

## Les pesticides

La chimie analytique, et la métrologie en chimie en particulier, connaissent actuellement des développements importants du fait des fortes demandes de la société pour la mesure des composés chimiques dans les domaines de l'environnement, de la santé et de l'agroalimentaire. Dans tous ces secteurs, auxquels se rajoutent ceux du monde industriel, des milliers de laboratoires réalisent par an, des millions d'analyses. La traçabilité métrologique de ces mesures est parfois mal, ou pas du tout, réalisée dans des secteurs sensibles comme l'environnement et la santé. Les pesticides constituent un exemple significatif où la métrologie en chimie peut jouer un rôle considérable. En effet, le niveau de pollutions des eaux par ces composés est très critique et de très nombreux laboratoires réalisent quotidiennement des analyses de pesticides. Malheureusement, malgré la mise en oeuvre de techniques analytiques sophistiquées, la traçabilité au SI n'est pas toujours démontrée. Ce dossier traite de la question des pesticides de manière générale et se propose de faire le point sur les aspects analytiques et métrologiques.

### Définition et historique

#### Définition

Dans les textes relatifs à la réglementation nationale et européenne, les pesticides sont aussi appelés « produits phytosanitaires ». La directive européenne 91/414/CE du 15 juillet 1991 [1] concernant la mise sur le marché de produits phytosanitaires, les définit comme étant :

« Les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont présentes sous la forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur et qui sont destinées à :

- protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leur action,
- exercer une action sur les processus vitaux des végétaux, pour autant qu'il ne s'agisse pas de substances nutritives,
- assurer la conservation des produits végétaux, pour autant que les substances ou produits ne fassent pas l'objet de dispositions particulières du Conseil ou de la Commission concernant les agents conservateurs,
- détruire les végétaux indésirables,
- détruire les parties de végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux ».

Les pesticides sont définis plus simplement comme des substances dont les propriétés chimiques contribuent à la protection des plantes cultivées et des produits récoltés. L'entretien des zones non agricoles comme les espaces publics, les infrastructures de transport et les jardins des particuliers peuvent également nécessiter l'usage de pesticides.

#### **Laboratoire national de métrologie et d'essais**

Ainsi, les termes « résidus de pesticides » définissent des substances présentes dans l'environnement ou dans des produits et qui constituent le surplus de l'emploi d'un pesticide. Ces termes définissent aussi bien le composé que ses produits de dégradation.

Les pesticides sont des formulations contenant une ou plusieurs substances chimiques minérales ou organiques, synthétiques ou naturelles. La plupart des pesticides utilisés aujourd'hui sont des composés organiques dont un petit nombre est extrait ou dérivé des plantes. Ils sont composés en général de deux types de substances :

- une ou plusieurs matières actives qui confèrent au produit l'effet désiré,
- un ou plusieurs additifs qui renforcent l'efficacité, la sécurité du produit et sa facilité d'utilisation.

Ils peuvent également être utilisés pour la régulation de la croissance des plantes et la conservation des récoltes. Ils permettent l'amélioration de la quantité et de la qualité des denrées alimentaires et peuvent diminuer l'ampleur des maladies pouvant être transmises à l'homme. Néanmoins, ils restent des produits toxiques et présentent donc des dangers potentiels pour l'homme, les animaux et l'environnement.

### Historique

La première utilisation des pesticides en agriculture date de l'antiquité. Le développement des pesticides a ensuite suivi celui de la chimie minérale. Les pesticides alors employés sont des dérivés de composés minéraux ou de plantes comme par exemple, les composés d'arsenic, de cuivre, de zinc, de manganèse ou de sulfate de nicotine. Dès la seconde guerre mondiale, les pesticides ont profité du développement rapide de la chimie organique. Les composés synthétiques, qui sont majoritaires, ont d'ailleurs été à l'origine de l'expansion rapide des pesticides à partir des années 1940 (tableau 1).

Évolution des produits			
	HERBICIDES	FONGICIDES	INSECTICIDES
Avant 1900	Sulfate de cuivre ● Sulfate de fer ●	Soufre ● Sels de cuivre ●	Nicotine ●
1900 - 1920	Acide sulfurique ●		Sels d'arsenic ●
1920 - 1940	Colorants nitres ▼ ●		
1940 - 1950	Phytohormones ●		Organo-chlorés ● Organo-phosphorés ▼
1950 - 1960	Triazines, Urées substituées ● Carbamates ▼	Dithiocarbamates ● Phtalimides ●	Carbamates ▼ ●
1960 - 1970	Dipyridyles ● Toluidines ●	Benzimidazoles ●	
1970 - 1980	Amino-phosphonates ● Propionates ●	Triazoles ● Dicarboximides ● Amides, Phosphites ● Morholines ●	Pyréthrinoides ● Benzoyl-urées (régulateurs de croissance) ●
1980 - 1990	Sulfonyl urées ●		
1990 - 2000	▼▼▼▼▼	Phénylpyrroles ● Strobilurines ●	▼▼▼

**Tableau 1 : Historique de l'évolution des trois plus grandes familles d'activité des années 1900 à nos jours. Source site internet du Sénat**

## Classification

Les pesticides disponibles aujourd'hui sur le marché sont caractérisés par une telle variété de structure chimique, de groupes fonctionnels et d'activité que leur classification est complexe. D'une manière générale, ils peuvent être classés en fonction de la nature de l'espèce à combattre mais aussi en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose.

Les produits phytosanitaires sont indispensables à la production agricole, il en existe une grande variété. Ils regroupent plus de 900 matières actives qui rentrent dans plus de 8800 spécialités commerciales (IUPP, Union des Industries de la Protection des Plantes). De plus, les variétés et les quantités utilisées diffèrent en fonction du pays où ils sont utilisés. Néanmoins, les systèmes de classification sont universels.

**Le premier système de classification** repose sur le type de parasites à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles chimiques qui sont : les herbicides, les fongicides et les insecticides.

**Les herbicides** représentent les pesticides les plus utilisés dans le monde toutes cultures confondues. Ils sont destinés à éliminer les végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Les herbicides possèdent différents modes d'actions sur les plantes :

- les perturbateurs de la régulation d'une hormone « l'auxine » (principale hormone agissant sur l'augmentation de la taille des cellules),
- les perturbateurs de la photosynthèse,
- les inhibiteurs de la division cellulaire,
- les inhibiteurs de la synthèse des lipides,
- les inhibiteurs de la synthèse de cellulose,
- les inhibiteurs de la synthèse d'acides aminés.

**Les fongicides** permettent quant à eux de combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons ou encore des bactéries. Les fongicides peuvent agir différemment sur les plantes :

- les inhibiteurs respiratoires,
- les inhibiteurs de la division cellulaire,
- les perturbateurs de la biosynthèse des acides aminés ou des protéines,
- les perturbateurs du métabolisme des glucides.

**Les insecticides** sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction. Différents types existent comme :

- les neurotoxiques,
- les régulateurs de croissance,
- ceux agissant sur la respiration cellulaire.

Outre, les trois grandes familles de pesticides mentionnées ci-dessus, différentes familles peuvent être citées comme par exemple :

- les acaricides, contre les acariens,
- les némantocides, contre les vers du groupe des nématodes,
- les rodenticides, contre les rongeurs,
- les taupicides, contre les taupes,
- les molluscicides, contre les limaces et escargots,
- les corvicides et corvifuges, contre les corbeaux et les autres oiseaux ravageurs de culture.

**Le deuxième système de classification** tient compte de la nature chimique de la substance active majoritaire qui compose les produits phytosanitaires. Les principaux groupes chimiques sont :

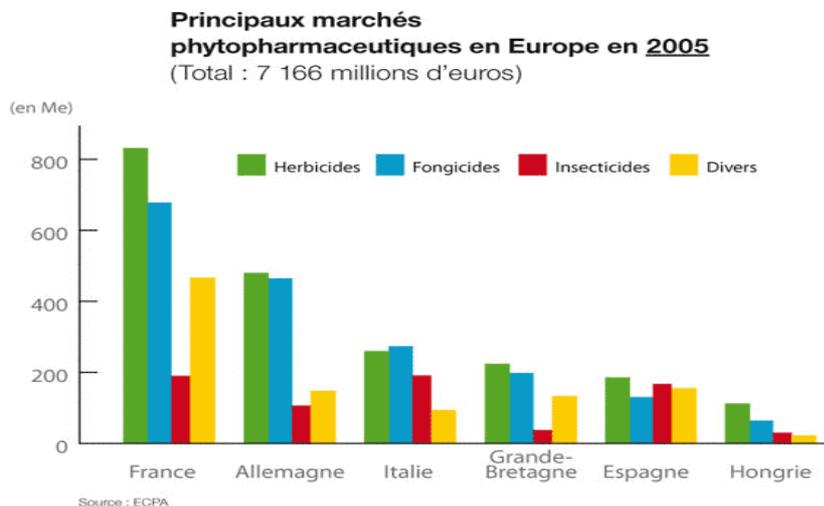
- les organochlorés,
- les organophosphatés,
- les carbamates,
- les pyrethrynoïdes,
- les triazines
- les urées substituées.

Compte tenu de la variété de pesticides disponibles sur le marché, il existe un très grand nombre de familles chimiques. Pour certains pesticides, la classification est difficile du fait qu'ils peuvent être utilisés contre deux, voir plusieurs groupes de parasites et qu'ils contiennent plusieurs substances actives.

## Marché des produits phytosanitaires

Les pesticides font partie des substances susceptibles d'occasionner des risques à la fois pour la santé humaine et l'environnement. Cette problématique est d'autant plus importante à considérer que la France, comme l'indique l'Institut Français de l'Environnement, est le troisième producteur mondial de produits phytosanitaires, après les Etats Unis et le Japon [2] .

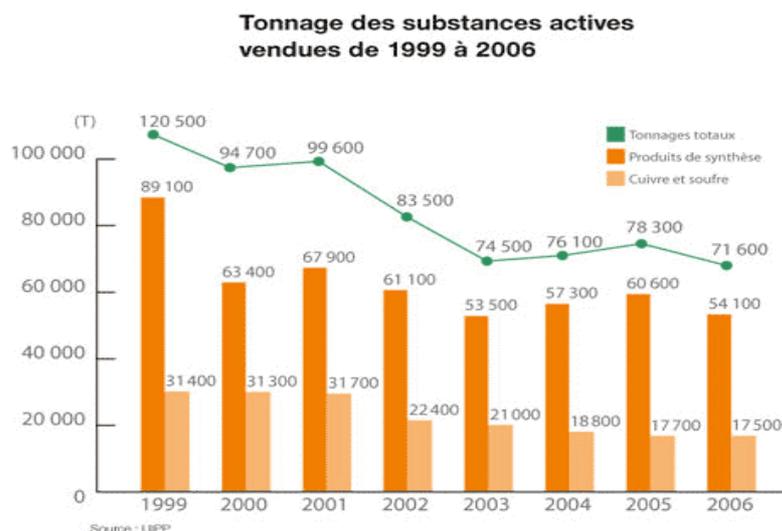
La France est, en revanche, de loin le premier consommateur européen de pesticides devant l'Allemagne et l'Italie. Le graphique ci-dessous (figure 1) montre la répartition en Europe du marché des produits phytosanitaires.



**Figure 1: Consommation des trois grandes familles d'activités de pesticides en Europe**  
Source ECPA

La première place occupée par la France s'explique par la surface agricole utilisée qui représente plus de la moitié du territoire national. La consommation annuelle française s'élève à environ 100 000 tonnes de substances actives. Même si la majorité des produits sont utilisés à des fins agricoles, les usages non agricoles représentent jusqu'à 10 % de la consommation totale.

Le schéma ci-dessous (figure 2) illustre l'évolution de la vente de pesticides en France ces dernières années.



**Figure 2 : Evolution de la vente de produits phytosanitaires en France de 1999 à 2006**  
Source IUPP

Depuis 1999, la vente des produits phytosanitaires en France est en baisse. Ces données sont à interpréter avec précaution. En effet, il est possible que cette tendance soit due à la prise de conscience des effets néfastes liés à l'utilisation des pesticides. Néanmoins, ces dernières années, le développement de nouvelles matières actives efficaces à de très faibles doses peut également être à l'origine de ce comportement. En effet, ces substances sont en général plus toxiques, donc plus efficace à faibles doses.

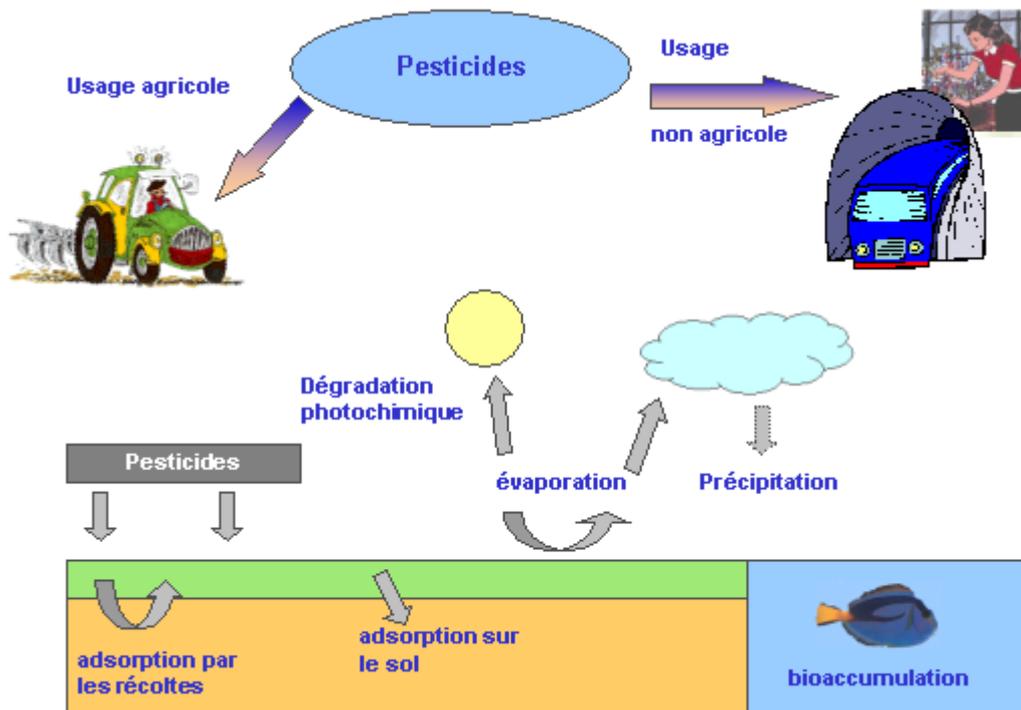
### Devenir des pesticides

Les pesticides ont été depuis près d'une cinquantaine d'années mis en évidence dans tous les compartiments environnementaux. Aussi bien, dans les eaux de rivières, les nappes phréatiques, l'air, les eaux de pluie, mais aussi dans les fruits, les légumes, les céréales et les produits d'origine animale.

Le non respect des bonnes pratiques agricoles peut entraîner la contamination des trois compartiments de la biosphère, à savoir : l'eau, le sol et l'air. Ainsi, le cycle géochimique des pesticides est très complexe car ils peuvent être retrouvés à tous les niveaux. Le schéma suivant (figure 3), très simplifié, représente les différentes utilisations et dérives possibles lors de l'utilisation de pesticides.

Les principales sources de pesticides retrouvés dans les récoltes, les produits alimentaires ou dans les différents compartiments environnementaux, tels que les sols ou l'eau sont :

- le transfert d'application des pesticides aux sols et aux récoltes croissantes,
- la lixiviation des pesticides principalement dans les eaux souterraines,
- la dérive des pesticides provenant d'un champ adjacent,
- le transport des pesticides dans les cours d'eau, les fleuves et les lacs,
- les effluents d'industrie de pesticides rejetés dans les fleuves, les cours d'eau et absorbés par les sols et qui peuvent être transférés aux récoltes [3].



**Figure 3 : Comportement des pesticides dans l'environnement**

Tout d'abord, il convient de rappeler que les pesticides peuvent aussi bien être utilisés à des fins agricoles que non agricoles. Les pesticides relèvent en effet également d'une utilisation non agricole au niveau des communes, de la SNCF, de l'industrie et chez les particuliers (jardinage). De ce fait, la pollution due aux pesticides n'est pas uniquement causée par les usages agricoles.

Cependant, dans le domaine de l'agriculture, lors de l'application de pesticides sur les cultures, divers phénomènes peuvent se produire. Néanmoins, de nos jours, la dispersion des pesticides est très peu maîtrisée. D'autant plus que les mécanismes de dispersion de ces composés dans l'environnement dépendent non seulement des caractéristiques du sol, du fonctionnement hydrologique mais aussi des conditions climatiques. En effet, lors de la pulvérisation par exemple, les pertes peuvent atteindre 10 à 70 % vers le sol et entre 30 à 50 % vers l'air. Les substances actives peuvent alors être adsorbées par les plantes ou le sol. L'évaporation des composés peut aussi avoir lieu notamment lors des traitements par pulvérisation.

Une fois évaporés, les pesticides peuvent être accumulés dans les nuages, entraînant ainsi la présence de substances actives dans les eaux de pluies. La dégradation photochimique de certains composés peut également se produire. La lixiviation, les pluies polluées et les dérives lors des applications peuvent être responsables de la contamination des milieux aqueux et entraîner une bioaccumulation des pesticides au niveau de la faune aquatique.

## Effets sur la santé et réglementation

### Effets sur la santé

L'utilisation des pesticides fournit des avantages incontestables en augmentant la production agricole. Cependant, des résidus de pesticides peuvent être retrouvés dans les aliments et constituent un risque potentiel pour les consommateurs.

Les pesticides regroupent en effet un grand nombre de spécialités de toxicité variable pour l'homme. La toxicité rapportée s'étend des composés fortement toxiques aux composés qui ne le sont pratiquement pas pour les mammifères. Certains produits peuvent présenter une toxicité aiguë importante mais être éliminés facilement par l'organisme, à l'inverse d'autres substances, de toxicité aiguë moindre peuvent s'accumuler dans l'organisme et induire des effets à plus long terme. Parallèlement ces produits sont transformés en différents métabolites susceptibles d'engendrer d'autres répercussions sur l'organisme humain.

Ainsi, les pesticides sont connus pour avoir certains effets néfastes sur la santé. Les êtres humains peuvent les absorber via les aliments et l'eau, par contact avec la peau ou encore par inhalation. Les risques sanitaires dû à l'exposition des personnes aux pesticides peuvent être liés à des intoxications aiguës des utilisateurs. En revanche, les risques à long terme sont difficilement appréciables. Quelques études menées à travers le monde portent sur les impacts sur la santé de l'utilisation de tels produits chimiques.

Dans la littérature scientifique, il a été montré que les résidus de pesticides peuvent entraîner des effets néfastes sur la santé comme des troubles de la reproduction, du développement et du système nerveux [4].

Les risques sanitaires humains varient avec le type de pesticides et également avec l'ampleur de l'exposition. Ces risques modérés d'une mauvaise application de pesticides incluent des maux de tête, des éruptions cutanées ou encore des troubles de la vision [5]. Une étude menée par l'équipe de Repetto a mis en évidence que l'exposition aux pesticides pouvait entraîner un dérèglement du système immunitaire [5]. Par ailleurs, l'équipe de Meyer a montré que chez les agriculteurs, les cancers de la prostate et de l'estomac étaient plus fréquents [6]. Certains pesticides sont d'ailleurs considérés comme étant des perturbateurs endocriniens, c'est à dire qu'ils interfèrent avec les hormones en simulant leur action. Cette simulation peut avoir des effets néfastes pour les êtres vivants.

Une exposition à de faibles doses pourrait donc avoir des conséquences sanitaires à long terme pour le consommateur. Une étude conduite aux Etats Unis a d'ailleurs mis en évidence la présence de résidus de pesticides dans différentes matrices : urines, sang, tissus adipeux et lait maternel (source Observatoire de pesticides). La présence de pesticides dans le lait maternel pourrait expliquer le mauvais développement du fœtus et les malformations congénitales [7]. En outre, les pesticides et leurs produits de dégradations ont été identifiés comme agents susceptibles de nuire à la fertilité masculine et en particulier via une toxicité testiculaire [8].

Par ailleurs, certains pesticides sont aujourd'hui reconnus comme étant des polluants organiques persistants. Leurs principales caractéristiques sont :

- persistance dans l'environnement,
- accumulation dans les graisses,
- dispersion dans l'environnement via les courants atmosphériques et marins,
- nocivité pour la santé.

Parmi ces pesticides, nombreux sont des insecticides tels que l'endrine, l'aldrine, la dieldrine, le chlordécone, le lindane, ou encore le chlordane.

## Réglementation

Les aliments sont des mélanges complexes de composés naturels tels que les lipides, les carbohydrates, les lipides, les protéines ou encore les vitamines. Par ailleurs, d'autres substances provenant généralement de processus industriels, de traitements agrochimiques ou de produits d'emballages peuvent également être présentes. Bien que les composés toxiques tels que les pesticides, les toxines ou les hydrocarbures polyaromatiques soient présents en très faibles quantités, ils peuvent néanmoins être dangereux pour la santé humaine. Cette éventuelle toxicité a poussé les autorités législatives à établir des réglementations strictes [9].

Ainsi, les teneurs en pesticides sont surveillées en permanence et font l'objet de réglementation. Il existe, en effet, des normes sur les taux de résidus de pesticides autorisés dans l'eau ou les aliments d'origines diverses. Ils relèvent en particulier de la directive du conseil de l'Union Européenne n°91/414/CE [1]. Le principal objectif de la législation phytosanitaire de l'Union Européenne consiste à protéger la sécurité des denrées alimentaires produites à partir des végétaux, à garantir la santé et la qualité des cultures dans tous les états membres. De ce fait, les procédures d'homologation des substances actives sont complexes.

Les autorités chargées de la santé publique ont d'ailleurs mis en place des **limites maximales de résidus (LMR)**. Les LMR de pesticides correspondent aux quantités maximales attendues, établies à partir des bonnes pratiques agricoles fixées lors de l'autorisation de mise sur le marché du produit phytosanitaire. Elles reflètent l'utilisation des quantités minimales nécessaires pour protéger efficacement les cultures et qui aboutissent à des niveaux de résidus acceptables, c'est à dire sans effet sur la santé. Quand les pesticides sont appliqués suivant les Bonnes Pratiques Agricoles (BPA), les LMR ne sont pas dépassées. Mais en revanche les déviations aux BPA peuvent entraîner la présence de résidus nocifs entraînant des risques sanitaires [10].

Les valeurs des limites maximales de résidus pour une substance active et une culture donnée sont établies à partir des études toxicologiques, écotoxicologiques, agronomiques et biologiques.

Les LMR sont définies au niveau international, européen et national. Les directives européennes prévalent sur le droit français. Il est à noter que la primauté des LMR européennes peut conduire un état membre à publier des LMR pour une substance active contenue dans une spécialité non homologuée sur son territoire. Des LMR sont ainsi fixées pour l'eau, les fruits, les légumes et ce pour chaque pesticide individuellement ou groupe de pesticides. Le marché industriel des produits phytosanitaires est en constante évolution en particulier dans le domaine du développement de nouvelles molécules. Celles-ci sont en général efficaces à de très faibles doses, rendant leur estimation dans les différents produits complexe du fait des faibles LMR autorisées.

Par conséquent, c'est dans ce contexte de réglementation de la présence des pesticides, du respect de la conformité commerciale des produits, de la garantie de la sécurité du consommateur que des méthodes analytiques capables d'identifier sans ambiguïté les pesticides et de les quantifier à de très faibles niveaux sont très fortement requises.

## Analyse des pesticides

L'analyse des résidus de pesticides dans les différents milieux susceptibles d'avoir été pollués est difficile et nécessite l'utilisation de techniques variées, pour trois raisons essentielles :

- les produits phytosanitaires appartiennent à des classes chimiques extrêmement diverses,
- la variété des matrices, (eaux, denrées alimentaires, sols, sédiments, plantes...) sur lesquels ils sont appliqués (ou sur lesquels ils sont susceptibles de se retrouver) est très grande, avec des possibilités d'interférences,
- les limites de détection sont de plus en plus basses, à mesure que les niveaux de sécurité s'accroissent.

Les méthodes analytiques visent à développer et à valider des outils permettant d'identifier et de quantifier les pesticides dans les différents compartiments de l'environnement pour lesquels les niveaux de concentrations peuvent être très différenciés. Il n'existe pas de système permettant d'analyser directement les pesticides, il est alors nécessaire, dans le cas des eaux, de mettre en place une étape de piégeage où les composés sont retenus sur un support solide par adsorption. Les pesticides sont ensuite extraits du support solide, puis analysés. Si les pesticides sont présents dans une matrice solide, il est nécessaire de les extraire par solvant. Dans le cas des liquides, la quantité adsorbée sur support est directement proportionnelle à la concentration dans le milieu, elle doit être suffisante pour être détectée par les techniques de chromatographie<sup>1</sup>.

Il existe une grande variété de molécules susceptibles d'être retenues sur le support de prélèvement. Il sera alors nécessaire, après la mise en œuvre de la technique spécifique d'extraction des pesticides, de considérer des étapes de purification de l'extrait afin d'éliminer les composés susceptibles d'interférer dans la phase d'analyse proprement dite. L'analyse doit permettre d'identifier avec le maximum de certitude les composés, on fait alors généralement appel à la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse<sup>2</sup>.

Les méthodes analytiques actuelles ne permettent pas encore l'identification et la quantification de l'ensemble des pesticides du marché en une seule et même procédure. Néanmoins, depuis une dizaine d'années, des méthodes (appelées "multirésidus") ont été développées, qui permettent de doser près de 100 composés presque en une seule injection chromatographique.

<sup>1</sup> La chromatographie est une technique de séparation des composés chimiques d'un mélange qui repose sur une différence d'affinité de partage des constituants à analyser entre une phase mobile et une phase stationnaire (contenue dans une colonne). Lorsque la phase mobile est une gaz, on parle de chromatographie gazeuse et la séparation des composés dépend essentiellement de leur affinité spécifique avec la phase stationnaire. Lorsque la phase mobile est liquide (typiquement des mélanges eau-méthanol, eau-acétonitrile, etc.) il s'agit alors de chromatographie en phase liquide, comme l'HPLC (High Performance Liquid Chromatography).

<sup>2</sup> La spectrométrie de masse permet l'identification d'un composé par la séparation dans un champ magnétique (et/ou électrique) des fragments (en fonction de leur masse) de la molécule qu'on aura cassée par impact d'électrons ou d'autres molécules. L'identification des fragments permet d'identifier la molécule initiale. Le spectre de masse de la molécule est assimilable à une empreinte digitale.

Les méthodes d'analyses ainsi parfois que leurs niveaux de performance à mettre en œuvre pour le contrôle sanitaire exercé par l'Etat sont fixées par les arrêtés suivants :

- l'arrêté du 29 novembre 1991 modifié fixe les méthodes d'analyse des échantillons d'eau de baignades.
- l'arrêté du 17 septembre 2003 fixe les méthodes d'analyse qui doivent être utilisées pour l'analyse des échantillons d'eau destinée à la consommation humaine et des échantillons d'eau brute d'origine superficielle et souterraine utilisée pour la production d'eau destinée à la consommation humaine.
- l'arrêté du 15 novembre 2004 fixe les caractéristiques de performance des méthodes d'analyse des échantillons d'eaux minérales naturelles conditionnées.

## Méthodes d'analyse métrologiques

Les LMR étant de plus en plus basses et compte-tenu du nombre élevé de matières actives, des techniques analytiques très sélectives, fiables et permettant la détection et quantification à des faibles teneurs sont nécessaires pour l'analyse de ces composés. Du fait des propriétés physico-chimiques des pesticides, la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC/MS<sup>2</sup>) est un outil analytique de choix pour atteindre les performances requises.

Les méthodes analytiques développées pour le suivi des résidus de pesticides nécessitent en général l'extraction des composés de la matrice d'intérêt suivie d'une purification éventuelle des extraits avant leur identification et quantification. C'est donc tout un protocole analytique qui doit être mis en œuvre et validé pour que l'analyse des pesticides soit maîtrisée et fiable.

Les mesures réalisées par les laboratoires d'analyse des eaux doivent être traçables au SI afin d'assurer leur fiabilité et leur comparabilité. Cette traçabilité peut être assurée par l'utilisation de Matériaux de Référence Certifiés (MRC) qui permettent aux laboratoires de valider leurs protocoles analytiques. Ces matériaux de référence sont généralement produits par les Laboratoires Nationaux de Métrologie.

La certification des matériaux de référence exige la mise en œuvre d'une méthode métrologique de haute exactitude appelée méthode primaire.

En métrologie en chimie, c'est principalement la Dilution Isotopique (DI) (dosage simultané de la molécule d'intérêt et de son homologue marqué) qui est mise en œuvre. Elle est supportée par des techniques d'analyse comme la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse ((DI)/HPLC/MS<sup>2</sup>). Lorsqu'elle est associée à un protocole métrologique, la Dilution Isotopique permet d'atteindre des incertitudes de mesures relativement faibles.

L'utilisation d'un analyseur de type triple quadripôle permet de s'affranchir d'une séparation totale de tous les composés analysés ayant des ions moléculaires identiques. Le suivi d'une transition « ion parent/ions fils (de fragmentation) » assure effectivement une certaine sélectivité de la détection.

La recherche des ions moléculaires et des ions fragments peut être réalisée à la fois avec une source d'ionisation electrospray (ESI) et une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI). La détection par ESI est la plus adaptée à la majorité des composés étudiés car en APCI, contrairement à l'ESI, le chauffage de la source à des hautes températures (350 à 550°C) rend très difficile la détection des molécules thermolabiles.

Les limites de détection typiquement obtenues varient de 0,5 à 10 pg/μl selon les composés alors que les limites de quantification varient de 1,5 à 30 pg/μl toujours selon les composés. Ces valeurs très basses et confirment l'efficacité d'une technique telle que la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.

Au niveau international, les Laboratoires Nationaux de Métrologie se sont livrés, en 2005, à une intercomparaison pour analyser des pesticides chlorés en solution. Cet exercice a été réalisé dans le cadre d'une comparaison clé du CCQM (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière), le comité du CIPM (Comité International des Poids et Mesures) qui traite des questions de métrologie en chimie.

Cette comparaison (CCQM-K39) a porté sur la détermination de 4 pesticides dans l'isooctane (4,4'-DDE, 4,4'-DDT, Lindane, trans-Nonachlor) en présence de 4 autres pesticides. Les concentrations de 4 pesticides cibles étaient comprises entre 10 ng/g et 600 ng/g. Le rapport final n'a pas encore été émis mais les résultats des 8 Laboratoires Nationaux de Métrologie sont en accord avec la valeur gravimétrique à +/- 5%, ce qui est très satisfaisant. Le CCQM prévoit d'organiser d'autres comparaisons internationales sur d'autres pesticides et dans des matrices plus complexes.

Le nombre de MRC de pesticides disponibles pour les laboratoires d'analyse des eaux sont très largement insuffisants. Compte-tenu de l'importance de l'analyse des pesticides, en particulier dans le contexte de la mise en application de la directive cadre sur les eaux, les Laboratoires Nationaux de Métrologie européens ont un rôle considérable à jouer pour assurer la traçabilité des mesures.

Le LNE, en collaboration avec le Laboratoire Environnement et Chimie Analytique (UMR CNRS 7121) de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la ville de Paris (ESPCI) conduit depuis plusieurs années un programme de recherche visant à produire des MRC de pesticides à matrices afin de les mettre à disposition des laboratoires. Ces MRC trouvent leurs application dans les domaines de l'environnement (matrice eau de rivière) et de l'agroalimentaire (matrice produits céréaliers). Les méthodes d'analyse développées s'appliquent aux pesticides actuels, nouvellement mis sur le marché.

**Khadija El Mrabet**

**Laboratoire national de métrologie et d'essais**  
Centre de Métrologie Scientifique et Industrielle

**[Philippe Charlet](#)**

**Laboratoire national de métrologie et d'essais**  
Direction de la Recherche Scientifique et Technologique

**Contact : [Béatrice Lalère](#)**

**Laboratoire national de métrologie et d'essais**  
Responsable de l'unité technique chimie organique  
Tél : (33) 1 40 43 38 10

## Annexe I : Références bibliographiques

- [1] Directive européenne 91/414/CE du 15 juillet 1991
- [2] Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances Janvier 2001  
Observatoire Régional de la Santé de Bretagne
- [3] Irani Mukherjee and Madhuban Gopal,  
*Journal of Chromatography A, Volume 754, Issues 1-2, 22 November 1996, Pages 33-42*
- [4] Rapport du Ministère de la santé et de la solidarité : les pesticides dans l'eau potable
- [5] Rekha, Chemical Health & Safety, May/June 2005
- [6] Armando Meyer, Juliana Chrisman, Josino Costa Moreira and Sergio Koifman  
*Environmental Research, Volume 93, Issue 3, November 2003, Pages 264-271*
- [7] Margarita Levario-Carrillo, Dante Amato, Patricia Ostrosky-Wegman, Carmen González-Horta, Yolanda Corona and Luz Helena Sanin  
*Chemosphere, Volume 55, Issue 10, June 2004, Pages 1421-1427*
- [8] L. C. Sánchez-Peña, B. E. Reyes, L. López-Carrillo, R. Recio, J. Morán-Martínez, M. E. Cebrián and B. Quintanilla-Vega  
*Toxicology and Applied Pharmacology, Volume 196, Issue 1, 1 April 2004, Pages 108-113*
- [9] Oscar Núñez, Encarnación Moyano and Maria Teresa Galceran  
*TrAC Trends in Analytical Chemistry, Volume 24, Issue 7, July-August 2005, Pages 683-703*
- [10] Wang, J.; Cheung, W.; Grant, D.  
J. Agric. Food Chem.; (Article); 2005; 53(3); 528-537.

## Annexe II : Liens utiles

Liens utiles à partir de : [www.observatoire-pesticides.gouv.fr](http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr)

### Sites collaborations internationales

- Organisation Mondiale pour la santé (OMS/WHO), pesticides :  
<http://www.who.int/topics/pesticides/en/>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations :  
<http://www.fao.org>
- Agence américaine pour la protection de l'environnement, pesticides :  
<http://www.epa.gov/pesticides/>
- OCDE, pesticides :  
<http://www.oecd.org/>
- OCDE, biocides :  
<http://www.oecd.org/department/>

### Europe

- Le site de la Commission Européenne, agriculture :  
[http://europa.eu.int/comm/agriculture/index\\_fr.htm](http://europa.eu.int/comm/agriculture/index_fr.htm)
- Le site de la Commission Européenne, agriculture et alimentation:  
[http://europa.eu.int/comm/agriculture/foodqual/index\\_fr.htm](http://europa.eu.int/comm/agriculture/foodqual/index_fr.htm)
- Le site de la Commission Européenne, sécurité de alimentation :  
[http://europa.eu.int/comm/agriculture/foodqual/index\\_fr.htm](http://europa.eu.int/comm/agriculture/foodqual/index_fr.htm)
- Le site de la Commission Européenne, protection des végétaux :  
[http://europa.eu.int/comm/food/plant/index\\_fr.htm](http://europa.eu.int/comm/food/plant/index_fr.htm)
- Le site de la Commission Européenne, évaluation et autorisation de mise sur le marché :  
[http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/evaluation/index\\_fr.htm](http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/evaluation/index_fr.htm)
- Le site de la Commission Européenne, biocides :  
<http://europa.eu.int/comm/environment/biocides/index.htm>
- Le site de la Commission Européenne, limites maximales de résidus :  
[http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/pesticides/index\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/pesticides/index_en.htm)
- Le site de la Commission Européenne, développement durable :  
<http://europa.eu.int/comm/environment/ppps/home.htm>
- Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA)  
[http://www.efsa.eu.int/index\\_fr.html](http://www.efsa.eu.int/index_fr.html)

## Ministères

- Le site de la Présidence de la république :  
<http://www.elysee.fr/>
- Le Ministère de l'agriculture et de la pêche :  
<http://www.agriculture.gouv.fr>
- Le Ministère de l'écologie et du développement durable :  
<http://www.ecologie.gouv.fr/>
- Le Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie :  
<http://www.minifi.gouv.fr>
- Le Ministère de la santé et des solidarités :  
<http://www.sante.gouv.fr/>
- Premier Ministre :  
<http://www.premier-ministre.gouv.fr/fr/>

## Agences

- Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET):  
<http://www.afsset.fr>
- Agence Française de Sécurité Sanitaire des aliments (AFSSA) :  
<http://www.afssa.fr>
- Institut Français de l'Environnement (IFEN) :  
<http://www.ifen.fr>
- Institut National de Veille sanitaire (INVS) :  
<http://www.invs.sante.fr>

## Organismes de Recherche

- Institut National de Recherche agronomique (INRA) :  
<http://www.inra.fr>
- CEMAGREF, Institut public de recherche pour l'ingénierie de l'agriculture et de l'environnement :  
<http://www.cemagref.fr>
- Centre National de la Recherche Scientifique :  
<http://www.cnrs.fr>
- Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale :  
<http://www.inserm.fr>
- Ecole Nationale de la Santé Publique :  
<http://www.ensp.fr>
- Institut National de l'Environnement industriel et des Risques :  
<http://www.ineris.fr>
- Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer :  
<http://www.ifremer.fr>

### **Les portails thématiques**

- Portail de l'eau "Eaufrance" :  
<http://www.eaufrance.fr>
- Portail des Agences Sanitaires :  
<http://www.sante.fr/>
- Portail Santé Environnement Travail :  
<http://www.sante-environnement-travail.fr>

### **Les associations professionnelles**

- European Crop Protection Association :  
<http://www.ecpa.be/website/index.asp>
- Union des Industries de la Protection des Plantes :  
<http://www.uipp.org>

### **Les associations environnementales**

- France Nature Environnement  
<http://www.fne.asso.fr>
- Mouvement pour le droit et le respect des générations futures  
<http://www.mdrgf.org>