusées. De même, le MGRGF (Mouvement pour le droit et le respect des générations futures) a effectué une synthèse des principales études réalisées en France sur des dosages de pesticides amenés par les eaux de pluies. Les résultats mettent en évidence que les concentrations sont significatives et qu'elles doivent être considérées comme des sources et des vecteurs de contamination dans l'environnement (Tableau 3).

Par contre, cette étude met en évidence le manque de représentativité de ces données au regard du faible nombre de molécules et de sites considérés. A ces considérations peuvent également s'ajouter des limitations analytiques puisqu'il n'existait pas de normes de prélèvements des pesticides dans l'air lorsque ces études ont été réalisées.

**Tableau 3 : Les pesticides dans l'air et l'eau de pluie en France (<http://www.mdrgf.org/>, issu de Environnement Magazine, mai 2000).**

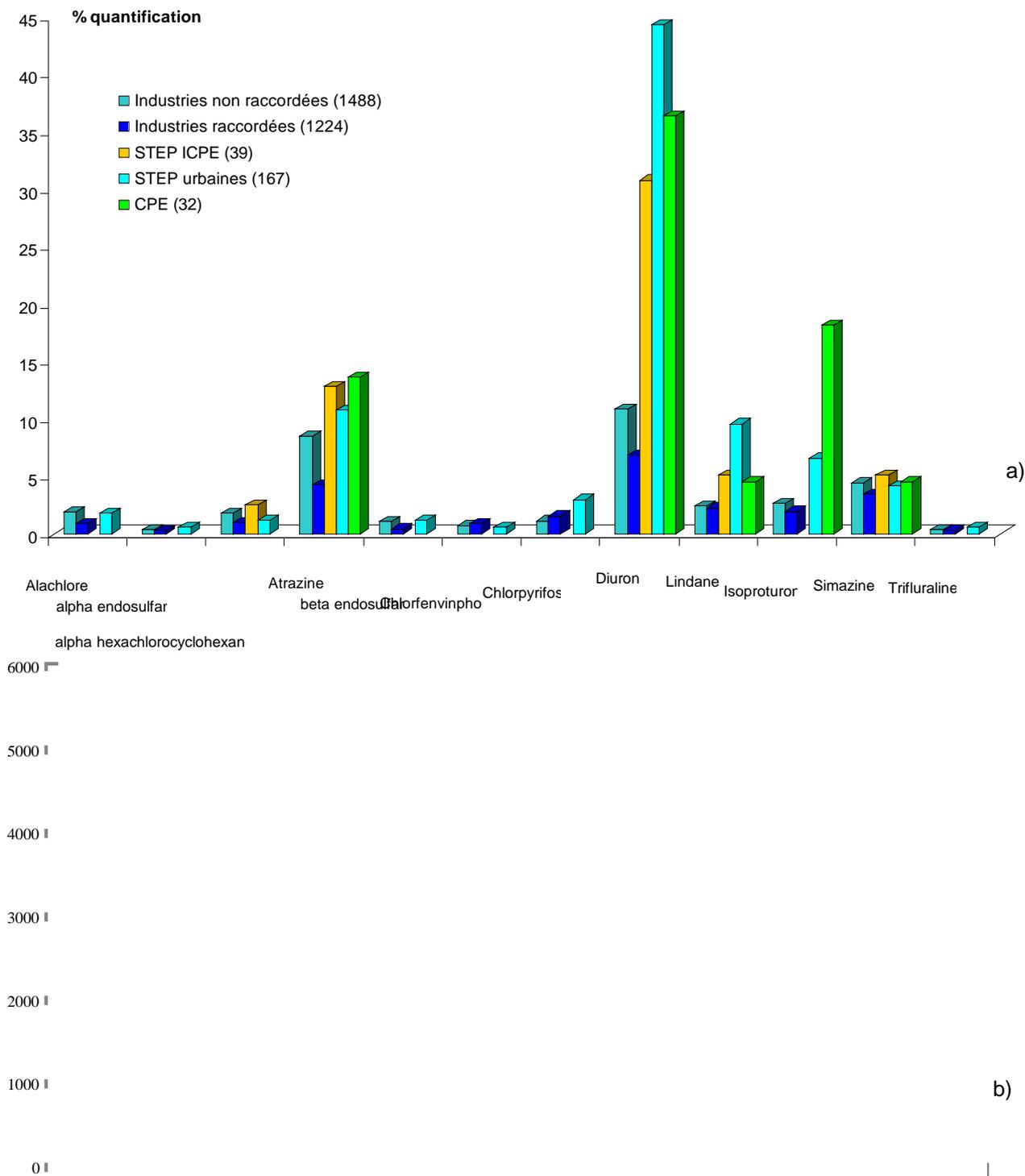
Centre d'étude	Année	Milieu de l'étude	Molécules de pesticides	Concentrations	Nombre d'échantillons dépassant 0,1µg.l <sup>-1</sup>
INRA de Rennes	1995-1996	Eau de pluie	Atrazine,alachlore,dinoterbe,simazine	78 % des échantillons contiennent des pesticides: métolachlore, isotroturon, diuron,pentachlorophénol	60 % des échantillons
Ecole pratique des hautes études EPHE	1986-1987	Eau de pluie	Pesticides de la famille des Triazines	Entre 0,35 et 0,81 µg.l <sup>-1</sup>	-
FREDEC (région Centre)	1997-1998	Eau de pluie	21 pesticides dont 17 herbicides	0,05 à plus de 1µg.l <sup>-1</sup>	19 échantillons sur 32 échantillons
FREDEC (région Centre)	1998	Eau de pluie	Herbicides du colza (Trifluraline, Métazachlore, Tébutame)	0,1 à 4 µg.l <sup>-1</sup>	11 échantillons sur 32 échantillons
Institut Pasteur de Lille (région Nord)	1999-2003 (encore en cours...)	Eau de pluie	Atrazine et ses produits de dégradation, Simazine, Isoproturon, Diuron	Jusqu'à 3 µg.l <sup>-1</sup>	-

**FREDEC** Fédération Régionale de Défense contre les Ennemis des Cultures ; Région Centre.

#### 4.2. Données de présence dans les rejets de stations d'épuration

Les pesticides présentés dans la Figure 3 sont classés comme substances prioritaires selon la DCE. L'hexachlorocyclohexane est classé comme dangereux prioritaire. A l'exception de l'atrazine, la simazine et du diuron qui ont été quantifiés dans les rejets de stations d'épuration à des fréquences élevées; la grande majorité des pesticides recherchés a été mesurée à des teneurs quantifiables dans seulement 4% à moins de 1% des sites concernés par l'action RSDE (Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux ; rapport RSDE, 2007) .

Suite du rapport page suivante



**Figure 3 : Les pesticides dans les eaux des rejets de stations d'épuration, en France. Données du RSDE pour l'année 2007 (<http://rsde.ineris.fr>).**

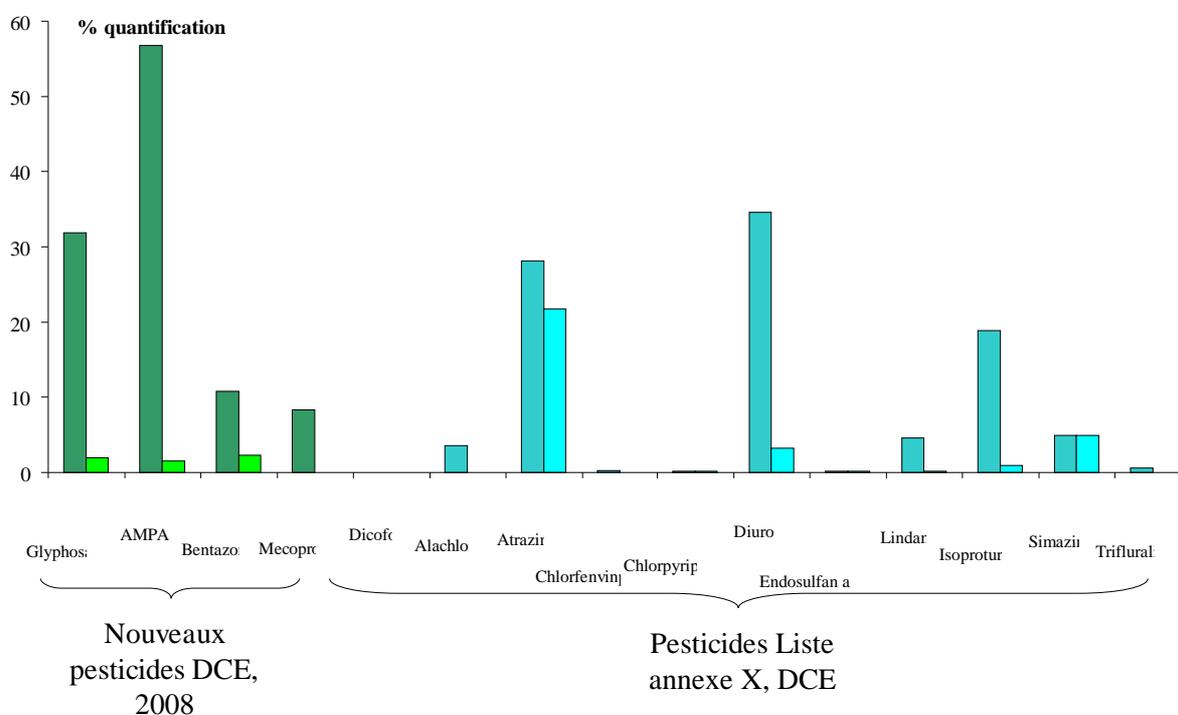
- a) Données de présence de certains pesticides dans les rejets de stations d'épuration (entre parenthèses, nombre total de sites étudiés).
- b) Flux de pesticides (g/j), en France, par les rejets de station de stations d'épuration.

### 4.3. Données de présence dans les milieux aquatiques

#### Données de présence dans les eaux de surface et les eaux souterraines

Une contamination quasi généralisée des eaux de surface et des eaux souterraines par les pesticides est mise en évidence, année après année, par les travaux de synthèse publiés par l'IFEN (

Figure 4). Ils présentent les données de présence mesurées au cours l'année 2005 d'une part pour les pesticides déjà inclus comme substances prioritaires (EC, 2000) et d'autre part pour les 5 molécules en cours d'évaluation (EC, 2008). Ces résultats confirment que les herbicides sont les molécules les plus fréquemment quantifiées à l'échelle des masses d'eaux (comme défini par la DCE). En effet, le glyphosate (principe actif du désherbant RoundUp) et son produit de dégradation, l'AMPA, sont devenus les substances les plus préoccupantes pour la pollution des eaux de surfaces en France. En effet, l'AMPA est trouvé dans plus de 55% des eaux analysées et le glyphosate dans plus de 30%. D'autres substances, comme le diuron ou l'isoproturon, complètent ce tableau aux côtés des substances maintenant interdites mais toujours présentes comme l'atrazine et la simazine.



**Figure 4 : Données de présence de certains pesticides dans les eaux en France pour l'année 2005 (IFEN).** Le graphique présente les pourcentages de quantification, dans les eaux de surface (deuxième barre de l'histogramme pour chacune des molécules) et les eaux souterraines (première barre de l'histogramme pour chacune des molécules), à la fois pour les pesticides prioritaires de la DCE et pour les pesticides en cours d'évaluation (EC, 2008).

Plus largement, les données générées ne permettent pas de caractériser les niveaux de contamination de manière précise et ainsi d'estimer les niveaux d'exposition. En effet, force est de constater que ces données manquent d'homogénéité, de représentativité, d'exhaustivité.

Ces considérations sont renforcées dès lors que l'intérêt se porte aux données de contaminations des eaux de transfert et des eaux marines qui, bien que prises en compte dans le cadre de la DCE, sont peu renseignées (exception faite des organochlorés, réseau RNO IFREMER).

### Ø Concentrations dans les sédiments

Les données concernant la contamination des phases solides par les pesticides sont parcellaires. A l'exception du Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (IFREMER) qui, depuis 1974, fournit des données de contaminations des sédiments marins par le DDT et ses dérivés, le lindane et ses dérivés. Le

Tableau 4 résume certaines données obtenues au niveau du bassin de la Seine (sédiments d'eaux douces et sédiments marin) et permet de mettre en évidence que ce compartiment apparaît comme un réservoir pour les résidus de pesticides dans l'environnement.

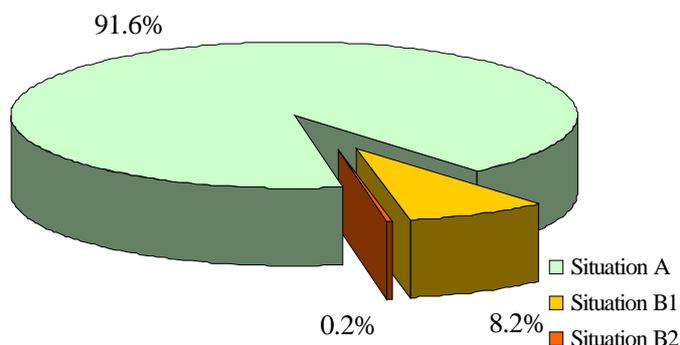
**Tableau 4 : Concentrations de quelques pesticides sur le bassin versant de la Seine**  
(d'après Agence de l'eau Seine Normandie, AESN).

Molécules	Localisation	Données	Remarque
Diuron	Bassin Seine Normandie 2003-2005	141 µg.kg <sup>-1</sup>	1 seule donnée
Lindane	Bassin Seine Normandie 2003-2005	2,7 à 3 µg.kg <sup>-1</sup> (poids sec)	2 données supérieures à la limite de quantification sur 360 analyses
	Estuaire Seine	<1 à 2,5 µg.kg <sup>-1</sup> (poids sec)	-fréquence de quantification et nombre total d'analyses non communiqués
Endosulfan	Bassin Seine Normandie 2003-2005	1-22 µg.kg <sup>-1</sup> (poids sec)	-fréquence de quantification et nombre total d'analyses non communiqués
	Estuaire Seine	<1 à 11 µg.kg <sup>-1</sup> (poids sec)	-fréquence de quantification et nombre total d'analyses non communiqués
Alachlore	Bassin Seine Normandie 2003-2005	14 µg.kg <sup>-1</sup>	-fréquence de quantification et nombre total d'analyses non communiqués
Téfluthrine	Bassin Seine Normandie 2003-2005	1,4-16 µg.kg <sup>-1</sup> (poids sec)	2 données

#### 4.4. Présence dans les eaux à destination du consommateur

En 2007, l'eau distribuée a été de bonne qualité au regard des teneurs en pesticides mesurées (Figure 5) :

- 90,7 % de la population a été alimentée en 2007 par une eau dont la qualité respectait en permanence les limites de qualité fixées par la réglementation (Situation A) ;
- Pour 8,4 % de la population, les teneurs en pesticides mesurées ont dépassé les concentrations exigées par les limites de qualité mais sont restées inférieures à la valeur sanitaire maximale et/ou ont été observées pendant moins de 30 jours au cours de l'année 2007 (Situation B1). Il n'y a donc pas eu nécessité dans ces cas de restreindre les usages alimentaires de l'eau conformément aux recommandations émises en 1998 par le Conseil supérieur d'hygiène publique de France ;
- Des teneurs trop élevées en triazines et leurs métabolites, principalement l'atrazine, l'atrazine-déséthyl, l'atrazine-deisopropil sont à l'origine de l'ensemble des situations de restriction des usages alimentaires (Situation B2) de l'eau (139 unités de distribution (UDI) en situation B2). D'autres substances sont parfois associées à ces pesticides : simazine (1 UDI), isoproturon (3 UDI) (Bilan de la qualité de l'eau au robinet du consommateur vis-à-vis des pesticides, 2007).



Situation A : conformité des eaux ;  
Situation B1 : présence de pesticides à des concentrations supérieures aux limites de qualité, mais sans restriction d'usages de l'eau ;  
Situation B2 : présence de pesticides à des concentrations supérieures aux limites de qualité, conduisant à une restriction d'utilisation de l'eau distribuée pour la boisson et la préparation des aliments.

**Figure 5 : Données de qualité des eaux du robinet à destination du consommateur au regard de la contamination des résidus de pesticides (Direction Générale de la Santé, 2007).**

#### 4.5. Données de présence dans les sols

Bien que les sols puissent être considérés comme des réservoirs et des vecteurs de pesticides dans l'environnement, il n'existe pas de dispositifs de suivis des contaminations. Le cas du chlordécone en Martinique pourra peut-être engendrer un changement dans la politique de suivi de l'environnement.

### LES ASPECTS REGLEMENTAIRES

Les enjeux réglementaires associés à la présence des pesticides dans les écosystèmes aquatiques sont doubles : environnementaux et sanitaires.

#### 4.6. Réglementations environnementales

La directive du 23 octobre 2000 adoptée par le Conseil et par le Parlement européen définit un cadre pour la gestion et la protection des eaux par grand bassin hydrographique au plan européen (EC, 2000). Appelée à jouer un rôle stratégique et fondateur en matière de politique de l'eau, elle fixe en effet des objectifs ambitieux pour la préservation et la restauration de l'état des eaux superficielles (eaux douces et eaux côtières) et pour les eaux souterraines. Elle entraînera à terme l'abrogation de plusieurs directives. Ce sont celles relatives à la potabilité des eaux distribuées, aux eaux de baignade, aux eaux résiduaires urbaines et aux nitrates d'origine agricole restent en vigueur. En application de la DCE, il a été établi une liste de 41 substances prioritaires pour lesquelles devront être prises des mesures de réduction des rejets, émissions ou pertes dans un délai de 20 ans (novembre 2021). Seize pesticides figurent parmi les substances prioritaires : il s'agit d'herbicides (alachlore, atrazine, diuron, isoproturon, simazine, trifluraline), d'insecticides (chlorpyrifos, endosulfan, hexachlorocyclohexane dont le lindane, chlorfenvinphos, aldrine, dieldrine, endrine, isodrine, DDT) et d'un fongicide (hexachlorobenzène).

Selon la résolution du Parlement européen du 17 juin 2008, le parlement et le conseil ont adopté une directive fixant des normes de qualité environnementale (NQE) et amendant les directives 82/176/EEC, 85/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC et 200/60/EC (11486/3/2007-C6-0055/2008-2006/0129(COD)) (Tableau 5) (EC, 2008).

**Tableau 5 : Normes de qualités environnementales pour les résidus de pesticides fixées par la DCE (EC, 2008).**

	NQE moyenne annuelle ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )		NQE valeur maximale ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	
	Eaux de surface continentales	Autres Eaux	Eaux de surface continentales	Autres Eaux
Alachlore	0,3	0,3	0,7	0,7
Atrazine	0,6	0,6	2,0	2,0
Chlorfenvinphos	0,1	0,1	0,3	0,3
Chlorpyrifos	0,03	0,03	0,1	0,1
Aldrine	0,01	0,005	Non applicable	Non applicable
Dieldrine				
Endrine				
Isodrine				
DDT (pp'DDT)	0,025 (0,01)	0,025 (0,01)	Non applicable	Non applicable
Diuron	0,2	0,2	1,8	1,8
Endosulfan	0,005	0,0005	0,01	0,004
$\gamma$ -HCH	0,02	0,002	0,04	0,02
Isoproturon	0,3	0,3	1	1
Simazine	1	1	4	4
Trifluraline	0,03	0,03	Non applicable	Non applicable

A cette directive, s'ajoute celle du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration (Directive 2006/118/CE du parlement européen et du conseil, Journal Officiel du 27 décembre 2006). Elle fixe au travers de son annexe 1 les normes de qualité des eaux souterraines. Pour les substances actives de pesticides, ainsi que les métabolites et produits de dégradation et de réaction pertinents (comme définis par la Directive 91/414/CE et par l'article 2 de la Directive 98/8/CE), la norme est fixée à  $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$  de la substance individuelle et à  $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$  pour la somme des pesticides détectés et quantifiés dans le cadre de la procédure de surveillance.

#### 4.7. Réglementations sanitaires

Le code de la santé publique (CSP) édicte les dispositions réglementaires en matière d'eau potable pour les eaux brutes utilisées pour la production d'eau potable et les eaux distribuées au robinet du consommateur, en application des directives européennes 98/83/CE et 75/440/CEE et du décret 2001-1220 du 20 décembre 2001.

Pour les pesticides, des limites de qualité sont fixées dans les eaux brutes et dans l'eau au robinet du consommateur. Au-delà de ces valeurs, l'eau brute ne peut pas être utilisée pour produire de l'eau potable, sauf autorisation exceptionnelle délivrée par le préfet après avis du Conseil supérieur d'hygiène publique de France (CSHPF). Le Code de la santé publique précise que, par le terme «pesticide», on regroupe les insecticides, les herbicides, les fongicides, les nématocides, les acaricides, les algicides, les rodenticides et les produits antimoisissures organiques ainsi que les produits apparentés (notamment les régulateurs de croissance), leurs métabolites, produits de dégradation et de réaction pertinents (Tableau 6) (d'après observatoire des résidus de pesticides; <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/>).

**Tableau 6 : Réglementation de la teneur maximale pour la teneur des eaux de boissons en pesticides** (D'après Directive européenne 98/83/CE (EC, 1998) sur les eaux destinées à la consommation humaine et le décret 2001-1220.

	Réglementation des ressources en eaux	Eau potable (robinet)
Pesticide individuel	2 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pesticide, individuel	0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ , à l'exception : de l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'heptachloroépoxyde 0,03 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Somme des pesticides mesurés	5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pesticides	0,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$

Au travers de ce qui précède, il apparaît nécessaire de disposer de données supplémentaires afin de mieux caractériser l'impact spatio-temporel des pesticides. Or, l'analyse de pesticides dans les différentes matrices de l'environnement nécessite l'utilisation de techniques et de méthodologies d'analyse variées et puissantes, pour trois raisons primordiales :

- Les produits phytosanitaires appartiennent à des classes chimiques très diverses (larges gammes de propriétés physico-chimiques) ;
- Les produits phytosanitaires sont présents à l'état de traces dans des matrices complexes ;
- Les produits phytosanitaires sont soumis à des limitations de plus en plus strictes qui nécessitent des méthodologies de traitement des échantillons de plus en plus sensibles.

## 5. L'ECHANTILLONNAGE

### 5.1. Généralités

L'échantillonnage est primordial car il conditionne la pertinence de l'analyse. Il doit être de qualité mais également représentatif du milieu à caractériser; c'est une des composantes principales du calcul des incertitudes des données générées (Tableau 7).

**Tableau 7 : Les techniques d'échantillonnage normalisées pour les eaux**

<p><b>Echantillonnages d'eaux</b></p>	<p><b>NF EN ISO 5667-1</b> de 2007-03-01 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 1 : lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage</p> <p><b>NF EN ISO 5667-3</b> de 2004-06-01 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau</p> <p><b>ISO 5667-4:1987</b> de 1987-04-15 Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 4 : guide pour l'échantillonnage des eaux des lacs naturels et des lacs artificiels</p> <p><b>ISO 5667-5:2006</b> de 2006-04-15 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 5 : lignes directrices pour l'échantillonnage de l'eau potable des usines de traitement et du réseau de distribution</p> <p><b>ISO 5667-6:2005</b> de 2005-07-15 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 6 : lignes directrices pour l'échantillonnage des rivières et des cours d'eau</p> <p><b>ISO 5667-9:1992</b> de 1992-10-15 Qualité de l'eau. Échantillonnage. Parti E9 : guide pour l'échantillonnage des eaux marines</p> <p><b>ISO 5667-10:1992</b> de 1992-11-15 Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 10 : guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires</p> <p><b>ISO 5667-11:1993</b> de 1993-03-15 Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 11 : guide général pour l'échantillonnage des eaux souterraines</p> <p><b>ISO 5667-18:2001</b> de 2001-04-15 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 18 : lignes directrices pour l'échantillonnage des eaux souterraines sur des sites contaminés</p> <p><b>ISO 5667-20:2008</b> de 2008-03-15 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 20 : lignes directrices relatives à l'utilisation des données d'échantillonnage pour la prise de décision - Conformité avec les limites et systèmes de classification</p>
<p><b>Echantillonnage de solides</b></p>	<p><b>ISO 5667-12:1995</b> de 1995-12-01 Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 12 : guide général pour l'échantillonnage des sédiments.</p> <p><b>ISO 5667-13:1997</b> de 1997-12-15 Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 13 : guide pour l'échantillonnage de boues provenant d'installations de traitement de l'eau et des eaux usées</p> <p><b>ISO 5667-19:2004</b> de 2004-06-01 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 19 : lignes directrices pour l'échantillonnage des sédiments en milieu marin</p> <p><b>ISO 5667-17:2008</b> de 2008-10-01 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 17 : lignes directrices pour l'échantillonnage des matières solides en suspension</p> <p><b>NF EN ISO 5667-19</b> de 2005-03-01 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 19 : lignes directrices pour l'échantillonnage des sédiments en milieu marin</p> <p><b>NF EN ISO 5667-13</b> de 1998-10-01 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 13 : guide pour l'échantillonnage de boues provenant d'installations de traitement de l'eau et des eaux usées</p> <p><b>PR NF EN ISO 5667-15</b> de 0000-00-00 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 15: Lignes directrices générales pour la conservation et le traitement des échantillons de boues et de sédiments</p> <p><b>ISO 5667-15:1999</b> de 1999-08-01 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 15 : guide général pour la préservation et le traitement des échantillons de boues et de sédiments</p>

Pour obtenir des données de qualité, il est nécessaire de disposer de protocoles de qualité, et donc de valider des techniques qui comprennent l'échantillonnage et l'analyse. Bien que les procédures d'assurance et de contrôle de qualité analytique soient désormais considérées comme « standards » par la plupart des laboratoires responsables d'analyses de surveillance, les étapes telles que l'échantillonnage, le pré-traitement, le transport et la conservation des échantillons sont souvent négligées car considérées comme ne faisant pas partie intégrante de l'analyse. En d'autres termes, les procédures de manipulation des échantillons n'ont pas toujours fait l'objet d'attentions suffisantes en matière d'assurance qualité. En tant que telles, pourtant, elles devraient être prises en compte dans le développement de toute stratégie d'échantillonnage (y compris la sélection des sites, la fréquence d'échantillonnage, l'échantillonnage intégré, les mesures en ligne) (D'après Kramer, techniques de l'ingénieur). Un certain nombre de normes et recommandations régissent l'échantillonnage. Les principales méthodes normalisées sont exposées dans le Tableau 7.

## 5.2. Le problème de la représentativité des données

Dans le cadre DCE, les fréquences d'échantillonnages sont définies par un certain nombre de circulaires : la circulaire CE 2007/24 du 31 juillet 2007 pour les eaux de surface et la circulaire CE 2007/20 du 5 mars 2007 pour les eaux littorales et de transition. Elles fixent les fréquences d'analyse à 12 prélèvements par an pour les pesticides de la liste DCE pour l'ensemble des sites et 4 fois par an pour les pesticides faisant partie de la liste « pesticides » pour 25% des sites. Dans le cadre des eaux destinées à la consommation humaine, la fréquence d'analyses (à la ressource et au niveau du réseau de distribution) est fixée par le décret 2001-1220. Elle est comprise entre 0,2 fois par an pour les plus petites unités à plusieurs centaines d'analyses par an pour les plus importantes. Ces éléments sont présentés dans l'Annexe II de ce rapport.

Au niveau des programmes de surveillance des systèmes littoraux, l'IFREMER *via* le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO) conduit une activité de surveillance par une approche de biosurveillance (biomonitoring). De 1979 à 2002, les niveaux de présence de certains pesticides (DDT, DDD, DDE, gamma HCH (lindane), alpha HCH) ont été mesurés quatre fois par an dans les moules ou les huîtres du littoral français. Cette fréquence permettait d'intégrer les variations saisonnières dues principalement au métabolisme des organismes. Les connaissances acquises sur ces variations pendant plus de vingt ans ont permis de réduire les fréquences à une fois par an pour les contaminants organiques sur près de 90 sites du littoral français.

Les techniques d'échantillonnages traditionnelles par prélèvements ponctuels et biomonitoring ou biosurveillance sont limitées pour fournir des approches par des évaluations holistiques pour les raisons suivantes :

- le manque de capacité à échantillonner de manière intégrative dans le temps,
- les techniques de biomonitoring sont dépendantes des conditions physico-chimiques du milieu (notamment en terme de survie des espèces exposées),
- les résultats fournis par les approches de biomonitoring sont toujours spécifiques (capacités de bioaccumulation, de biotransformation, phénomènes de résistance).

A ces considérations s'ajoutent également les limites analytiques autant en termes de spécificité que de sensibilité. Afin de satisfaire aux nouvelles exigences de surveillance du milieu et de l'évaluation des risques, il est apparu nécessaire de développer des outils d'échantillonnages puissants et plus représentatifs de l'exposition réelle dans le milieu. De ce constat est né l'idée de développer des outils d'échantillonnage intégratifs, encore appelés échantillonneurs passifs.

De nouvelles approches de surveillance, notamment d'échantillonnage «intégré» ou «passif», ont été récemment développées, offrant de nouvelles alternatives en matière de stratégie d'échantillonnage.

### 5.3. Principe de l'échantillonnage passif

L'échantillonnage passif peut être défini comme un mode d'échantillonnage où le flux de molécules du milieu échantillonné vers la phase stationnaire accumulatrice est libre et gouvernée par une différence de potentiel chimique entre ces deux phases. Le temps nécessaire à l'atteinte de cet équilibre est dépendant de l'affinité de la phase collectrice pour le contaminant d'intérêt. Ceci a pour conséquence que la distinction entre échantillonnage à l'équilibre et échantillonnage non à l'équilibre n'est pas toujours très clair. Ce flux est maintenu jusqu'à l'apparition d'un équilibre (égalité des potentiels) entre l'échantillon et l'outil ou bien jusqu'à l'arrêt de la période d'échantillonnage par l'utilisateur. Ces échantillonneurs sont la plupart du temps utilisés dans la zone linéaire (déploiement de quelques jours à plusieurs mois) de la fonction mathématique décrivant l'accumulation :

$$C_{\text{eau}} = \frac{[C_{\text{adsorbant}} * \text{Masse}_{\text{adsorbant}}]}{[R_{\text{adsorbant}} * t]}$$

$C_{\text{eau}}$  en  $\mu\text{g compos. l}^{-1}$   
 $C_{\text{adsorbant}}$  en  $\mu\text{g compos. g}^{-1}$  d'adsorbant  
 Masse adsorbant en g  
 $R_{\text{adsorbant}}$  en  $\text{l. j}^{-1}$   
 t en jours

$R_{\text{s}}$  Taux d'échantillonnage (à déterminer en laboratoire)

**Un certain nombre d'outils ont été récemment développés et couvrent une large gamme de polarité (Figure 6).**

LDPE : Low Density PolyEthylene  
 SPMD : Semi Permeable Membrane Device  
 PISCES: Passive water-sampling system  
 MESCO :Membrane-enclosed sorptive coating  
 POCIS : Passive Organic Chemical Integrative Sampler  
 TWA-SPME : Time Weighted Average- Solid Phase Micro Extraction

**Figure 6 : Présentation des différents outils d'échantillonnage intégratifs disponibles sur le marché (D'après (Vrana, Allan et al. 2005))**

#### **5.4. Application des nouveaux outils d'échantillonnage à l'étude des pesticides dans les milieux naturels**

Comme cela peut être induit par la figure précédente, au regard de la large gamme de polarité des pesticides, la grande majorité des outils intégratifs disponibles sont, en théorie, applicables à l'étude des résidus de pesticides dans les milieux aquatiques. Les plus pertinents pour l'analyse des pesticides dans les matrices aqueuses : SPMD, POCIS et CHEMCATCHER sont présentés dans le Tableau 8. Une présentation des applications, des avantages et des limites de ces trois outils en cours d'évaluation pour l'étude des résidus de pesticides dans l'environnement est exposée (d'après (Sabaliunas, Lazutka et al. 1998; Kot, Zabiega et al. 2000; Vrana, Paschke et al. 2001; Hyne, Pablo et al. 2004; Petty, Huckins et al. 2004; Hernando, Martinez-Bueno et al. 2005; Stuer-Lauridsen 2005; Vrana, Mills et al. 2006; Esteve-Turrillas, Pastor et al. 2007; Mazzella, Dubernet et al. 2007; Tran, Hyne et al. 2007; Gunold, Schafer et al. 2008; Schafer, Paschke et al. 2008; Schafer, Paschke et al. 2008; Martinez Bueno, Hernando et al. 2009).

**Suite du rapport page suivante**

**Tableau 8 : Application des échantillonneurs intégratifs à l'étude de la contamination des milieux par les pesticides**

	SPMD (Semi Permeable Membrane Dispersion)	CHEMCATCHER®	POCIS® (Polar Organic Compound Integrative Sampler)
Principe	 <p>Cet outil consiste en une membrane tubulaire en polyéthylène (LDPE), caractérisée par une longueur de 94 cm, une largeur de 2,54 cm et un diamètre de pores inférieur à 10 Å, remplie par un lipide de haut poids moléculaire : la trioléine. La membrane (LDPE) mime la membrane biologique, la trioléine est quant à elle le principal lipide retrouvé chez les organismes aquatiques (Vrana et al., 2005).</p>	 <p>Le système utilise une membrane diffusion-limitation et une phase solide comme phase réceptrice. Deux types de configurations ont pu être utilisées. Pour l'échantillonnage des composés apolaires l'outil est constituée d'une membrane en polyéthersulfone et d'une phase de type Empore Disk® C18, pour l'échantillonnage des composés organiques polaires l'outil est constitué d'une phase de type Empore Disk® SDB-XC (Vrana et al., 2005).</p>	 <p>La POCIS consiste en un milieu de séquestration, phase solide, contenue entre 2 membranes microporeuses (diamètre de pore égal à 0,1 µm) en polyéthersulfone caractérisées par une surface efficace totale de 41 cm<sup>2</sup>. Les membranes agissent comme des membranes semi-perméables, qui laissent passer au travers les composés chimiques d'intérêt et ne laissent pas passer le matériel particulaire ni le matériel biogénique. La POCIS a été conçue pour mimer l'exposition directe (respiratoire) des organismes aquatiques aux contaminants chimiques présents en phase dissoute ((Alvarez, Petty et al. 2004) ; (Petty, Huckins et al. 2004)).</p>
Calibration en laboratoire	Oui	Oui	Oui
Applications (d'après la liste de références ci dessus)	<p><u>Eaux irrigation (Australie) :</u> Diuron, Atrazine, Métalochlore, Fipronil, Molinate.</p> <p><u>Eaux marines (Barrière de Corail, Australie) :</u> Diuron, Simazine, Atrazine, Héxazinone, Fluométuron.</p> <p><u>Estuaires (Floride) :</u> Atrazine, Chlorpyrifos</p> <p><u>Eaux irrigation (Espagne) :</u> 30 pesticides</p>	<p><u>Eaux de surface :</u> Simazine, Atrazine, Diuron, Clomazone, Métolachlor, Dicamba, (2,4-dichlorophénoxy)acétique acide [2,4-D], (4-chloro-2-méthylphénoxy)acétique acide [MCPA], Triclopyre.</p> <p><u>Eaux de surface (France) :</u> Acétochlore, Alachlore, Endosulfan, Carbofurane, Chlorfenvinphos, Fenpropodine, Linuron, Oxadiazon, Pirimicarbe, Tébuconazole.</p>	<p><u>Eaux (Etats-Unis) :</u> Screening</p> <p><u>Eaux de surface (France) :</u> Atrazine, DIA, DEA, DET, Simazine.</p> <p><u>Eaux de surface, aquaculture :</u> Métronidazole, Simazine, Atrazine, Diuron, Carbaryl.</p>
Méthodologie d'analyse de l'outil	Dialyse, Extraction assistée par micro-ondes, Extraction assistée par ASE, Ultrasonication.	Extraction par solvant	Extraction par solvant ; Extraction assistée par ASE
Outil intégratif	Oui	Oui	Oui
Outil de monitoring	Oui	Oui	Oui
Outil de screening	Oui	Oui	Oui
Outil quantitatif	Oui	Oui	Non, semi-quantitatif
Avantages de la technique	Echantillonnage à moindre coût, Permet de détecter et de quantifier des composés à des concentrations ultratracés, Comparabilité des données.	Echantillonnage à moindre coût, Permet de détecter et de quantifier des composés à des concentrations ultratracés, Comparabilité des données.	Echantillonnage à moindre coût, Permet de détecter et de quantifier des composés à des concentrations ultratracés, Comparabilité des données.
Limites de la technique	Modèle d'échantillonnage difficile à définir, Dégradation, éventuelle, dans l'outil, Estimation de la fraction soluble Problèmes de contamination.	Modèle d'échantillonnage difficile à définir, Dégradation, éventuelle, dans l'outil, Estimation de la fraction soluble.	Modèle d'échantillonnage difficile à définir, Dégradation, éventuelle, dans l'outil, Estimation de la fraction soluble.

## 5.5. Etude de cas : L'atrazine dans la Meuse (SWIFT-WFD)

### Ø Contexte des travaux

Dans le contexte de la mise en place de la DCE, les objectifs du programme européen SWIFT-WFD (Applications et pertinence des méthodes rapides de mesure de la qualité chimique des milieux aquatiques dans le cadre de la mise en place de la directive européenne sur l'eau (DCE) <http://www.swift-wfd.com/index.php>) ont été de :

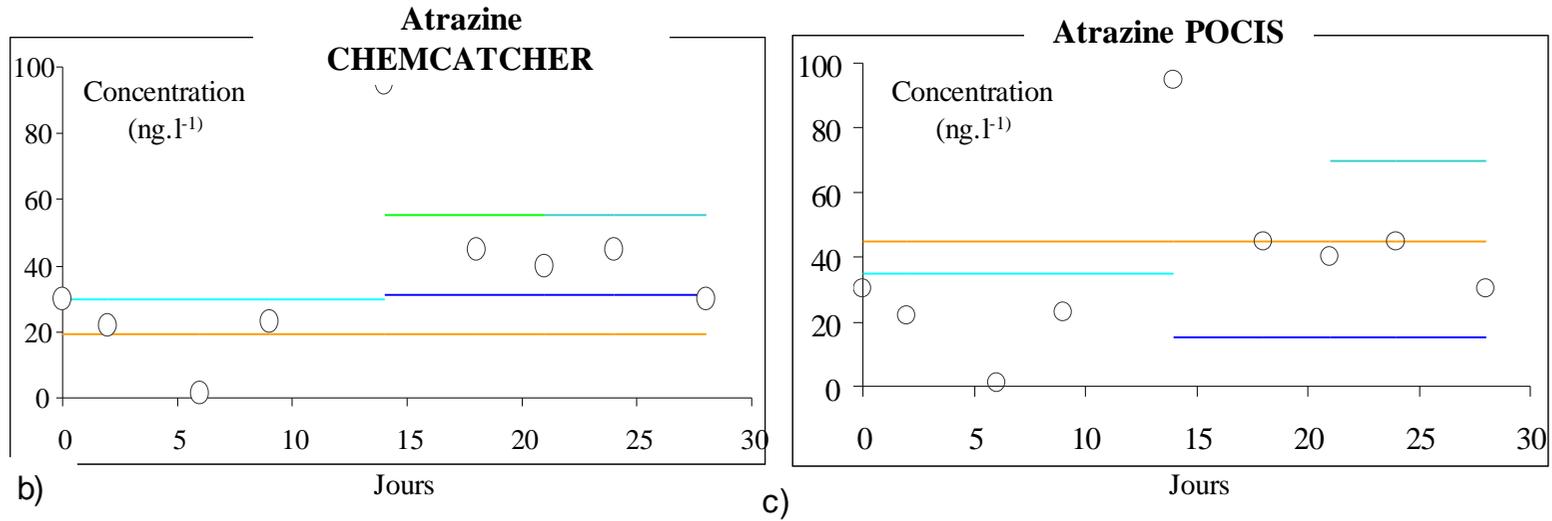
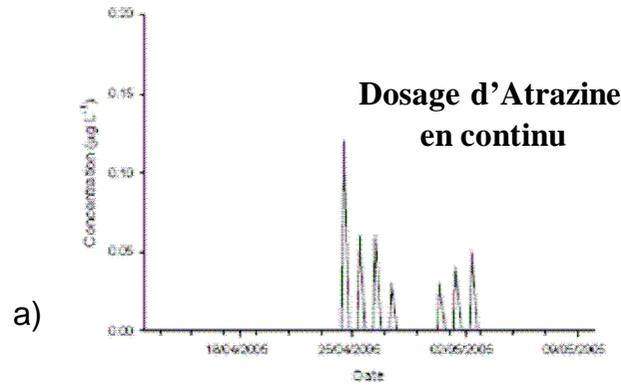
- Réaliser un inventaire des techniques (existantes et émergentes) actuellement disponibles pour le contrôle de qualité (chimique) de l'eau,
- Evaluer la qualité et la fiabilité des informations obtenues grâce à ces systèmes,
- Identifier les principales contraintes concernant leur application sur site et évaluer la pertinence de ces outils vis-à-vis des exigences de la Directive européenne.

### Ø Etude cas : l'atrazine dans la Meuse

Ce programme a servi de support à un certain nombre d'études de cas. La figure 7 permet d'illustrer les résultats obtenus à l'issue d'une étude réalisée sur la Meuse (Pays-Bas) d'avril à mai 2005. Comme le met en évidence la figure 7a qui présente les concentrations en atrazine mesurées en continue tout au long de la période d'étude, des pics ponctuels de contamination peuvent être mesurés (liés à des événements climatiques ponctuels dans ce cas précis...). Les techniques d'échantillonnage classiques, par prélèvements ponctuels répétés sur la période d'étude, mises en œuvre en parallèle (symbolisées par les cercles noirs sur les figures b et c) n'ont pas permis de mettre en avant ces pics de contamination. Ces observations attestent du manque de représentativité des données générées par les techniques d'échantillonnage classiques et qui engendre une mauvaise estimation de la contamination du milieu. Au contraire, les échantillonneurs intégratifs déployés durant la période d'étude donnent une image de la concentration moyenne en atrazine dans le milieu sur la période, par leur capacité à intégrer les pics de contamination. Cependant, comme le suggèrent les figure 7b et 7c ; les données fournies par ces nouveaux outils peuvent encore souffrir de manque de validation (les concentrations moyennes diffèrent d'un facteur 2 entre la POCIS et le Chemcatcher).

Au regard des faits exposés dans ce paragraphe, il apparaît que les outils d'échantillonnage intégratif, par leur capacité à fournir des données moyennes dans le temps et à discriminer les écosystèmes selon les pressions qu'ils subissent, apparaissent comme d'excellents outils de prémonitoring capables d'évaluer l'évolution de l'état de contamination chimique d'un milieu. Même si certaines limites demeurent quant à leur capacité à donner des mesures quantitatives, il est à noter que l'amplitude des variations n'excède pas un facteur 5 et que les ordres de grandeurs de contamination sont respectés. Leur facilité de déploiement, d'extraction et d'analyse en font un outil de choix pour les organismes de surveillance. Les travaux de validation et de recherche sont plus que jamais nécessaires.

Suite du rapport page suivante



TWA 7 jours   
 TWA 7 jours   
 TWA 14 jours   
 TWA 14 jours   
 TWA 28 jours

○ Prélèvement ponctuel

**Figure 7 : Une étude de cas de l'application des échantillonneurs intégratifs à l'étude de la contamination des milieux par les pesticides.**  
 D'après C.Gonzalez, communication orale aux Journées RNO, 2006. (TWA : Time Weighted Average concentration, concentration moyenne intégrée dans le temps)

## 5.6. Le suivi de la qualité de l'environnement dans le cadre DCE : réflexions

A l'exception des métaux (nickel, plomb, mercure et cadmium), les NQE fixées dans le cadre de la DCE s'appliquent à la phase aqueuse dans sa globalité (eau « brute » ou « totale »). Malheureusement la très grande majorité des méthodes analytiques existantes ne satisfont pas à des critères suffisants de validation dès lors que les teneurs en matières en suspension (MES) sont supérieures à un seuil (Coquery et al., 2005). Ceci peut avoir comme conséquence, une extraction incomplète des molécules ciblées dans la matrice et ainsi conduire à une sous estimation des concentrations du milieu. Pour les molécules les plus polaires, il est couramment admis que la part des phases solides en suspension est négligeable dans la contamination de la phase aqueuse (dissout+solide). Dans leur guide sur la surveillance de la contamination chimique des eaux dans le cadre de la DCE, Lepom, Brown et al. (2009) mentionnent que la teneur en MES n'est pas critique pour l'analyse des pesticides polaires et/ou très hydrosolubles : alachlore, atrazine, simazine, diuron et isoproturon. Les auteurs concluent que ces molécules peuvent être analysées aussi bien sur une eau totale que sur la phase dissoute. Pour les molécules organiques hydrophobes, une analyse indépendante de la phase dissoute et des phases solides en suspension est ainsi recommandée. Cependant cette approche reste à vérifier pour un certain nombre de pesticides : molécules dont les mécanismes de sorption pourraient ne pas être régis par leur caractère hydrophobe, molécules de polarité intermédiaire (exemple du diuron) lorsque de très fortes concentrations de MES sont présentes dans la colonne d'eau (cas des eaux de transition : les estuaires macrotidaux).

## 6. L'ANALYSE DES PESTICIDES PAR LES METHODES NORMALISEES

Le paragraphe 3 de l'article 8 de la directive loi cadre sur l'eau exige que «des caractéristiques techniques et des méthodes normalisées pour l'analyse et la surveillance de la qualité de l'eau seront établies conformément à la procédure définie dans l'article 21». A ce titre, l'annexe V.1.3.6 de la directive spécifie que les normes pour la surveillance de la qualité physico-chimiques seront «toutes normes du CEN/ISO ou toutes autres normes nationales ou internationales qui assureront la fourniture de données d'une qualité et d'une comparabilité scientifiques équivalentes». Il appartient à chaque laboratoire de choisir parmi ces techniques à la condition qu'elles répondent aux critères d'exigence fixés pour la surveillance de la qualité chimique du milieu.

Le Tableau 9 présente pour chacun des 16 pesticides visés par la liste de l'annexe X , la méthode normalisée applicable pour les études de surveillance de la qualité chimique du milieu ainsi que la limite de quantification associée.

En comparant, ces valeurs aux seuils réglementaires fixés pour la qualité de l'eau d'un point de vue environnemental (NQE) et sanitaire, les limites de quantification sont inférieures et laissent supposer que ces méthodes atteignent des critères de performances suffisants.

Suite du rapport page suivante

**Tableau 9 : Analyse des 16 pesticides présents dans la liste des 33 substances prioritaires de la DCE par les méthodes normalisées (d'après Lepom et al., 2009)**

	MÉTHODE DE RÉFÉRENCE	
	Norme	Limite de quantification ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
Alachlore	EN 10695:2000	0,04
Atrazine	EN 10695:2000	ELL 0,5 SPE 0,015
Chlorfenvinphos	EN 10695:2000	0,01
Chlorpyrifos	EN 10695:2000	0,01
Aldrine	EN ISO 6468 :1996	0,001 à 0,01
Dieldrine		
Endrine		
Isodrine		
DDT (4 isomères)	EN ISO 6468 :1996	0,001 à 0,01
Diuron	EN ISO 11369 :1997	0,1
Endosulfan (2 isomères)	EN ISO 6468 :1996	0,001 à 0,01
HCH (4 isomères)	EN ISO 6468 :1996	0,001 à 0,01
Isoproturon	EN ISO 11369 :1997	0,1
Simazine	EN 10695:2000	ELL 0,5 SPE 0,012
Trifluraline	EN 10695:2000	0,05

Les tableaux 10 et 11 présentent les méthodes normalisées pour l'étude des pesticides dans les matrices environnementales : aqueuses (Tableau 10) et sols (Tableau 11).

Comme cela a été souligné par Lepom, Brown et al. (2009) ; il n'existe pas de méthodes normalisées pour l'analyse des pesticides dans les sédiments. Aussi, il est suggéré de transposer les méthodes normalisées pour l'analyse des pesticides dans les sols sur les matrices sédimentaires, sous réserve d'une validation des paramètres de performances de la méthode à cette nouvelle matrice.

Suite du rapport page suivante

**Tableau 10 : Méthodes normalisées pour l'analyse des pesticides dans les eaux**

NF EN ISO 6468	NF EN ISO 11369	ISO 10695 : 2000	NF EN ISO 15913
<p>Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.</p>	<p>Dosage de certains agents de traitement des plantes. Méthode par chromatographie en phase liquide haute performance avec détection UV après extraction solide-liquide.</p>	<p>Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés. Méthodes par chromatographie en phase gazeuse.</p>	<p>Dosage de certains Herbicides phénoxyalcanoïdes, y compris bentazones et hydroxybenzonnitriles par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse après extraction en phase solide et dérivatisation</p>
<p>Alachlore, Aldrine, DDD 2,4', DDD 4,4', DDE 2,4', DDE 4,4', DDT 2,4', DDT 4,4', Deltamétrine, Dieldrine, Endosulfan A, Endosulfan B, Endrine, HCH alpha, HCH beta, HCH delta, HCH gamma (lindane), Heptachlore, Heptachlore époxyde, Hexachlorobenzène (HCH), Métolachlore, Pentachlorophénol.</p>	<p>Atrazine, Chlortoluron, Cyanozine, Déséthylatrzine, Diuron, Hexazinane, Isoproturon, Linuron, Métazachlore, Métalochlore, Métoxuron, Monolinuron, Mébutylazine, Simazine, Terbutylazine.</p>	<p>Atrazine, Cyanazine, Parathion, Propazine, Simazine, Terbutylazine, Vinclozoline, Trifluraline, Metozachlore, Pendimethaline, Sébutylazine</p>	<p>Herbicides phénoxyalcanoïdes, y compris bentazones et hydroxybenzonnitriles.</p>
<p><u>Domaine d'application</u> Eaux souterraines, Eaux destinées à la consommation humaine, eaux de surface et eaux usées [matières en suspension] &lt; 0,05 g.L<sup>-1</sup></p>	<p><u>Domaine d'application</u> Eaux destinées à la consommation humaine, C ≥ 100 ng.L<sup>-1</sup> Après validation, eaux souterraines</p>	<p><u>Domaine d'application</u> Eaux souterraines, Eaux destinées à la consommation humaine, eaux de surface et eaux usées [matières en suspension] &lt; 0,05 g.L<sup>-1</sup> C ≥ 50 ng.L<sup>-1</sup></p>	<p><u>Domaine d'application</u> Eaux souterraines, Eaux destinées à la consommation humaine C ≥ 50 ng.L<sup>-1</sup></p>
<p><u>Extraction</u> : Extraction Liquide-Liquide à l'hexane, éther de pétrole, héptane et autres <u>Purification</u> : purification sur colonne alumine-alumine/nitrate d'argent ou purification sur colonne de gel de silice <u>Analyse</u> : CG-DCE</p>	<p><u>Extraction</u> : Extraction Solide-Liquide (SPE), RP C18 élution : méthanol et/ou acétone et/ou acétonitrile <u>Analyse</u> : CLHP-UV</p>	<p><u>Extraction</u> : Extraction Solide-Liquide (SPE), RP C18 élution : méthanol et/ou acétone Extraction Liquide-Liquide au dichlorométhane <u>Analyse</u> : CG-DNP</p>	<p><u>Extraction</u> : Extraction Solide-Liquide (SPE) RP C18 élution : méthanol et/ou acétone <u>Dérivation</u> : Diazométhane <u>Analyse</u> : CG-SM</p>

**Tableau 11 : Méthodes normalisées pour l'analyse des pesticides dans les sols**

NF EN ISO 11264	NF EN ISO 10382
Dosage des herbicides - Méthode par CLHP avec détection par UV	Dosage des pesticides organochlorés et des biphényls polychlorés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons
Atrazine-désisopropyl, Métamitron, Atrazine-deséthyl, Hexazinone, Métoxuron, Bromacil, <a href="#">Simazine</a> , Monuron, Cyanazine, Méthabenzthiazuron, Chlortoluron, <a href="#">Atrazine</a> , <a href="#">Isoproturon</a> , <a href="#">Diuron</a> , Métobromuron, Métazachlore, Sébuthylazine, Propazine, Dichlobénil, Terbutylazine, Chloroxuron, Propyzamide, Terbutryne, Éthofumésate, Métolachlore, <a href="#">Alachlore</a> , Pendiméthaline	Hexachlorobenzène (HCB), <a href="#">Hexachlorocyclohexane</a> (a,β,γ,d,HCH), <a href="#">Aldrine</a> , <a href="#">Dieldrine</a> , <a href="#">Endrine</a> , Heptachlore, Heptachlore époxyde, (a,β)Endosulfan, <a href="#">p,p'-DDE</a> , <a href="#">o,p'-DDD</a> , <a href="#">o,p'-DDT</a> , <a href="#">p,p'-DDD</a> , <a href="#">o,p'-DDE</a> , <a href="#">p,p'-DDT</a>
Domaine d'application : Sols	Domaine d'application : Sols
<u>Extraction</u> : extraction par un mélange eau/acétone, agitation mécanique. Ou technique équivalente  <u>Analyse</u> : Chromatographie Liquide Haute Performance couplée à un détecteur UV. Confirmation par des couplages de chromatographie en phase gazeuse- spectrométrie de masse ; chromatographie en phase gazeuse- détecteur à ionisation atomique	<u>Extraction</u> : extraction aux solvants acétone, éther de pétrole par agitation mécanique <u>Purification</u> : purification sur colonne alumine, purification sur colonne de silice. <u>Analyse</u> : Chromatographie en phase gazeuse couplé à un détecteur à capture d'électrons.
<u>Limite de détection</u> : 0,1 mg.kg <sup>-1</sup>	<u>Limite de détection</u> : 0,1 à 4 µg.kg <sup>-1</sup>

## 7. L'ANALYSE DES PESTICIDES PAR LES METHODES AU « STADE RECHERCHE »

### 7.1. Les techniques d'extraction

#### Ø Les techniques d'extraction des matrices dissoutes

L'extraction liquide-liquide, bien qu'elle demeure une technique de référence, a été supplantée par de nouveaux protocoles d'extraction plus en adéquation avec les nouvelles exigences des laboratoires : facilité de mise en oeuvre, économies de solvants et de temps, possibilité d'automatisation. L'extraction sur phase solide (SPE) est évidemment très largement employée. Le besoin important de données documentant la présence de pesticides dans l'environnement a induit une généralisation des méthodologies d'analyse multirésidus conduisant à l'extraction simultanée de plusieurs dizaines (voir centaines) de molécules (appartenant à des classes de pesticides diversifiées). L'un des nombreux avantages guidant vers le choix de cette technique est sa capacité à être couplée en ligne avec un appareil de chromatographie en phase liquide (On line SPE). Les avantages de cette technique sont : l'automatisation, le gain de temps et de manipulations, le gain en sensibilité et en exactitude (revue par (Kuster, Lopez de Alda et al. 2009)). L'un des obstacles majeur dans son utilisation routinière dans des laboratoires est l'absence d'extrait final, ce qui peut représenter un frein dans le contrôle de la traçabilité de l'échantillon.

Depuis l'émergence de la technique SPE, un nombre croissant de phases a été synthétisé. En SPE off-line, les premières phases de type C18 se sont vues supplantées par les phases de type polymérique, notamment pour l'analyse des composés polaires à moyennement polaires. Parmi toutes celles qui sont disponibles, les phases de type HLB (support hydrophile-lipophile en phase inverse) sont de loin les plus utilisées.

Il est intéressant de noter l'essor des techniques d'extraction par MIP (Molecularly Imprinted Polymer ; (Pichon, Bouzige et al. 1998) qui ont été appliquées avec succès pour l'extraction de micropolluants organiques dans des matrices aqueuses dont certaines classes de pesticides : 14 Triazines par (Chapuis, Pichon et al. 2003) ; 4 pesticides organophosphorés par (Zhu, Yang et al. 2005); atrazine et ses métabolites par (Amalric, Mouvet et al. 2008). Le principal avantage de la technique MISPE (MIP Solid Phase Extraction) réside dans sa très grande spécificité, certains auteurs rapportent des améliorations notables des taux de récupération, de la précision ainsi que des limites de détection (Zhu, Yang et al. 2005 (Pichon, Krasnova et al. 2004)).

D'autres techniques ont récemment émergé : Micro-extraction en phase solide (SPME Solid Phase MicroExtraction ; (Basheer, Alnedhary et al. 2007; Beceiro-Gonzalez, Concha-Grana et al. 2007; Pico, Fernandez et al. 2007) la technique SBSE (Stir Bar Sorptive extraction; (Ochiai, Sasamoto et al. 2006; Perez-Carrera, Leon et al. 2007; Guan, Wang et al. 2008), la micro-extraction en phase liquide (LPME : Liquid Phase MicroExtraction ; Basheer, Alnedhary et al. 2007; Berhanu, Megersa et al. 2008; Farahani, Yamini et al. 2008; Khalili-Zanjani, Yamini et al. 2008; Xiong and Hu 2008) et ont été appliquées à l'étude des pesticides apolaires. Bien qu'employées de manière «confidentielle», elles présentent néanmoins des atouts (automatisation, chimie verte, économique) qui peuvent, dans des recherches spécifiques, s'avérer extrêmement intéressants.

### Ø Les techniques d'extraction des matrices solides

A l'exception des pesticides les plus apolaires : DDT, endosulfan, lindane, peu de méthodologies rapportent à l'étude des pesticides polaires et moyennement polaires dans les matrices solides environnementales (données des réseaux RNO, RINBIO de l'IFREMER en France). Au contraire, un nombre important de travaux existent concernant l'analyse des résidus de pesticides dans les matrices alimentaires solides et semi-solides.

Les méthodes d'extraction des matrices solides sont celles plus classiquement employées pour l'extraction des composés organiques. La méthode classique, l'extraction Soxhlet qui est longue et coûteuse (en temps et en solvant), s'est vue supplantée par des méthodes d'extraction accélérées par micro-ondes (Microwave Assisted Extraction) (Papadakis, Vryzas et al. 2006; Vryzas, Tsaboula et al. 2007; Carvalho, Jeronimo et al. 2008) par la température et la pression (Supercritical Fluid Extraction, Pressurized Liquid Extraction) (Beceiro-Gonzalez, Concha-Grana et al. 2007; Hussen, Westbom et al. 2007; Ghanem, Bados et al. 2008). Ces nouvelles techniques sont économiques en solvant, rapides mais représentent tout de même un investissement non négligeable.

L'extraction poussée des composantes de la matrice rend indispensable la mise en place de protocole de purification de l'échantillon à définir selon les propriétés physico-chimiques des résidus de pesticides ciblés : purification sur silice et alumine pour les composés les plus apolaires, purification plus douce par SPE (classiquement mise en application du protocole d'extraction des molécules en matrice aqueuse dans une optique de purification) pour les composés les plus polaires (Mutavdzic, Horvat et al. 2005).

## **7.2. Les techniques d'analyse**

L'analyse des pesticides dans les matrices environnementales repose sur la mise en jeu d'un large éventail de méthodes d'analyses, notamment au regard des larges gammes de propriétés physico-chimiques (en terme de lipophilie, volatilité) que ces molécules présentent. Classiquement, ce sont les couplages mettant en jeu la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie en phase liquide.

### Ø Les couplages mettant en jeu la chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de choix pour la séparation des pesticides thermo-stables, volatiles à semi-volatiles, faiblement polaires. Il est admis que la CPG est applicable à 60% des pesticides (Santos et Galceran 2002). Cette technique s'est très largement répandue grâce, entre autres, à son fort pouvoir résolutif mais également parce qu'elle est compatible à de nombreux détecteurs, ce qui confère aux couplages une importante sensibilité et/ou sélectivité. Les couplages avec des détecteurs à capture d'électrons (CPG-DCE) et détecteurs azote-phosphore (CPG-DNP) sont très largement répandus pour l'analyse des pesticides organochlorés ou organophosphorés et des phénylurées (se référer aux méthodes normalisées).

Les couplages de chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse (simple ou en tandem) (CPG-SM, CPG-SM-SM) se sont implantées dans les laboratoires et ont permis d'améliorer les méthodes en terme de sensibilité et de sélectivité, pour la grande majorité des résidus de pesticides (Tableau 12). L'apport majeur de cette technique est l'accès à des informations structurales sur les molécules, qui permettent de confirmer l'identité de la molécule ciblée.

Comme se propose de le mettre en évidence le Tableau 12, le choix de la technique doit être avant tout guidé par une réponse à un objectif : sensibilité, sélectivité, précision. Le recours à des techniques émergentes (CG-SM-SM) et coûteuses en investissement n'est pas forcément nécessaire.

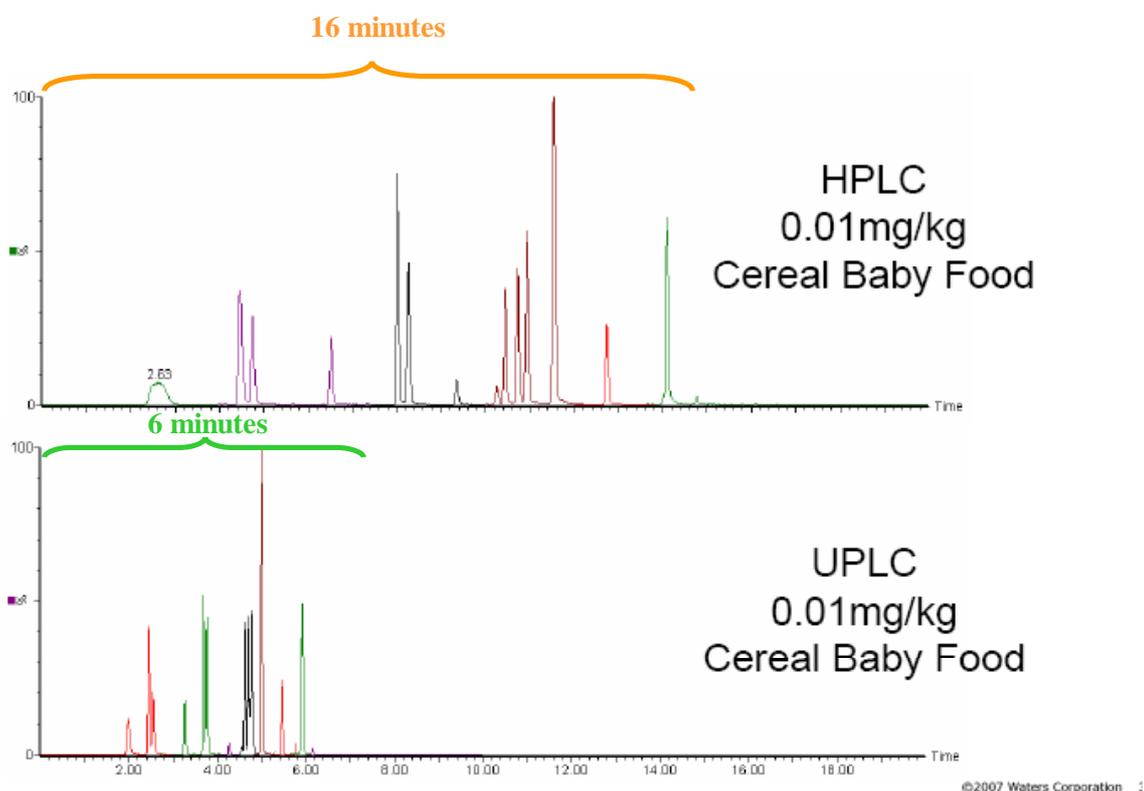
**Tableau 12 : Comparaison des performances de 3 méthodes de couplages CPG pour l'analyse des pesticides** (d'après Garrido Frenich, Pablos Espada et al. 2001; Pablos Espada, Garrido Frenich et al. 2001)

11 pesticides 3 présentés	CPG-DNP			CPG-SM			CPG-SM-SM		
	Rendement (RSD)%	LOD (ng.l <sup>-1</sup> )	LOQ (ng.l <sup>-1</sup> )	Rendement (RSD)%	LOD (ng.l <sup>-1</sup> )	LOQ (ng.l <sup>-1</sup> )	Rendement (RSD)%	LOD (ng.l <sup>-1</sup> )	LOQ (ng.l <sup>-1</sup> )
Méthamidophos	105 (8,1)	16	54	104 (21,4)	60	180	96 (19,9)	40	120
Diméthoate	107 (11,4)	20	66	87 (12,2)	19	63	78 (17,1)	15	49
Triazophos	170 (26,0)	24	81	138 (14,3)	13	42	91 (10,5)	1	4

### Ø Les couplages mettant en jeu la chromatographie en phase liquide

La technique de chromatographie en phase liquide s'est généralisée et est désormais la plus répandue dans les études environnementales. Les phases stationnaires les plus répandues sont classiquement de type C<sub>18</sub>. Les composés sont généralement entraînés le long de la colonne par un mélange d'eau et de solvant organique (méthanol, acétonitrile) afin de permettre leur séparation en phase liquide. Très souvent, ces phases mobiles se voient ajouter des tampons (ammoniums quaternaires, triéthylamine, acide acétique, acide formique, etc...) qui participent d'une part à l'analyse chromatographique (séparation de molécules présentant une faible affinité avec la colonne) et d'autre part à la détection (augmentation de la sensibilité). Les récentes évolutions des colonnes chromatographiques telles que la diminution de la longueur des colonnes, la diminution des diamètres internes, la diminution de la taille des particules, l'augmentation des températures de travail (chauffage des colonnes par effet Peltier, chauffage des solvants) ont permis de gagner en temps d'analyse et en résolution (Figure 8). Ces améliorations ont conduit à l'émergence de nouvelles technologies de séparatives : UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatography) Waters™, RRLC (Rapid Resolution Liquid Chromatography) Agilent™. Leur application à des matrices environnementales est en plein essor.

Suite du rapport page suivante



**Figure 8 :** Comparaison de 2 chromatogrammes présentant l'analyse de 17 pesticides dans des matrices alimentaires a) par HPLC, b) par UPLC (d'après une note d'application de WATERS,2007).

Bien que la bibliographie (normes) rapporte de nombreuses analyses par chromatographie en phase liquide couplée à des détecteurs fluorimétriques (ISO 21548 :2008), détecteurs UVs (NF ISO 11264 ; NF EN ISO 11369) ; ces techniques ont été supplantées par les techniques de chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse. En effet, l'utilisation de détecteurs conventionnels est limitée du fait de la grande sensibilité requise pour l'analyse des résidus de pesticides dans les matrices, de plus elle ne permet pas la confirmation sans équivoque de l'identité de la molécule.

L'amélioration des performances en terme de sensibilité et de sélectivité des techniques de spectrométrie de masse en tandem font des techniques de couplages de chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (triple quadrupole) CL-SM-SM les techniques de choix pour l'analyse ultra-traces des résidus de pesticides polaires et/ou ioniques. Dans une revue publiée en 2009, Kuster souligne que plus de 70% des méthodes font appel à cette technique. Les analyses en mode MRM (qui détectent un ion précurseur et un ion fragment de l'analyte) sont la voie la plus sélective et la plus sensible pour mesurer les composés d'intérêt. Cependant, malgré leur grande spécificité, des mauvaises interprétations (faux positifs ou faux négatifs) peuvent toujours se dérouler en raison d'interférences de la matrice. La commission européenne par la décision 2002/657/EC exige que deux transitions ou plus soient employées pour l'identification de n'importe quel analyte dans le mode MRM. En outre, les rapports des réponses des différentes transitions doivent être calculés et comparés à ceux d'un échantillon référence. Pour confirmer des résultats positifs, les déviations des rapports d'ions et les déviations de temps de rétention doivent être conformes à ceux fixés par la décision 2002/657/EC. Puisqu'il peut être difficile d'obtenir des réponses satisfaisantes pour des transitions moins sensibles, ceci peut poser des problèmes potentiels pour des échantillons de basse concentration.

L'utilisation de techniques de spectrométrie de masse haute résolution ou trappes à ions peuvent être des outils intéressants pour lever les faux positifs (par Hernandez et al., 2008) ou pour l'identification de métabolites et/ou produits de dégradation. Les technologies de spectrométrie de masse à temps de vol ont récemment été appliquées avec succès pour la confirmation de la présence de pesticides dans l'eau et les matrices alimentaires (revue par Hernandez et al., 2008), les couplages de CL-(Q)-TOF MS sont considérés comme les techniques de choix pour le screening et l'identification de résidus de pesticides et de leurs produits de dégradation (revue par Hernandez et al., 2008). Dans le passé, ces techniques ont souffert de manque de sensibilité qui limitait leurs usages pour des applications quantitatives. Même si les nouvelles générations d'appareil ont fortement progressé dans leurs performances, ces limitations semblent représenter des verrous majeurs pour leurs applications à l'analyse ultra-traces.

### 7.3. Assurance qualité et contrôle qualité (QA/QC)

La comparabilité et la fiabilité des données de surveillance sont essentielles pour toute étude de suivi du milieu aquatique et pour la gestion des risques environnementaux et sanitaires. Pour les polluants émergents, dont un grand nombre sont des pesticides, des problèmes concernant la comparabilité des données au niveau européen et international existent. Les méthodes employées pour la surveillance de ces molécules sont donc loin de l'harmonisation ; de plus elles peuvent souffrir d'un manque de validation. Ceci est renforcé dès lors que l'intérêt est porté sur des polluants émergents, pour lesquels ces procédures de validation sont délicates à mettre en évidence. En effet, force est de constater qu'un certain nombre d'obstacles se dressent, parmi lesquels : l'absence d'étalons analytiques, l'absence de matériaux de référence certifiés, etc...

Cependant, cela ne justifie pas tous les manquements et/ou imprécisions qui peuvent être observés dans les méthodologies et qui sont susceptibles de générer des données erronées.

Comme présenté par le tableau 13, certaines étapes de validation sont peu ou mal renseignées dans les travaux accomplis par les laboratoires de recherche : méthodes de calcul des limites de performances des méthodes, détermination de la méthode de quantification (étalonnage interne, étalonnage externe, ajouts dosés), caractérisation des interférences et des niveaux de blancs, caractérisation des effets matriciels.

Ces remarques sont renforcées par les résultats d'un essai inter-laboratoires organisé par l'INERIS en 2004 (Lepot, 2005). En effet, même si une amélioration des pratiques des laboratoires est observée entre les différentes campagnes d'essais, il n'en demeure pas moins que sur les 17 laboratoires participants (sélectionnés par les comités de pilotage régionaux RSDE) ; seuls 7 laboratoires semblent maîtriser le dosage des pesticides sélectionnés. Les conclusions mettent en évidence que le principal facteur explicatif aux difficultés rencontrées par les laboratoires à fournir des données répétables et justes est un manque d'optimisation et de validation des méthodes.

De nombreux efforts doivent donc être conduits afin d'améliorer et d'harmoniser les pratiques analytiques.

Suite du rapport page suivante

**Tableau 13 : Analyse des pesticides dans les matrices aqueuses dans les laboratoires de recherche.**

Pesticides	Matrices	Préparation échantillon	Prise d'essai	Méthode d'extraction	Méthode de purification	Méthode d'analyse		Sensibilité		Spécificité	Rendements	Méthode de quantification	Effets matriciels	Autres renseignements	Références
Atrazine, Trifluoraline, Simazine, Chlorpyrifos, Diuron, Terbutylazine, Pentachlorophénol, Isoproturon et alachore	Eaux souterraines et boissons	acidification pH=4	300mL	SPE : OASIS HLB (200mg, 6cc)	nr	UPLC BEH C18 2,1mm*100mm,1,7µm	Quatro Premier triple quadrupole MSD	LOD (S/N=3) ng.L-1		nr	eau souterraine (n=3)	comparaison d'aires	vérifiés	Participation intercomparaison TestQual. Déviation inférieure à 15%.	(Mezcua, Aguera et al. 2006)
				A : Eau + 0,1% acide formique		ESI + et ESI-	0,1 à 20								
				B : Acétonitrile		Volume d'injection : 10µl									
31 pesticides	Eaux de boisson, eaux de stations d'épuration (sorties)	filtration 0,22 µm	Injection directe	RRLC XDB C18 4,6mm*50mm,1,8µm	nr	Agilent 6410 triple quadrupole MSD	ESI + et ESI-	IDL (pg injecté) = 0,2 à 1,5 pg	LOD (S/N=3) eau traitée 2 à 15 ng.L-1	nr	nr	2 étalons internes marqués au deutérium	nr	Incertitudes	(Diaz, Llorca-Porcel et al. 2008)
				A : eau 5mM formate d'ammonium		Volume d'injection : 100µl									
				A : Méthanol											
31 pesticides	eaux de surface	acidification de l'échantillon à pH=2 (acide sulfurique)	200mL	SPE : OASIS HLB (200mg, 6cc)	nr	UPLC BEH C18 2,1mm*100mm,1,7µm	Quatro Premier triple quadrupole MSD	1 à 20 ng.L-1	11 à 51 ng.L-1	vérifiée	dopage de 20 à 50 ng.L (n=5)	2 étalons internes marqués au deutérium	vérifiés	nr	(Gervais, Brosillon et al. 2008)
				A : Acétonitrile+ 0,1 % acide formique		Volume d'injection : 100µl									
				A : 90/10 (Eau/ Acétonitrile) 0,1 % acide formique											
14 pesticides	nr	sodium thiosulfate et 15 mL tampon ChloAC	400mL	SPE : OASIS HLB (200mg, 6cc)	nr	HPLC : Atlantis dC18 2,1mm*150mm; 5µm	Quatro micro API triple quadrupole MSD	Evaluation de la limite de détermination		vérifiée	dopage à 0,07µg.L (n=6)	nr	vérifiés	Participation intercomparaison Aquachek	Rodrigues et al., 2007
				A : 90/10 (Eau/ Méthanol) 5mM acétate d'ammonium		ESI+	eau de boisson 0,0045 à 0,045 µg.L-1								
				B: 90/10 (Méthanol/ Eau) 5mM acétate d'ammonium		Volume d'injection : 5µl	eau souterraine 0,0041 à 0,043 µg.L-1								
24 pesticides	eaux de surface	nr	1000mL	SPE CarboPack B (500mg,)	nr	Couplages		LOD GC-TSD (ng.L-1) (S/N=3)	LOD GC-MS (ng.L-1) (S/N=3)	nr	eau MilliQ (n=2) 48 % (4%) à 110% (1%)	GC-TSD : 1 étalon interne injection marqué au deutérium	nr	nr	(Jeannot, Sabik et al. 2001)
				GC-TSD : DB 5MS 30m* 0,25mm id; 0,25µm		injection 40 µl (Toluène)	0,5 à 3,7								
				GC-EI-MS : CP-Sil 8CB 30m* 0,25mm id; 0,25µm		injection 40 µl (Dichlorométhane)	1 valeur non déterminée								
30 molécules ( 27pesticides,	eaux souterraines	filtration 0,45µm	1000mL	SPE : OASIS HLB (60mg, 3cc)	nr	Trace 2000 GC (thermo Electron)	MSD	IDL (pg injecté) = 0,6 à 50,4		nr	eau souterraine (n=3)	5 étalons internes marqués au	nr	(Hildebrandt, Lacorte et al.	

**Convention ONEMA-LNE N ° 1187/08 - Document DMSI/2 - Page 38/67**

bisphénol A, alkylphénols)				Elution 4mL (dichlorométhane/ Acétate d'éthyle (1/1;v/v) puis 4mL dichlorométhane	HP5-MS 30m*0,25mm id; 0,25µm	EI 70eV			28% (159,1%) à >150%(47,8%)	deutérium et 1 étalon interne injection marqué au deutérium			2007)		
						Volume d'injection 2µL									
8 Pyrethroïdes	eaux de boisson	nr	30-40mL	SBSE ( 0,5 µm PDMS film)	GC :	MSD Agilent 5973 N	LOD (S/N=3)	LOQ (S/N=10)	vérifiée	dopage à 0,1µg.L-1 (n=3)	nr	vérifiés	nr	(Serodio and Nogueira 2005)	
					TRB 5-MS 30m*0,25mm id; 0,25µm	EI 70 eV	1,0 à 2,5g.L-1	3,0 à 7,5 ng.L-1		Eau de boisson : 67,1% (5,2%) à 100,4%(2,8)					
						Volume d'injection 20 µL				Eau Souterraine : 73,1% (7,7%) à 103,2% (0,7%)					
35 Pesticides	eaux souterraines, eau de surface	filtration 0,45µm	1330µL	SPE -LC (C18, 10*2mm)	HPLC : ABZ+ 100mm*2mm; 5µm	MSD Quatro LC	LOD (S/N=3)		vérifiée	dopage à 25et 100 ng.L-1 (n=5)	nr	nr	nr	(Hernandez, Sancho et al. 2001)	
					A: eau+ 0.01% acide acétique	ESI + et ESI-	0.5 à 60 ng.L-1			eaux de surface 43% (14%) à 113% (12%)					
					B: acétonitrile + 0.01% acide acétique					eau souterraine 65% (8%) à 115% (11%)					
53 Pesticides	eaux de pluie	filtration GF/C		SPE : OASIS HLB (200mg, 6cc)	HPLC :Hypersil BDS C18+ 250mm*2.1mm; 5µm	API 2000 triple quadropole MSDSciex turbo ion spray	LOD (S/N=3)		vérifiée	dopage à 0,1µg.L-1 (n=3)	2 étalons internes marqués au deutérium	vérifiés	Méthode MODUS	(Bossi, Vejrup et al. 2002)	
				Elution 10 mL méthanol	nr	ESI - A: Eau+0.1% acide acétique/Méthanol(90/10)	Volume d'injection 50µL	2 à 59 ng.L-1		22% (4%) à 109 (6%)			6% à 33%		
						B: Méthanol+0.1% acide acétique									
96 Pesticides	eaux de surface	filtration 0,45µm	1000mL	SPE : Sep-ak C18 eluïon 30mL acétate d'éthyle. Puis passage sur sulfate de sodium anhydre avec éluïon 15mL acétate d'éthyle.	GC :	MSD trappe à ions	LOD (S/N=3)		nr	dopage à 0,5µg.L-1 (n=3)	droite de calibration	nr	nr	(Patsias and Papadopoulou-Mourkidou 1996)	
					DB5-MS 30m*0,25mmid; 0,25µm	Impact électronique EI	5 à 50 ng.L-1			12% (4%) à 120 (5%)					
						Volume d'injection: 2µL									
Composés hydrophobes / HAP, PCB, pesticides	eaux marines	filtration 0,22µm	10-100mL	SBSE ( 0,5 µm PDMS film)	TD-GC-MS			LOD (S/N=3)	LOQ (S/N=10)	nr	dopage à 0,5µg.L-1 (n=3)	étalon interne marqué au deutérium	vérifiés	nr	(Perez-Carrera, Leon et al. 2007)
						1,9 à 50 ng.L-1	6,3 à 167,0 ng.L-1	12% (4%) à 120 (5%)							
32 Pesticides et métabolites	eaux de surface	1% méthanol	500mL	SPE Isolute ENV+ (200mg, 6cc)	GC :	integrated quadropole Trace MS plus	IDL (pg injecté)	LOD (S/N=3)	nr	dopage d'eau minérale à 9 niveaux de concentration 20 à 2000 ng.L-1	dilution isotopique	vérifiés	U (k=2 )	(Planas, Puig et al. 2006)	
				Elution 3mL acétone et 5 mL mélange 80/20 puis 50/50 puis 20/80 (acétate d'éthyle / hexane, v/v)	DB 5 fused silica 60m*0,25mmid; 0,25µm	Volume d'injection 1µL	1 à 16	1 à 9 ng.L-1		16,34 % à 95,13%					

#### 7.4. Le cas particulier de l'analyse du glyphosate et de son métabolite l'AMPA

La détermination de ces résidus de pesticides à des concentrations inférieures au  $\mu\text{g.l}^{-1}$  est rendue difficile par leur caractère ionique, leur faible volatilité, leur faible masse et l'absence de groupes chimiques pour leur détection par des techniques conventionnelles.

De plus, leur analyse est rendue plus complexe par leur pouvoir chélatant. En effet, les fonctions chimiques de la molécule favorisent la formation de complexes avec les ions divalents présents dans les eaux (magnésium, calcium). Ces complexes ne sont pas pris en compte lors des analyses classiques ce qui induit une sous estimation de la concentration dans le milieu. En conséquence, le protocole d'analyse nécessite une étape de décomplexation qui libère la proportion d'analyte libre du chélate (INERIS).

Au regard de leurs propriétés, la technique de choix pour l'analyse de ces deux molécules apparaît comme étant la chromatographie en phase liquide. Lorsqu'elle est couplée à un détecteur conventionnel, une étape de dérivation (ajout d'un photophore, fluorophore) est indispensable. Lorsque l'étape de dérivation est conduite en pré-colonne, c'est classiquement la méthode «FMOC» qui est appliquée. Elle consiste en une dérivation par le 9-fluorenylmethylchloroformate (FMOC) en milieu basique suivie d'une analyse par chromatographie en phase liquide sur phase polaire (phase de type  $\text{NH}_2$ ) couplée à une détection par fluorimétrie. Lorsque la dérivation est conduite en post-colonne, c'est classiquement la méthode dite OPA qui est employée. Cette méthode est basée sur une dérivation avec de l'orthophtalaldéhyde et le thiofluor à pH basique ( $\text{pH} = 9$ ). La détection des dérivés est réalisée à l'aide d'un détecteur de fluorescence.

Au cours d'un essai inter-laboratoires conduit en 2007 par l'INERIS, ces deux techniques ont été évaluées (Rapport d'étude INERIS, 2008). A l'issue de cet essai, il a été conclu que les protocoles proposés étaient adaptés au dosage du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux naturelles et les eaux destinées à la consommation humaine. Les deux protocoles, bien que basés sur des principes techniques différents, ont montré des performances similaires, notamment l'atteinte du seuil réglementaire de  $0,1\mu\text{g.l}^{-1}$  dans les eaux de boisson.

Suite à cet essai, les deux protocoles ont été proposés en tant que norme homologuée. La norme ISO 21548 pour « le dosage du glyphosate et de l'AMPA - Méthode par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et détection fluorimétrique » a été publiée en 2008.

Les techniques de chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem CL-SM-SM ont été récemment évaluées quant à leur performance pour l'analyse ultra-traces du glyphosate et de son métabolite l'AMPA (Ibanez, Pozo et al. 2006; Ibanez, Sancho et al. 2008) et satisfont à des critères de performance.

Suite du rapport page suivante

**Tableau 14 : Méthodologies d'analyse du glyphosate et de son métabolite l'AMPA dans les matrices aqueuses**

Matrices	Préparation échantillon	Prise d'essai	Méthode d'extraction	Méthode d'analyse	Sensibilité	Spécificité	Rendements	Méthode de quantification	Effets matriciels	Références
Eaux de surface Eaux souterraines	<p>10 mL d'eau</p> <p>← Acidification : HCL</p> <p>Ajout glyphosate <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N</p> <p>← Neutralisation : KOH</p> <p>0,6mL tampon borate 5% 0,6mL FMOC-Cl 12mg.mL<sup>-1</sup></p> <p>Dérivation, nuit, température ambiante</p> <p>Filtration 0,45µm</p> <p>Acidification pH 1,5</p>	10 ml	SPE on line	LC-MS-MS	Limite de quantification	nr	0,1µg.l <sup>-1</sup> , n=3	Etalonnage interne	oui, affectent la quantification	(Ibanez, Pozo et al. 2006)
			HLB 20mm*2.1mm	HLPC colonne Discovery C18 50mm*2,0mm; 5µm	0,05 µg.l <sup>-1</sup>		<p><u>Phase mobile :</u></p> <p>B : Acétonitrile</p> <p>A : Eau 5mM acétate d'ammonium/ acide acétique (pH 4,8)</p>			
Eaux	<p>80 mL d'eau</p> <p>← Acidification : HCL</p> <p>Ajout glyphosate <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N</p> <p>← Neutralisation : KOH</p> <p>10 mL tampon borate 5% 10 mL FMOC-Cl</p> <p>Dérivation, 2 heures, température ambiante</p> <p>Acidification pH 3,0 acide formique</p> <p>Filtration 0,45µm</p> <p>Dilution dans 100mL eau + 4mL solution EDTA</p>	80 ml	SPE	LC-MS-MS	Limite de quantification (ISO 11843)	nr	2 ng.l <sup>-1</sup> , n=3	Etalonnage interne	nr	(Hanke, Singer et al. 2008)
			STRATA- X (33 µm, 200 mg)	HLPC colonne XBridge C18 30mm*2,0mm; 3,5µm	<p><u>Phase mobile :</u></p> <p>B : Méthanol</p> <p>A : Eau 5mM acétate d'ammonium (pH 9)</p>		<p><u>Eau ultrapure</u> 1,6ng.l<sup>-1</sup></p> <p><u>Eau de surface</u> 0,7 à 0,8 ng.l<sup>-1</sup></p> <p><u>Eau souterraine</u> 0,5 à 1,8 ng.l<sup>-1</sup></p>			
Eaux	Filtration à 0,22µm	nr	nr	LC-Détection coulométrique	Limite de détection (S/N=3)	nr	nr	nr	nr	(Coutinho, Coutinho et al. 2008)
				HLPC ZORBAX SAX 250mm*4,6 id; 5µm	0,038 à 0,24 µg.ml <sup>-1</sup>					
				<p><u>Phase mobile :</u></p> <p>Tampon phosphate 50mM (pH 6,8)</p>						

				Détection coulométrique : cuivre II							
Sérum	nr	0,2 ml	Extraction solvant acétonitrile, agitation	GC-MS	Limite de détection (S/N =5)	nr	Sérum à 3 niveaux de concentrations (n=6)	Etalonnage interne	nr	(Motojyuku, Saito et al. 2008)	
				GC HP-5MS 30m*0,25mm; 0,25µm							0,05 à 0,25 µg.ml-1
Eaux		1 ml	nr	HPLC-UV	Limite de quantificatio n	nr	5 niveaux de concentration (n=6)	Etalonnage interne	nr	Qian et al., 2009	
				HLPC colonne Kromasil RP C18 250mm*4,6mm; 5µm							0,009 mg.l-1
				Phase mobile :							
				A : Acétonitrile 0,01Mbromure d' hexadécyltriméthylammoniu m							
				B : Tampon phosphate 50mM (pH 2,5)							
				Longueur d'ondes de détection : 360 nm							
				Nécessite une étape de dérivation : 4-chloro-3,5- dinitrobenzotrifluoride en présence de tampon borate (pH 9,5)							
					Eaux de rivière 94,00 %+/- 2,64% à 99,1 %+/-3,2 %  Eaux d'étang 92,00 %+/- 2,54% à 100,2 %+/-3,89 %  Eau du robinet 91,8 %+/-2,33 % à 99,0 %+/- 6,8 %						

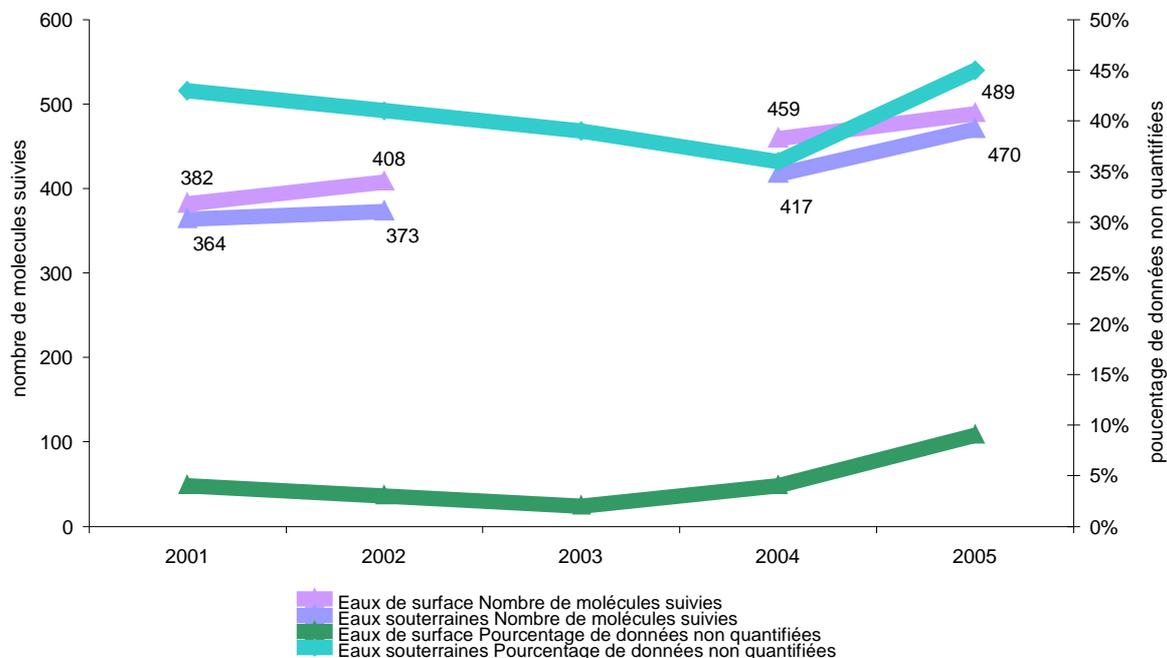
Des méthodes satisfaisantes à des critères de performances pour l'analyse de différentes classes de pesticides dans les eaux sont proposées par les 5 laboratoires membres d'AQUAREF.

## 8. REFLEXIONS SUR LES METHODOLOGIES D'ANALYSE DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT

Les pratiques doivent nécessairement évoluer afin de satisfaire aux nouvelles exigences amenées par les nouvelles réglementations au niveau du nombre de molécules réglementées, des valeurs des seuils limites, du nombre d'analyses à réaliser auxquelles s'ajoutent des exigences de rentabilité pour les laboratoires. Une nécessaire remise en question des méthodologies analytiques doit être conduite notamment par une transposition des méthodologies vers des techniques automatisables, économiques en solvant et en temps. Un certain nombre de ces évolutions : recours à des automates de préparation de l'échantillon et à des techniques d'analyse permettant l'identification non équivoque des molécules cibles (spectrométrie de masse) ont permis une amélioration notable d'un certain nombre de critères métrologiques tels que la justesse, la sélectivité, la reproductibilité, la robustesse des méthodes développées.

Cependant, force est de constater qu'une surenchère à la performance est apparue au cours de ces dernières années. Au cours des 5 années précédentes, une évolution radicale a été initiée dans les approches multi-résidus. En effet, les approches classiques qui permettent de quantifier quelques dizaines de pesticides ont été supplantées par des méthodes qui se proposent d'analyser plusieurs centaines de résidus et cela en un temps record (exemple : 402 pesticides en 10 minutes par Hancock et Morphet (Waters); 90 pesticides par (Romero-Gonzalez, Frenich et al. 2008) ; 96 pesticides par (Patsias et Papadopoulou-Mourkidou 1996). Alors que, seuls 21 pesticides sont réglementés dans le cadre de la DCE, est-il vraiment nécessaire de déployer un tel arsenal technique. On constate que ce type de méthode est développé au détriment de critères de validation primordiaux (caractérisation et contrôle des effets matriciels, choix d'une méthode de quantification appropriée, détermination des interférences, détermination des incertitudes de mesures, etc...) et donc au rendu de données quantitatives fiables.

Une illustration est donnée dans la Figure 9 par l'évolution des résultats des bilans annuels de la présence des pesticides sur la période 2001-2005 (publiés par l'Ivan). Comme cela a été exposé précédemment, là aussi un accroissement notable de près de 20% du nombre de molécules recherchées dans les matrices entre 2001 et 2005 est observé. Cependant, il est intéressant de noter que le nombre de données non quantifiées restent stables voir même augmente, ce qui est surprenant étant donné que les outils analytiques dont disposent les laboratoires sont de plus en plus performants (notamment en terme de sensibilité). Même s'il est évident que ceci peut-être relié à une diminution de la contamination du milieu, l'hypothèse de limitations analytiques ne peut cependant être écartée. Surtout lorsque, comme le mentionne l'IFEN dans son rapport (2005) «*Les limites analytiques déclarées par les laboratoires d'analyse peuvent aller de 0,00001 µg.l<sup>-1</sup> à plus de 50 µg.l<sup>-1</sup> suivant les substances, les stations, les années. Elles peuvent varier sur l'année de mesure pour une même molécule et sur une même station.*»



**Figure 9 : Evolution des données de présence des pesticides dans les eaux (d'après les rapports IFEN).**

Toutes ces considérations amènent à une question : A vouloir en faire trop ou plus (comme par exemple plus de 200 molécules dans une même analyse), ne dégrade-t-on pas la qualité des données ?

## CONCLUSION

L'étude de la présence et du devenir des pesticides dans l'environnement apparaît plus que jamais comme une priorité, au regard des deux risques écotoxicologiques et toxicologiques (ou sanitaires) liés à leur présence dans les écosystèmes aquatiques .

Pour y répondre, il est nécessaire de générer des données permettant de caractériser le milieu environnemental, car les données analytiques constituent les fondements du système européen d'évaluation, notamment dans le cadre de la DCE. Or les laboratoires d'analyses soumis à la contrainte rapport coût-efficacité, amenées par le nombre croissant de données à fournir, doivent développer des méthodes dont les seuils de quantification sont de plus en plus bas afin de satisfaire à des seuils réglementaires. Ces objectifs sont d'autant plus contraignants que l'activité de ces laboratoires s'exerce dans un contexte fortement concurrentiel.

A ce titre, la grande hétérogénéité des données rapportées, à l'échelle du territoire et dans le temps, est particulièrement notable concernant la présence de résidus de pesticides dans l'environnement et tout spécialement dans les écosystèmes aquatiques. Même si les «dynamiques» d'usages de ces molécules (par exemple les cycles agricoles) ainsi que les variations intrinsèques aux systèmes étudiées (variations saisonnières affectant le débit, etc...) peuvent être avancées comme facteurs explicatifs, l'hypothèse de conséquences analytiques ne peut être écartée.

Comme s'est attaché à le mettre en évidence ce document, la contamination de l'ensemble des compartiments de l'environnement est plus que jamais manifeste et justifie la mise en place de programme de recherche et de plan de gestion ambitieux: plan national santé

environnement (PNSE I et II), plan interministériel de réduction des risques liés aux pesticides (PIRPP), observatoire des résidus de pesticides (ORP), plan ECOPHYTO 2018. Un **rapprochement** devra être envisagé afin de **mutualiser les forces de réflexion et d'action**.

D'un point de vue métrologique, ce document fait apparaître qu'un certain nombre de verrous restent encore à lever dans les démarches de validation de méthodes et que se sont les capacités intrinsèques des laboratoires qui sont déterminantes dans la production de données quantitatives fiables.

Le recours à des matériaux de référence certifiés et/ou la participation à des exercices d'inter-comparaison apparaissent comme des démarches d'assurance qualité à encourager et à épauler afin d'améliorer la fiabilité des données analytiques dans une optique d'élargissement des agréments des laboratoires. A ceci s'ajoute la conduite d'une réflexion, plus que jamais nécessaire, quant à la représentativité des données générées par les programmes de surveillance conventionnels. La considération de l'échantillonnage comme une source importante de l'incertitude apparaît comme primordiale.

Les faits exposés précédemment doivent constituer les éléments de réflexion et d'orientation des travaux futurs (à court et moyen terme) du LNE (mise en place de Matériaux de référence certifiés, calcul d'incertitudes) des partenaires AQUAREF, des laboratoires de recherche et des laboratoires prestataires.

Le développement des échanges entre les différents acteurs de la surveillance de la qualité des milieux aquatiques doit être encouragé pour progresser dans la validation des démarches méthodologiques en vue d'assurer la fiabilité et la traçabilité des données.

**Paris, le 28 avril 2009**

**La Responsable du  
Pôle Chimie et Biologie**

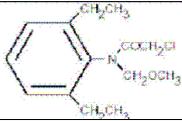
**La Responsable du département  
Biomédical et Chimie Organique**

**Sophie VASLIN-REIMANN**

**Béatrice LALERE**

**Annexe 1****Présentation des pesticides ciblés par la Directive Loi Cadre sur l'Eau après sa réévaluation en 2008**

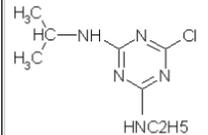
Cette annexe a l'aide de la données PPDB,

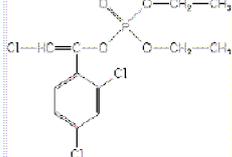
	<b>ALACHORE</b>
CAS	15972-60-8
Classification	Herbicides (amides)
Formule brute	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	269.77
Structure	
Solubilité aqueuse (mg.l <sup>-1</sup> , pH7)	240
pKa	0,62
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	3,09
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	3,20 X 10 <sup>-03</sup>
Hydrolyse DT50 (jours)	0,5 pas UV sensible
Photolyse DT50 (jours)	0,5
Facteur de bio concentration (BCF)	39
Ecotoxicité	Modérée
Classement toxicologique selon l'UE	R 40 ; R50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible (mg kg <sup>-1</sup> de poids corporel jours-1)	0,01

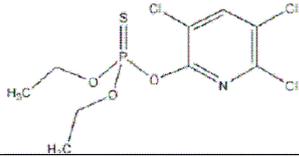
été construite à base de FOOTPRINT [http://www.eu-](http://www.eu-footprint.org/)

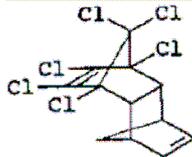
[footprint.org/fr/ppdb.html](http://footprint.org/fr/ppdb.html).

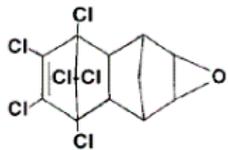
Suite du rapport page suivante

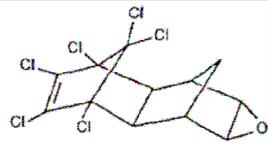
	<b>ATRAZINE</b>
CAS	1912-24-9
Classification	Herbicide (Triazines)
Formule brute	$C_8H_{14}ClN_5$
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	215,68
Structure	
Solubilité aqueuse (mg.l <sup>-1</sup> , pH7)	35
pKa	12,32
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	2,7
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$1,50 \times 10^{-04}$
Hydrolyse DT50 (jours)	86
Photolyse DT50 (jours)	2,6
Facteur de bio concentration (BCF)	4,3
Ecotoxicité	Modérée
Classement toxicologique selon l'UE	R48/22 ; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible (mg kg <sup>-1</sup> de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	0,005

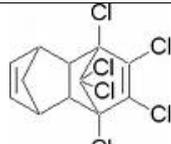
	<b>CHLORFENVINPHOS</b>
CAS	470-90-6
Classification	Insecticide, Acaricide (Organophosphate)
Formule brute	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	359,6
Structure	
Solubilité aqueuse (mg.l <sup>-1</sup> , pH7)	145
pKa	
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	3,8
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	
Hydrolyse DT50 (jours)	125
Photolyse DT50 (jours)	
Facteur de bio concentration (BCF)	70
Ecotoxicité	Modérée à élevée
Classement toxicologique selon l'UE	R28; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible (mg kg <sup>-1</sup> de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	0,0005

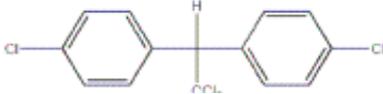
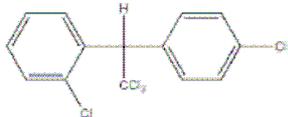
	<b>CHLORPYRIFOS</b>
CAS	2921-88-2
Classification	Insecticide (organo-phosphorés)
Formule brute	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
Masse moléculaire ( $g.mol^{-1}$ )	350,89
Structure	
Solubilité aqueuse ( $mg.l^{-1}$ , pH7)	1,05
pKa	Non applicable
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	4,7
Constante de Henry ( $Pa.m^3.mol^{-1}$ )	0,478
Hydrolyse DT50 (jours)	25,5
Photolyse DT50 (jours)	29,6
Facteur de bio concentration (BCF)	1374
Ecotoxicité	Modérée à élevée
Classement toxicologique selon l'UE	R 25 ; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible ( $mg kg^{-1}$ de poids corporel jours $^{-1}$ )	0,01

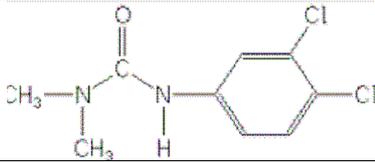
	<b>ALDRINE</b>
CAS	309-00-2
Classification	Insecticide (Cyclodiène)
Formule brute	$C_{12}H_8Cl_6$
Masse moléculaire ( $g.mol^{-1}$ )	364,91
Structure	
Solubilité aqueuse ( $mg.l^{-1}$ , pH7)	0,027
pKa	Non applicable
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	6,5
Constante de Henry ( $Pa.m^3.mol^{-1}$ )	$1,72 \times 10^{01}$
Hydrolyse DT50 (jours)	nr
Photolyse DT50 (jours)	nr
Facteur de bio concentration (BCF)	3348
Ecotoxicité	Elevée
Classement toxicologique selon l'UE	R 40 ; R24/25 ; R 48/24/25 ; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible ( $mg kg^{-1}$ de poids corporel jours $^{-1}$ )	-

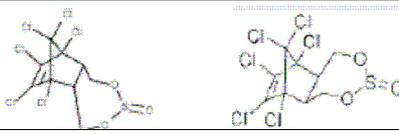
	<b>DIELDRINE</b>
CAS	60-57-1
Classification	insecticide de la famille chimique des hydrocarbures chlorés non systémiques
Formule brute	$C_{12}H_8Cl_6O$
Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	380,91
Structure	
Solubilité aqueuse ( $mg \cdot l^{-1}$ , pH7)	0,14
pKa	Non applicable
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	3,7
Constante de Henry ( $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ )	$6,50 \times 10^{-02}$
Hydrolyse DT50 (jours)	-
Photolyse DT50 (jours)	-
Facteur de bio concentration (BCF)	35000
Ecotoxicité	Modérée à élevée
Classement toxicologique selon l'UE	R 40 ; R 27 ; R 25 ; R 48/25 ; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible ( $mg \cdot kg^{-1}$ de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	0,0001

	<b>ENDRINE</b>
CAS	72-20-8
Classification	Insecticide, Avicide, Rodenticide Organochlorine
Formule brute	$C_{12}H_8Cl_6O$
Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	380,91
Structure	
Solubilité aqueuse ( $mg \cdot l^{-1}$ , pH7)	0,24
pKa	-
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	3,2
Constante de Henry ( $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ )	$1,48 \times 10^{-01}$
Hydrolyse DT50 (jours)	-
Photolyse DT50 (jours)	-
Facteur de bio concentration (BCF)	3970
Ecotoxicité	Elevée
Classement toxicologique selon l'UE	R 28 ; R 24 ; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible ( $mg \cdot kg^{-1}$ de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	-

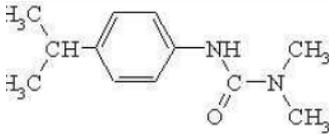
	<b>ISODRINE</b>
CAS	465-73-6
Classification	Insecticide de la famille chimique des organo-chlorés
Formule brute	$C_{12}H_8Cl_6$
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	
Structure	
Solubilité aqueuse (mg.l <sup>-1</sup> , pH7)	0,014
pKa	-
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	6,75
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	-
Hydrolyse DT50 (jours)	-
Photolyse DT50 (jours)	-
Facteur de bio concentration (BCF)	-
Ecotoxicité	-
Classement toxicologique selon l'UE	-
DJA - Dose journalière admissible (mg kg <sup>-1</sup> de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	-

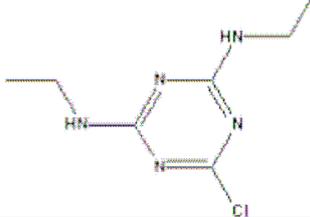
	<b>para, para-DDT</b>	<b>ortho, para-DDT</b>
CAS	50-29-3	789-02-6
Classification	Insecticide de la famille chimique des organochlorés	
Formule brute	$C_{14}H_9Cl_5$	$C_{14}H_9Cl_5$
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )		
Structure		
Solubilité aqueuse (mg.l <sup>-1</sup> , pH7)	0,006	0,006
pKa	-	-
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	6,91	6,91
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$8,43 \times 10^{-01}$	$8,43 \times 10^{-01}$
Hydrolyse DT50 (jours)	-	-
Photolyse DT50 (jours)	-	-
Facteur de bio concentration (BCF)	-	-
Ecotoxicité	Elevée	-
Classement toxicologique selon l'UE	R 40 ; R 25 ; R 48/25 ; R 50 ; R 53	-
DJA - Dose journalière admissible (mg kg <sup>-1</sup> de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	0,02	-

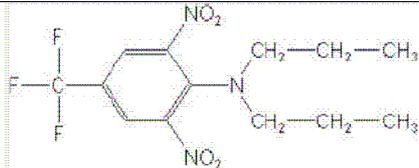
	<b>DIURON</b>
CAS	330-54-1
Classification	Herbicide Phenylurea
Formule brute	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$
Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	233,09
Structure	
Solubilité aqueuse ( $mg \cdot l^{-1}$ , pH7)	35,6
pKa	Non applicable
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	2,87
Constante de Henry ( $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ )	$2,00 \times 10^{-06}$
Hydrolyse DT50 (jours)	(Le phénomène d'hydrolyse est négligeable à des températures normales et à un pH neutre)
Photolyse DT50 (jours)	43
Facteur de bio concentration (BCF)	-
Ecotoxicité	Modérée
Classement toxicologique selon l'UE	R 40 ; R 22 ; R 48/22 ; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible ( $mg \cdot kg^{-1}$ de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	0,007

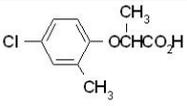
	<b>ENDOSULFAN</b>
CAS	115-29-7
Classification	insecticide famille chimique des organo-chlorés
Formule brute	$C_9H_6Cl_6O_3S$
Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	406,93
Structure	
Solubilité aqueuse ( $mg \cdot l^{-1}$ , pH7)	0,32
pKa	-
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	3,13
Constante de Henry ( $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ )	1,48
Hydrolyse DT50 (jours)	20
Photolyse DT50 (jours)	-
Facteur de bio concentration (BCF)	2755
Ecotoxicité	Modérée à élevée
Classement toxicologique selon l'UE	R 24/25 ; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible ( $mg \cdot kg^{-1}$ de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	0,006

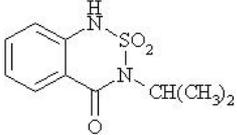
	<b>Gamma HCH, LINDANE</b>
CAS	608-73-1
Classification	Insecticide, Acaricide Organochlorine
Formule brute	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	290,83
Structure	
Solubilité aqueuse (mg.l <sup>-1</sup> , pH7)	18,52
pKa	-
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	3,69
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	1,50 X 10 <sup>-01</sup>
Hydrolyse DT50 (jours)	467
Photolyse DT50 (jours)	28
Facteur de bio concentration (BCF)	1300
Ecotoxicité	Modérée à élevée
Classement toxicologique selon l'UE	R 64 ; R 25 ; R 20/21 ; R 48/22 ; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible (mg kg <sup>-1</sup> de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	0,003

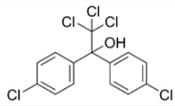
	<b>ISOPROTURON</b>
CAS	34123-59-6
Classification	Herbicide (urea)
Formule brute	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	206,28
Structure	
Solubilité aqueuse (mg.l <sup>-1</sup> , pH7)	70.2
pKa	Non applicable
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	2,5
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	1,46 X 10 <sup>-05</sup>
Hydrolyse DT50 (jours)	1560
Photolyse DT50 (jours)	48
Facteur de bio concentration (BCF)	-
Ecotoxicité	Modérée
Classement toxicologique selon l'UE	R 40 ; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible (mg kg <sup>-1</sup> de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	0,025

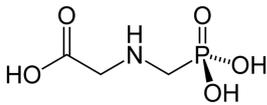
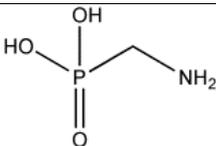
	<b>SIMAZINE</b>
CAS	122-34-9
Classification	Herbicide (triazines)
Formule brute	$C_7H_{12}ClN_5$
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	201,66
Structure	
Solubilité aqueuse (mg.l <sup>-1</sup> , pH7)	5
pKa	1,62
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	2,3
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$5.60 \times 10^{-05}$
Hydrolyse DT50 (jours)	96
Photolyse DT50 (jours)	1,9 (instable à la lumière UV)
Facteur de bio concentration (BCF)	221
Ecotoxicité	Faible à modérée
Classement toxicologique selon l'UE	R 40 ; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible (mg kg <sup>-1</sup> de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	0,005

	<b>TRIFLURALINE</b>
CAS	1582-09-8
Classification	Herbicide (dinitroanilines)
Formule brute	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	335,28
Structure	
Solubilité aqueuse (mg.l <sup>-1</sup> , pH7)	0,221
pKa	Non applicable
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	5,27
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	10,2
Hydrolyse DT50 (jours)	Stable
Photolyse DT50 (jours)	0,4
Facteur de bio concentration (BCF)	5674
Ecotoxicité	Faible à élevée
Classement toxicologique selon l'UE	R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible (mg kg <sup>-1</sup> de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	0,025

	<b>MECOPROP</b>
CAS	7085-19-0
Classification	Herbicide, Aryloxyacide
Formule brute	$C_{10}H_{11}ClO_3$
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	214,6
Structure	
Solubilité aqueuse (mg.l <sup>-1</sup> , pH7)	250000
pKa	3,11
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	0.64 pH=7 ; 156 pH=4 ; 0.23 pH=10
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$2,18 \cdot 10^{-4}$
Hydrolyse DT50 (jours)	Stable
Photolyse DT50 (jours)	44
Facteur de bio concentration (BCF)	3
Ecotoxicité	Faible à modérée
Classement toxicologique selon l'UE	R 22 ; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible (mg kg <sup>-1</sup> de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	0,01

	<b>BENTAZONE</b>
CAS	25057-89-0
Classification	Herbicide, Thiadiazinone
Formule brute	$C_{10}H_{12}N_2O_3S$
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	240,3
Structure	
Solubilité aqueuse (mg.l <sup>-1</sup> , pH7)	570
pKa	3,28
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	-0,46
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$7,2 \cdot 10^{-5}$
Hydrolyse DT50 (jours)	Stable
Photolyse DT50 (jours)	4
Facteur de bio concentration (BCF)	21
Ecotoxicité	Faible à modérée
Classement toxicologique selon l'UE	R 22 ; R 52 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible (mg kg <sup>-1</sup> de poids corporel jours <sup>-1</sup> )	0,1

	DICOFOL
CAS	115-32-2
Classification	Insecticide, Organochlorés
Formule brute	$C_{14}H_9Cl_5O$
Masse moléculaire ( $g.mol^{-1}$ )	370,51
Structure	
Solubilité aqueuse ( $mg.l^{-1}$ , pH7)	0,8
pKa	
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	4,3
Constante de Henry ( $Pa.m^3.mol^{-1}$ )	$2,45 \cdot 10^{-2}$
Hydrolyse DT50 (jours)	3,3
Photolyse DT50 (jours)	2,6
Facteur de bio concentration (BCF)	10000
Ecotoxicité	Modérée
Classement toxicologique selon l'UE	R 21/22 ; R 50 ; R 53
DJA - Dose journalière admissible ( $mg kg^{-1}$ de poids corporel jours $^{-1}$ )	0,002

	GLYPHOSATE	AMPA (acide d'aminométhylphosphonique)
CAS	1071-83-6	1066-51-9
Classification	Herbicide, acide aminé	Métabolite de dégradation du glyphosate
Formule brute	$C_3H_8NO_5P$	$CH_6NO_3P$
Masse moléculaire ( $g.mol^{-1}$ )	169,08	111,04
Structure		
Solubilité aqueuse ( $mg.l^{-1}$ )	10500	nr
pKa	2,34 à 20°C ; 5,73 à 20°C	nr
Coefficient de partage octanol-eau log Kow	-3,2 à 25°C	-2,17
Constante de Henry ( $Pa.m^3.mol^{-1}$ )	$2,1 \cdot 10^{-7}$ , 25°C	nr
Hydrolyse DT50 (jours)	Stable	12 heures à 7 semaines
Photolyse DT50 (jours)	69	nr
Facteur de bio concentration (BCF)	0,5	-
Ecotoxicité	Modérée	-
Classement toxicologique selon l'UE	R 51 ; R 53	-
DJA - Dose journalière admissible ( $mg kg^{-1}$ de poids corporel jours $^{-1}$ )	0,3	-

R50/53 : Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

R22 : Nocif en cas d'ingestion.

R40 : Possibilité d'effets irréversibles (jusqu'au 30 juillet 2004). Effet cancérogène suspecté : preuves insuffisantes (au 31 juillet 2004 – application de la directive 2001/59/CE).

R48/22 : NOCIF. Risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par ingestion.

R 23/24/25 : toxique par inhalation, par contact avec la peau et en cas d'ingestion.

R25 : Toxique en cas d'ingestion.

R48/25 : Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par ingestion.

## Annexe 2

### Programme de surveillance de la qualité des eaux

#### Programme de surveillance de la qualité des eaux à destination de la consommation humaine d'après le décret n°2001-1220

Fréquences annuelles d'échantillonnages et d'analyses d'eaux prélevées à la ressource (d'après le Décret n°2001-1220 du 20/12/2001)

Débit journalier (m <sup>3</sup> /jour)	Fréquences annuelles	
	RP	RS
Inférieur à 10	0,2 (*)	0,5 (*)
De 10 à 100	0,2 (*)	1
De 100 à 399	0,5 (*)	2
De 400 à 999	0,5 (*)	2
De 1 000 à 1 999	0,5 (*)	2
De 2 000 à 5 999	1	3
De 6 000 à 9 999	2	6
De 10 000 à 19 999	2	6
De 20 000 à 29 999	4	12
De 30 000 à 59 999	4	12
De 60 000 à 99 999	4	12
Supérieur ou égal à 100 000	4	12

(\*) 0,2 et 0,5 correspondent respectivement à une analyse tous les 5 ans et tous les 2 ans.

Remarque : Lorsqu'un réseau de distribution dessert plusieurs communes, le nombre des analyses à effectuer doit être au moins égal à celui correspondant à la population des communes desservies par le réseau sans être inférieur au nombre des communes desservies.

#### Fréquences annuelles d'échantillonnages et d'analyses au point de mise en distribution et d'utilisation (d'après le Décret n°2001-1220 du 20/12/2001).

Population desservie	Débit m3/j	Types et fréquences d'analyses			
		P1	P2*	D1***	D2**
0 à 50 habitants	0-10	1	Entre 0,1 et 0,2	Entre 2 et 4	Entre 0,1 et 0,2
50 à 499 habitants	10-99	2	Entre 0,2 et 0,5	Entre 3 et 4	Entre 0,2 et 0,5
500 à 1 999 habitants	100-399	2	1	6	1
2 000 à 4 999 habitants	400-999	3	1	9	1
5 000 à 14 999 habitants	1 000-2 999	5	2	12	2
15 000 à 29 999 habitants	3 000-5 999	6	3	25	3
30 000 à 99 999 habitants	6 000-19 999	12	4	61	4
100 000 à 149 999 habitants	20 000-29 999	24	5	150	5
150 000 à 199 999 habitants	30 000-39 999	36	6	210	6
200 000 à 299 999 habitants	40 000-59 999	48	8	270	8
300 000 à 499 999 habitants	60 000-99 999	72	12	390	12
500 000 à 625 000 habitants	1000 000-125 000	100	12	630	12
> 625 000 habitants	> 125 000	144	12****	800*****	12****

\* L'analyse P2 est à faire en complément d'une analyse P1

\*\* L'analyse D2 est à faire en complément d'une analyse D1

\*\*\* Pour les populations supérieures à 500 habitants, le nombre d'analyses à effectuer est obtenu par interpolation linéaire entre les chiffres fixés dans la colonne D1 (le chiffre étant arrondi à la valeur entière la plus proche). Le chiffre inscrit dans la colonne D1 correspond à la borne inférieure de chaque classe de débit.

\*\*\*\* Pour cette catégorie, une analyse supplémentaire doit être réalisée par tranche supplémentaire de 25 000 m<sup>3</sup>/j du volume total

\*\*\*\*\* Pour cette catégorie, trois analyses supplémentaires doivent être réalisées par tranche supplémentaire de 1 000 m<sup>3</sup>/j du volume total

**RS** correspond au programme d'analyses effectué à la ressource pour les eaux d'origine superficielle.

**RP** correspond au programme d'analyses effectué à la ressource pour les eaux d'origine souterraine ou profonde.

**P1** correspond au programme d'analyses de routine effectué au point de mise en distribution.

**P2** correspond au programme d'analyse complémentaire de P1 permettant d'obtenir le programme d'analyse complet (P1 + P2) effectué au point de mise en distribution.

**D1** correspond au programme d'analyses de routine effectué aux robinets normalement utilisés pour la consommation humaine.

**D2** correspond au programme d'analyses complémentaire de D1 permettant d'obtenir le programme d'analyse complet (D1 + D2) effectué aux robinets normalement utilisés pour la consommation humaine.

### **Programme de surveillance de la qualité des eaux de surface en application de la CE (Circulaire CE 2007/24 du 31 juillet 2007)**

Après la mise en œuvre des programmes de mesures, les éléments physico-chimiques et chimiques sont suivis annuellement suivant les fréquences minimales suivantes :

- 4 fois par an pour les éléments physico-chimiques ;
- 4 fois par an pour les autres substances chimiques (état écologique) dans l'eau, 1 fois par an dans les sédiments ;
- 4 fois par an pour les substances chimiques de l'état chimique dans l'eau, 1 fois par an dans les sédiments.

### **Programme de surveillance de la qualité des eaux littorales (eaux de transitions et eaux côtières) en application de la CE (Circulaire CE 2007/20 du 05 mars 2007)**

<b>Eaux côtières : Atlantique, Manche et Mer du Nord</b>				
	Fréquence de suivi par plan de gestion (nombre d'années sur les 6 ans du plan)	Fréquence de suivi par année (nombre de prélèvements par an)	Date de démarrage du suivi	Sites concernés
Les 41 substances de la DCE	1	- Pour toutes les substances : 12 fois par an - Pour les substances non hydrophiles : 1 dans le sédiment ; 1 dans le biote.	2008	100%  25%
Les Substances pertinentes	1	- Pour les substances hydrophiles : 4 fois par an <b>- POUR LES SUBSTANCES NON HYDROPHILES : 1 FOIS PAR AN DANS LE SEDIMENT OU LE BIOTE</b>	2008 pour les substances hydrophiles 2009 pour les substances non hydrophiles	25%
Les Substances OSPAR	6	<b>SELON LES LIGNES DIRECTRICES OSPAR</b>	2008, selon les nouvelles modalités	50%
Les pesticides	1	-Pour les substances hydrophiles : 4 fois par an <b>POUR LES SUBSTANCES NON HYDROPHILES : 1 FOIS PAR AN DANS LE SEDIMENT OU LE BIOTE</b>	2008 pour les substances hydrophiles 2009 pour les substances non hydrophiles	25%
<b>Eaux côtières : Méditerranée</b>				
	Fréquence de suivi par plan de gestion (nombre d'années sur les 6 ans du plan)	Fréquence de suivi par année (nombre de prélèvements par an)	Date de démarrage du suivi	Sites concernés
Les 41 substances de la DCE	1	- Pour toutes les substances : 12 fois par an - Pour les substances non	2008	100%

**Convention ONEMA-LNE n° 1187/08 - Document DMSI/2 - Page 59 /67**

		hydrophiles : 1 dans le sédiment ; 1 dans le biote.		25%
Les Substances pertinentes	1	- Pour les substances hydrophiles : 4 fois par an - Pour les substances non hydrophiles : 1 fois par an dans le sédiment ou le biote	2008 pour les substances hydrophiles 2009 pour les substances non hydrophiles	25%
Les pesticides	1	- Pour les substances hydrophiles : 4 fois par an <b>- POUR LES SUBSTANCES NON HYDROPHILES : 1 FOIS PAR AN DANS LE SEDIMENT OU LE BIOTE</b>	2008 pour les substances hydrophiles 2009 pour les substances non hydrophiles	25%

**Eaux de transition : Atlantique, Manche et Mer du Nord**

	Fréquence de suivi par plan de gestion (nombre d'années sur les 6 ans du plan)	<b>FREQUENCE DE SUIVI PAR ANNEE (NOMBRE DE PRELEVEMENTS PAR AN)</b>	Date de démarrage du suivi	Sites concernés
Les 41 substances de la DCE	1	- Pour toutes les substances : 12 fois par an - Pour les substances non hydrophiles : 1 dans le sédiment ; 1 dans le biote.	2008	100%  25%
Les Substances pertinentes	1	- Pour les substances hydrophiles : 4 fois par an <b>- POUR LES SUBSTANCES NON HYDROPHILES : 1 FOIS PAR AN DANS LE SEDIMENT OU LE BIOTE</b>	2008 pour les substances hydrophiles 2009 pour les substances non hydrophiles	25%
Les Substances OSPAR	6	<b>SELON LES LIGNES DIRECTRICES OSPAR</b>	2008, selon les nouvelles modalités	50% dont les grands estuaires

				(Seine, Loire et Gironde)
Les pesticides	1	- Pour les substances hydrophiles : 4 fois par an <b>- POUR LES SUBSTANCES NON HYDROPHILES : 1 FOIS PAR AN DANS LE SEDIMENT OU LE BIOTE</b>	2008 pour les substances hydrophiles 2009 pour les substances non hydrophiles	25%
<b>Eaux de transition : Méditerranée</b>				
	Fréquence de suivi par plan de gestion (nombre d'années sur les 6 ans du plan)	Fréquence de suivi par année (nombre de prélèvements par an)	Date de démarrage du suivi	Sites concernés
Les 41 substances de la DCE	1	- Pour toutes les substances : 12 fois par an - Pour les substances non hydrophiles : 1 dans le sédiment ; 1 dans le biote.	2008	100% 25%
Les Substances pertinentes	1	- Pour les substances hydrophiles : 4 fois par an <b>-POUR LES SUBSTANCES NON HYDROPHILES : 1 FOIS PAR AN DANS LE SEDIMENT OU LE BIOTE</b>	2008 pour les substances hydrophiles 2009 pour les substances non hydrophiles	25%
Les pesticides	1	- Pour les substances hydrophiles : 4 fois par an - Pour les substances non hydrophiles : 1 fois par an dans le sédiment ou le biote	2008 pour les substances hydrophiles 2009 pour les substances non hydrophiles	25%

Définition d'une substance non hydrophile : substance dont le log Kow est supérieur à 3.

La liste des substances OSPAR, la liste des substances pertinentes et la liste des Pesticides sont définies dans l'Annexe IV (Tableau 1,2,3) de la circulaire DCE 2007/20.

## Liste des figures

Figure 1 : Evolution du marché des pesticides en France sur la période 2001-2005.....	9
Figure 2: Sources et devenir des pesticides dans l'environnement aquatique.....	11
Figure 3 : Flux de résidus de pesticides (g/j), en France, par les rejets de station de stations d'épuration. Données du RNDE pour l'année 2007. ....	15
Figure 4 : Données de présence de certains pesticides dans les eaux en France pour l'année 2005. le graphique présente les pourcentages de quantification, dans les eaux de surface et les eaux souterraines, à la fois pour les pesticides de la liste DCE annexe X et pour les pesticides en cours d'évaluation. ....	16
Figure 5 : Données de qualité des eaux du robinet à destination du consommateur au regard de la contamination des résidus de pesticides (Direction Générale de la Santé, 2007). ....	18
Figure 6 : Présentation des différents outils d'échantillonnage intégratifs disponibles sur le marché (D'après Vrana et al., 2005).....	23
Figure 7 : Une étude de cas de l'application des échantillonneurs intégratifs à l'étude de la contamination des milieux par les pesticides. D'après Catherine Gonzalez, communication orale aux Journées RNO, 2006. ( TWA : Time Weighted Average concentration).....	27
Figure 8 : Comparaison de 2 chromatogrammes présentant l'analyse de 17 pesticides dans des matrices alimentaires a) par HPLC, b) par UPLC (d'après une note d'application de WATERS,2007 )......	35
Figure 9 :Evolution des données de présence des pesticides dans les eaux (d'après les rapports IFEN).....	43

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des pesticides selon le type de parasites qu'ils ciblent.....	8
Tableau 2 : Données générales sur la toxicité des grandes familles de pesticides.....	12
Tableau 3 : Les pesticides dans l'air et l'eau de pluie en France ( <a href="http://www.mdrgf.org/">http://www.mdrgf.org/</a> , issu Environnement Magazine, mai 2000.).....	13
Tableau 4 : Données de présence de quelques résidus de pesticides sur la bassin versant de la Seine. ....	17
Tableau 5 : Normes de qualités environnementales pour les résidus de pesticides fixées par la DCE.....	19
Tableau 6 : Réglementation de la teneur maximale pour la teneur des eaux de boissons en résidus de pesticides.....	20
Tableau 7 : Les techniques d'échantillonnage normalisées pour les eaux .....	21
Tableau 8 : Application des échantillonneurs intégratifs à l'étude de la contamination des milieux par les pesticides.....	25
Tableau 9 : Analyse des 16 pesticides présents dans la liste des 33 substances prioritaires de la DCE par les méthodes normalisées (d'après Lepom et al., 2007).....	29
Tableau 10 : Méthodes normalisées pour l'analyse des pesticides dans les eaux.....	30
Tableau 11 : Méthodes normalisées pour l'analyse des pesticides dans les sols.....	31
Tableau 12 : Comparaison des performances de 3 méthodes de couplages CGP pour l'analyse des pesticides (d'après).....	34
Tableau 13 : Tendances dans l'analyse des résidus de pesticides ans les matrices aqueuses dans les laboratoires de recherche.....	37
Tableau 14 : Méthodologies d'analyse du glyphosate et de son métabolite l'AMPA dans les matrices aqueuses.....	40

## **Bibliographie**

### **Publications**

- Alvarez, D. A., J. D. Petty, et al. (2004). "Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments." Environmental Toxicology and Chemistry **23**(7): 1640-1648.
- Amalric, L., C. Mouvet, et al. (2008). "Molecularly imprinted polymer applied to the determination of the residual mass of atrazine and metabolites within an agricultural catchment (Breil• villes, France)." Journal of Chromatography A **1206**(2): 95-104.
- Arbeli, Z. et C. L. Fuentes (2007). "Accelerated biodegradation of pesticides: An overview of the phenomenon, its basis and possible solutions; and a discussion on the tropical dimension." Crop Protection **26**(12): 1733-1746.
- Barcelo, D. et M.C.Henion (1997). "Determination of pesticides and their degradation products in water." Edition Elsevier Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. ISBN 0-444.81842.1.
- Basheer, C., A. A. Alnedhary, et al. (2007). "Determination of organophosphorous pesticides in wastewater samples using binary-solvent liquid-phase microextraction and solid-phase microextraction: A comparative study." Analytica Chimica Acta **605**(2): 147-152.
- Beceiro-Gonzalez, E., E. Concha-Grana, et al. (2007). "Optimisation and validation of a solid-phase microextraction method for simultaneous determination of different types of pesticides in water by gas chromatography-mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1141**(2): 165-173.
- Berhanu, T., N. Megersa, et al. (2008). "A novel equilibrium extraction technique employing hollow fibre liquid phase microextraction for trace enrichment of freely dissolved organophosphorus pesticides in environmental waters." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **88**(13): 933-945.
- Bossi, R., K. V. Vejrup, et al. (2002). "Analysis of polar pesticides in rainwater in Denmark by liquid chromatography-tandem mass spectrometry." Journal of Chromatography A **957**(1): 27-36.
- Carvalho, J. J., P. C. A. Jeronimo, et al. (2008). "Evaluation of a multiresidue method for measuring fourteen chemical groups of pesticides in water by use of LC-MS-MS." Analytical and Bioanalytical Chemistry **392**(5): 955-968.
- Chapman, R. A. and C. M. Cole (1982). "Observations on the influence of water and soil pH on the persistence of insecticides." Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes **17**(5): 487-504.
- Chapman, R. A. and C. R. Harris (1982). "Persistence of isofenphos and isazophos in a mineral and an organic soil." Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes **17**(4): 355-361.
- Chapuis, F., V. Pichon, et al. (2003). "Optimization of the class-selective extraction of triazines from aqueous samples using a molecularly imprinted polymer by a comprehensive approach of the retention mechanism." Journal of Chromatography A **999**(1-2): 23-33.
- Circulaire DCE 2007/20 du 05/03/07 relative à la constitution et la mise en œuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux littorales (eaux de transition et eaux côtières) en application de la directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 du Parlement et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau (BOMEDD n° 2007/9 du 15 mai 2007).
- Circulaire DCE 2007/24 du 31 juillet 2007 relative à la constitution et à la mise en œuvre du programme de surveillance (contrôles opérationnels) pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau)  
([http://www.ecologie.gouv.fr/IMG/bo/200716/eat\\_20070016\\_0100\\_0010.pdf](http://www.ecologie.gouv.fr/IMG/bo/200716/eat_20070016_0100_0010.pdf)).
- Coutinho, C. F. B., L. F. M. Coutinho, et al. (2008). "Rapid and direct determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water using anion-exchange chromatography with coulometric detection." Journal of Chromatography A.

- Coquery M., A. Morin, Bécue A. and Lepot B. (2005). "Priority substances of the European water framework directive: analytical challenges for the monitoring of water quality". Trends Analytical Chemistry 24: 117-127.
- Diaz, L., J. Llorca-Porcel, et al. (2008). "Ultra trace determination of 31 pesticides in water samples by direct injection-rapid resolution liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry." Analytica Chimica Acta 624(1): 90-96.
- Décret no 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, *JO du 22 décembre 2001, 20381-20400*.
- EC (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *JO L 327 du 22.12.2000, 1-73*.
- EC (2008). Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. *JO L 348 du 24.12.2008, 84-97*.
- Esteve-Turrillas, F. A., A. Pastor, et al. (2007). "Using semi-permeable membrane devices as passive samplers." TrAC - Trends in Analytical Chemistry 26(7): 703-712.
- Farahani, H., Y. Yamini, et al. (2008). "Development of liquid phase microextraction method based on solidification of floated organic drop for extraction and preconcentration of organochlorine pesticides in water samples." Analytica Chimica Acta 626(2): 166-173.
- Garrido French, A., M. D. C. Pablos Espada, et al. (2001). "Broad-spectrum determination of pesticides in groundwater by gas chromatography with electron capture detection, nitrogen-phosphorus detection, and tandem mass spectrometry." Journal of AOAC International 84(6): 1751-1762.
- Gervais, G., S. Brosillon, et al. (2008). "Ultra-pressure liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry for multiresidue determination of pesticides in water." Journal of Chromatography A 1202(2): 163-172.
- Ghanem, A., P. Bados, et al. (2008). "Multiresidue analysis of atrazine, diuron and their degradation products in sewage sludge by liquid chromatography tandem mass spectrometry." Analytical and Bioanalytical Chemistry 391(1): 345-352.
- Goedicke, H. J. (1989). "Volatilization agents from plants and soil as a potential source of exposure." Z Gesamte Hyg Ihre Grenzgeb 35: 197-229.
- Guan, W., Y. Wang, et al. (2008). "Poly(phthalazine ether sulfone ketone) as novel stationary phase for stir bar sorptive extraction of organochlorine compounds and organophosphorus pesticides." Journal of Chromatography A 1177(1): 28-35.
- Gunold, R., R. B. Schafer, et al. (2008). "Calibration of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water." Environmental Pollution 155(1): 52-60.
- Hancock, P., Leandro, C.C., et al. (2007). Application note :Determination of priority pesticide residus in baby food by tandem quadrupole LC/MS/MS and GC/MS/MS, n° 720001436en, Waters.
- Hanke, I., H. Singer, et al. (2008). "Ultrasensitive-level determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glufosinate in natural waters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Performance tuning of derivatization, enrichment and detection." Analytical and Bioanalytical Chemistry 391(6): 2265-2276.
- Hernandez, F., J. V. Sancho, et al. (2001). "Rapid direct determination of pesticides and metabolites in environmental water samples at sub-1/4g/l level by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography - Electrospray tandem mass spectrometry." Journal of Chromatography A 939(1-2): 1-11.
- Hernando, M. D., M. J. Martínez-Bueno, et al. (2005). "Seawater quality control of microcontaminants in fish farm cage systems: Application of passive sampling devices." Boletín - Instituto Español de Oceanografía 21(1-4): 37-46.
- Hildebrandt, A., S. Lacorte, et al. (2007). "Assessment of priority pesticides, degradation products, and pesticide adjuvants in groundwaters and top soils from agricultural areas of the Ebro river basin." Analytical and Bioanalytical Chemistry 387(4): 1459-1468.
- Hussen, A., R. Westbom, et al. (2007). "Selective pressurized liquid extraction for multi-residue analysis of organochlorine pesticides in soil." Journal of Chromatography A 1152(1-2): 247-253.

- Hyne, R. V., F. Pablo, et al. (2004). "Comparison of time-integrated pesticide concentrations determined from field-deployed passive samplers with daily river-water extractions." Environmental Toxicology and Chemistry **23**(9): 2090-2098.
- Ibanez, M., O. J. Pozo, et al. (2006). "Re-evaluation of glyphosate determination in water by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1134**(1-2): 51-55.
- Ibanez, M., J. V. Sancho, et al. (2008). "Rapid non-target screening of organic pollutants in water by ultraperformance liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry." TrAC - Trends in Analytical Chemistry **27**(5): 481-489.
- Jeannot, R., H. Sabik, et al. (2001). "Ultra-trace analysis of pesticides by solid-phase extraction of surface water with Carbo-pack B cartridges, combined with large-volume injection in gas chromatography." Chromatographia **54**(3-4): 236-240.
- Khalili-Zanjani, M. R., Y. Yamini, et al. (2008). "Extraction and determination of organophosphorus pesticides in water samples by a new liquid phase microextraction-gas chromatography-flame photometric detection." Analytica Chimica Acta **606**(2): 202-208.
- Kramer, K. (2006). "Stratégies d'échantillonnage pour les analyses d'eau." Techniques de l'ingénieur, dossier P3852.
- Kot, A., B. Zabiegaa, et al. (2000). "Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water." TrAC - Trends in Analytical Chemistry **19**(7): 446-459.
- Krishna, K. R. and L. Philip (2009). "Biodegradation of mixed pesticides by mixed pesticide enriched cultures." Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes **44**(1): 18-30.
- Kuster, M., M. Lopez de Alda, et al. (2009). "Liquid chromatography-tandem mass spectrometric analysis and regulatory issues of polar pesticides in natural and treated waters." Journal of Chromatography A **1216**(3): 520-529.
- Lepom, P., B. Brown, et al. (2009). "Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive." Journal of Chromatography A **1216**(3): 302-315.
- Mansour, M., A. Mamouni, et al. (1989). "Factors determining the behaviour and transformation of selected pesticides in water, soil suspension and soil." Methodological aspects of the study of pesticide behaviour in soil. Versailles, 1988: 87-100.
- Martinez Bueno, M. J., M. D. Hernando, et al. (2009). "Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS." Talanta **77**(4): 1518-1527.
- Mazzella, N., J. F. Dubernet, et al. (2007). "Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers. Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments." Journal of Chromatography A **1154**(1-2): 42-51.
- Mezcua, M., A. Aguera, et al. (2006). "Application of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry to the analysis of priority pesticides in groundwater." Journal of Chromatography A **1109**(2): 222-227.
- Motojyuku, M., T. Saito, et al. (2008). "Determination of glyphosate, glyphosate metabolites, and glufosinate in human serum by gas chromatography-mass spectrometry." Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences **875**(2): 509-514.
- Mutavdzic, D., A. J. M. Horvat, et al. (2005). "SPE - Microwave-assisted extraction coupled system for the extraction of pesticides from water samples." Journal of Separation Science **28**(13): 1485-1492.
- Ochiai, N., K. Sasamoto, et al. (2006). "Fast screening of pesticide multiresidues in aqueous samples by dual stir bar sorptive extraction-thermal desorption-low thermal mass gas chromatography-mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1130**(1 SPEC. ISS.): 83-90.
- Pablos Espada, M. C., A. Garrido Frenich, et al. (2001). "Comparative study using ECD, NPD, and MS/MS chromatographic techniques in the determination of pesticides in wetland waters." Analytical Letters **34**(4): 597-614.
- Papadakis, E. N., Z. Vryzas, et al. (2006). "Rapid method for the determination of 16 organochlorine pesticides in sesame seeds by microwave-assisted extraction and analysis of extracts by gas chromatography-mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1127**(1-2): 6-11.

- Patsias, J. and E. Papadopoulou-Mourkidou (1996). "Rapid method for the analysis of a variety of chemical classes of pesticides in surface and ground waters by off-line solid-phase extraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry." Journal of Chromatography A **740**(1): 83-98.
- Pereira, W. E., C. E. Rostad, et al. (1990). "Determination of trace levels of herbicides and their degradation products in surface and ground waters by gas chromatography/ion-trap mass spectrometry." Analytica Chimica Acta **228**(1): 69-75.
- Perez-Carrera, E., V. M. L. Leon, et al. (2007). "Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1170**(1-2): 82-90.
- Petty, J. D., J. N. Huckins, et al. (2004). "A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants." Chemosphere **54**(6): 695-705.
- Pichon, V., M. Bouzige, et al. (1998). "New trends in environmental trace-analysis of organic pollutants: Class-selective immunoextraction and clean-up in one step using immunosorbents." Analytica Chimica Acta **376**(1): 21-35.
- Pichon, V., A. I. Krasnova, et al. (2004). "Development and characterization of an immunoaffinity solid-phase- extraction sorbent for trace analysis of propanil and related phenylurea herbicides in environmental waters and in beverages." Chromatographia **60**(SUPPL.): S221-S226.
- Pico, Y., M. Fernandez, et al. (2007). "Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment." Journal of Biochemical and Biophysical Methods **70**(2): 117-131.
- Planas, C., A. Puig, et al. (2006). "Analysis of pesticides and metabolites in Spanish surface waters by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry with previous automated solid-phase extraction. Estimation of the uncertainty of the analytical results." Journal of Chromatography A **1131**(1-2): 242-252.
- Qian, K., T. Tang, et al. (2009). "Residue Determination of Glyphosate in Environmental Water Samples with High-performance Liquid Chromatography and UV Detection after Derivatization with 4-Chloro-3,5-Dinitrobenzotrifluoride." Analytica Chimica Acta, doi:10.1016/j.aca.2009.01.022
- Rodrigues A. M., V.Ferreira, et al. (2007a). "Determination of several pesticides in water by solid-phase extraction, liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry." Journal of Chromatography A, **1150**: 267-278.
- Romero-Gonzalez, R., A. G. Frenich, et al. (2008). "Multiresidue method for fast determination of pesticides in fruit juices by ultra performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry." Talanta **76**(1): 211-225.
- Sabaliunas, D., J. Lazutka, et al. (1998). "Use of semipermeable membrane devices for studying effects of organic pollutants: Comparison of pesticide uptake by semipermeable membrane devices and mussels." Environmental Toxicology and Chemistry **17**(9): 1815-1824.
- Santos, F. J. and M. T. Galceran (2002). "The application of gas chromatography to environmental analysis." TrAC - Trends in Analytical Chemistry **21**(9-10): 672-685.
- Schafer, R. B., A. Paschke, et al. (2008). "Aquatic passive sampling of a short-term thiacloprid pulse with the Chemcatcher: Impact of biofouling and use of a diffusion-limiting membrane on the sampling rate." Journal of Chromatography A **1203**(1): 1-6.
- Schafer, R. B., A. Paschke, et al. (2008). "Performance of the Chemcatcher® passive sampler when used to monitor 10 polar and semi-polar pesticides in 16 Central European streams, and comparison with two other sampling methods." Water Research **42**(10-11): 2707-2717.
- Schomburg, C. J. (1991). "Pesticide occurrence and distribution in fog collected near monterey, California." Environmental Science and Technology **25**(1): 155-160.
- Serodio, P. and J. M. F. Nogueira (2005). "Development of a stir-bar-sorptive extraction-liquid desorption-large- volume injection capillary gas chromatographic-mass spectrometric method for pyrethroid pesticides in water samples." Analytical and Bioanalytical Chemistry **382**(4): 1141-1151.
- Stuer-Lauridsen, F. (2005). "Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment." Environmental Pollution **136**(3): 503-524.

Tran, A. T. K., R. V. Hyne, et al. (2007). "Calibration of a passive sampling device for time-integrated sampling of hydrophilic herbicides in aquatic environments." Environmental Toxicology and Chemistry **26**(3): 435-443.

Vrana, B., I. J. Allan, et al. (2005). "Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water." TrAC - Trends in Analytical Chemistry **24**(10): 845-868.

Vrana, B., G. A. Mills, et al. (2006). "Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water." Environmental Pollution **142**(2): 333-343.

Vrana, B., A. Paschke, et al. (2001). "Use of semipermeable membrane devices (SPMDs): Determination of bioavailable, organic, waterborne contaminants in the industrial region of Bitterfeld, Saxony-Anhalt, Germany." Environmental Science and Pollution Research **8**(1): 27-34.

Vryzas, Z., A. Tsaboula, et al. (2007). "Determination of alachlor, metolachlor, and their acidic metabolites in soils by microwave-assisted extraction (MAE) combined with solid phase extraction (SPE) coupled with GC-MS and HPLC-UV analysis." Journal of Separation Science **30**(15): 2529-2538.

Xiong, J. and B. Hu (2008). "Comparison of hollow fiber liquid phase microextraction and dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of organosulfur pesticides in environmental and beverage samples by gas chromatography with flame photometric detection." Journal of Chromatography A **1193**(1-2): 7-18.

Zhu, X., J. Yang, et al. (2005). "Selective solid-phase extraction using molecularly imprinted polymer for the analysis of polar organophosphorus pesticides in water and soil samples." Journal of Chromatography A **1092**(2): 161-169.

## **Rapports**

INRA/Cemagref : Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux, expertise scientifique collective (2005)

Les Pesticides dans les eaux, Données 2005. IFEN, (2007).

Bilan de la qualité de l'eau au robinet du consommateur vis-à-vis des pesticides en 2007. Bureau de la qualité de l'eau, Ministère de la Santé, de la Jeunesse, des sports et de la vie associative ([L](#)).

Journées RNO 2006, Nantes 10 – 12 octobre, Diapositives des communications, IFREMER. Développement de méthodes de mesure de la qualité chimique des milieux aquatiques en vue de la mise en place de la DCE (SWIFT-WFD) par Catherine Gonzalez.

[http://wwz.ifremer.fr/envlit/content/download/27381/222294/version/1/file/01\\_19JournéesRNO2006.pdf](http://wwz.ifremer.fr/envlit/content/download/27381/222294/version/1/file/01_19JournéesRNO2006.pdf)

Lepot, B. (2005) Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau *Pesticides et Chlorophénols* Rapport, Convention DE n° CV04000107 - Thème n°1.

Dosage du glyphosate et de l'AMPA, Essais interlaboratoires de caractérisation des projets des normes ISO-DIS 21458 et PrXP T90-187-1 Rapport d'étude INERIS, 2008.

## **Ressources internet**

**AESN**, Agence de l'eau Seine-Normandie, Fiches substances toxiques, <http://www.eau-seine-normandie.fr/index.php?id=5329>.

**AFNOR**, Association Française de Normalisation, <http://www.afnor.org/portail.asp>.

**FOOTPRINT PPDB**, base de données sur les propriétés physico-chimiques, écotoxicologiques et toxicologiques des pesticides, <http://www.eu-footprint.org/fr/ppdb.html>.

**IFEN**, Institut Français de l'Environnement, Service de l'Observation et des Statistiques SOeS  
<http://www.ifen.fr/acces-thematique/eau/publications.html>.

**ORP**, Observatoire des résidus de pesticides, <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/>.

**SWIFT-WFD**, Screening methods for Water data InFormation in support of the implementation of the Water Framework Directive, <http://www.swift-wfd.com/index.php>

**UIPP**, Syndicat Professionnel des Industriels de la Protection des Plantes,  
<http://www.uipp.org/index.php>