

Liège, le 29 janvier 2019

**Direction des Laboratoires d'Analyse
Cellule de Chimie Organique**

**OBJECTIVATION DE L'EXPOSITION DES POPULATIONS AUX
PULVÉRISATIONS DE PRODUITS PHYTOPHARMACEUTIQUES EN
WALLONIE ET DES MESURES DE PROTECTION DESTINÉES À LA
LIMITER CETTE EXPOSITION - PROJET PROPULPPP
PRÉPARATIVE ET ANALYSE DE PESTICIDES PAR
LC-MS/MS
(VOLET 1 ET VOLET 3)**

Rapport N° : 2019-00292

Ce rapport contient 12 pages



Wallonie

PREAMBULE

Ce rapport constitue un des livrables du projet PROPULPPP «» et est fourni en annexe du rapport n° 04460/2018 y relatif.

Les avis, opinions et recommandations délivrées dans le cadre de ce rapport sont établies sur base de données scientifiques et techniques et d'informations disponibles. Dans la mesure du possible, la source de ces données est clairement mentionnée. Dans certains cas, les données sont également reprises intégralement en annexe. Bien que l'ISSEP procède à une vérification minutieuse de leur fiabilité, l'ISSEP ne pourra être tenu responsable de toute erreur éventuellement présente dans ces données et informations.

Les avis, opinions et recommandations délivrées par l'ISSEP dans le cadre de ce rapport ne constituent qu'une aide à la décision fournie aux pouvoirs publics, et ne préjugent en rien de l'utilisation finale qui en sera faite

	Rédaction	Vérification	Approbation
Nom	Stéphanie Bémelmans Véronique Maassen	Caroline Nadin	Christophe Fripiat
Qualité	Attaché à la Cellule de Chimie Organique Gradué principal à la Cellule de Chimie Organique	Responsable de la Cellule Chimie Organique	Directeur a.i. des Laboratoires d'Analyse
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION	3
2	CHOIX DU SUPPORT PASSIF ET DES SOLVANTS DE CONSERVATION	4
2.1	Choix du support passif	4
2.2	Solvant de conservation	5
2.3	Tests comparatifs ISSeP/CRA-W	6
3	METHODE PESTICIDES	7
3.1	Préparative pesticides	7
3.2	Analyse pesticides	7
4	METHODE GLYPHOSATE	9
4.1	Préparative glyphosate	9
4.2	Analyse glyphosate	9
5	QA/QC	11
	RÉFÉRENCES	13

1 INTRODUCTION

Ce document présente les méthodes utilisées pour le dosage de certaines substances retenues dans le cadre du projet sur les différents substrats utilisés.

Le choix des substances ainsi que les critères appliqués sont repris dans le rapport n°04460/2018 PROPULPPP. Les propriétés physico-chimiques des substances actives, leur toxicité, leurs utilisations et la faisabilité d'analyse ont été déterminantes dans le choix de celles-ci. En tenant compte des connaissances apprises lors du projet EXPOPESTEN (Giusti et al., 2018) mais aussi d'une représentativité au sein des différentes classes de volatilité et des ventes de produits phytopharmaceutiques, les substances actives à rechercher ont été définies en fonction des formulations épandues sur les cultures étudiées et sont reprises dans le Tableau 1 ci-dessous. Elles y ont été classées par méthode d'analyse, laboratoire en charge de l'analyse et type d'appareil utilisé.

Ce document ne décrit que les méthodes d'analyse appliquées à l'ISSeP et concerne deux méthodes en particulier : une méthode relative à certains pesticides et une méthode relative au glyphosate. Le document est structuré en 4 sections principales. Les éléments relatifs au choix du support passif et des solvants de conservation sont décrits en Section 2. Les Section 3 et 4 décrivent les deux méthodes d'analyse mise en œuvre. Les critères de performance et le contrôle qualité mis en œuvre sont finalement repris en Section 5.

Tableau 1. Substances actives retenues et méthode d'analyse correspondante

Pesticides	Méthode analytique	Laboratoire en charge analyse	Appareil utilisé
clomazone	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap
clopyralide	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S
cymoxanil	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S
epoxiconazole	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S
epoxiconazole	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap
fenpropidine	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S
flufenacet	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap
fluroxypyr	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S
glyphosate	HPLC-MS/MS	ISSeP	Quattro Micro
MCPA	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S
metobromuron	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap
metribuzine	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap
pendimethaline	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap
pirimicarbe	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap
prosulfocarbe	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap
pyraclostrobine	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap
terbuthylazine	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap
clomazone	ULC-MS/MS	CRA-W	5500QTrap
clopyralide	ULC-MS/MS	ISSeP	Xevo TQ-S

2 CHOIX DU SUPPORT PASSIF ET DES SOLVANTS DE CONSERVATION

Afin de bien identifier les besoins spécifiques analytiques à mettre en œuvre dans le cadre du projet PROPULPPP et en se servant des connaissances acquises lors du projet EXPOPESTEN, des tests confirmatifs ont été nécessaires afin de valider les choix faits lors de ce projet.

2.1 Choix du support passif

La première étape a été de choisir un support passif pour les échantillonneurs verticaux et horizontaux et de s'assurer qu'ils ne présentaient aucune contamination en pesticides au départ. Deux tissus certifiés biologiques¹ ont été testés ainsi que le filtre cellulose Whatman². Les deux tissus ont été extraits tels quels afin de voir leur éventuel contamination et leur utilisation possible en tant que support passif. Une série de dopages a été réalisée en condition réelle, c'est-à-dire exposée à des pesticides (dopage des tissus) et mis sur support vertical ou horizontal pour une période variable entre 24h et 72h.

Les tissus ont été extraits au soxhlet dans les mêmes conditions que les échantillons. Les extraits finaux ont été divisés en deux afin de permettre l'analyse par le CRA-W en ce qui concerne certaines substances actives. Des réponses au niveau des tissus, reprises dans le tableau 2 ci-dessous, pourtant certifiés biologiques GOTS, nous ont obligés à devoir écarter leur utilisation comme échantillonneur passif.

Tableau 2. Substances actives quantifiées dans les tissus

Substance	Blanc Tissu 1	Blanc Tissu 2
active	Quantité	Quantité
	(ng)	(ng)
Clopyralide	0	0
Cymoxanil	0	0
Fluroxypyr	20	15
Fenpropidine	6	4
MCPA	10	6
Epoxiconazole	8	6

L'analyse des résultats du tissu 1, après 24h ou 72h, n'est pas possible car comme indiqué dans le tableau 3 ci-dessous, de fortes pertes lors du dopage et une non-quantification de celles-ci, ne permettent pas de pouvoir exploiter ces données.

Tableau 3. Substances actives quantifiées dans les tissus

Substance	Quantité	Filtre 24 h	Filtre 72 h	Tissu 1 ¹	Tissu 1	Tissu 2	Tissu 2
active	dopée			24h	72h	24h	72h
	(ng)	Rendement	Rendement	Rendement	Rendement	Rendement	Rendement
		%	%	%	%	%	%
Clopyralide	1089	77	91	27	21	58	90
Cymoxanil	1077	31	10	17	7	51	51
Fluroxypyr	1077	69	87	27	20	83	88
Fenpropidine	1145	3	5	2	1	18	19
MCPA	1082	69	80	25	18	96	92
Epoxiconazole	1080	60	84	28	19	89	105

¹ fortes pertes lors du dopage sur le tissu 1

¹ Tissu 1 : BT-VOI01-NAT, Voile écru 100% coton bio certifié Gots- Bio Tissus

Tissu 2 :art C125b-67 100% coton organic avec certification Gots – 125gr/m2

² Feuille Grade 50, 46/57 cm, GE Healthcare Whatman

Les rendements après 24h se situent entre 60% et 77% pour le filtre Whatman et entre 58% et 96% pour le tissu 2. A noter que l'on observe un rendement nettement plus faible pour la fenpropidine, de l'ordre de 3% dans le cas du filtre et de 18% dans le cas du tissu 2. Ceci pourrait être expliqué par la forte volatilité de la fenpropidine, dont la pression de vapeur est de l'ordre de 10^{-2} Pa.

De meilleures valeurs sont observées après 72h si l'on compare les résultats des rendements sur filtre après 24h et 72h, à noter qu'une certaine incertitude au niveau de l'extraction et de l'analyse peuvent générer ce genre de phénomène. On peut donc supposer qu'il n'y a pas eu de perte en fonction du temps et que donc les échantillonneurs passifs récupérés après 72h présentent les mêmes concentrations qu'au temps 0.

Des essais supplémentaires afin de confirmer le choix de l'utilisation du filtre en cellulose Whatman ont été réalisés. Ils consistaient en l'analyse du filtre tel quel et de deux dopages (avec et sans standards internes). Le blanc filtre présente des concentrations bien inférieures aux tissus proposés comme indique le tableau 4 ci-dessous. On peut remarquer que les rendements se situent entre 100% et 104% dans le cas du filtre dopé, avec l'exception de la fenpropidine qui présente un rendement de 53%. Cette valeur basse est également probablement due au même phénomène de volatilité de la substance active. Un problème au niveau de la cymoxanil nous a conduit à ne pas considérer son rendement très faible. Dans le cas où le filtre a été dopé en natifs et en standard interne, les rendements se situent entre 104 et 124%. On observe une bonne correction par l'ajout du standard interne au niveau de la cymoxanil et toujours un rendement faible de 46% pour la fenpropidine.

Tableau 4. Substances actives quantifiées sur support filtre Whatman

	Blanc filtre		Filtre dopé	Filtre dopé	Filtre dopé+SI	Filtre dopé+SI
	Quantité	Quantité	Quantité	Rendement	Quantité	Rendement
Substance active	retrouvée	dopée	retrouvée		retrouvée	
	(ng)	(ng)	(ng)	%	(ng)	%
Clopyralide	0	544	543	100	609	112
Cymoxanil	0	539	3	1	669	124
Fluroxypyr	3	539	536	100	576	107
Fenpropidine	3	572	305	53	266	46
MCPA	5	541	540	100	562	104
Epoxiconazole	6	540	559	104	592	110

2.2 Solvant de conservation

Le flux d'échantillons pouvant être préparés étant limité par le personnel et les équipements disponibles, il a été jugé nécessaire de les stabiliser à la réception en vue de permettre un stockage des échantillons avant prise en charge. En effet, les conditions météorologiques favorables aux épandages des mois de mai et juin ont conduit à un espacement très court entre épandage, c'est-à-dire 4 épandages sur une période de 1 mois et donc au total 435 échantillons à extraire le plus rapidement. Les deux techniciens ayant une capacité de traitement de 60 échantillons sur 10 rampes sur une semaine, cette saturation au niveau préparative a conduit à proposer de stabiliser les échantillons dès réception afin de permettre une bonne conservation avant extraction.

Les échantillonneurs passifs sont préalablement pliés de façon à ne plus devoir les manipuler avant de les placer dans le soxhlet. Ensuite, 100 ml du mélange d'extraction ont été placé dans le flacon de prélèvement. Cette étape de stabilisation doit être réalisée endéans les 48h du relevé sur terrain. Les échantillons stabilisés sont conservés dans une chambre froide à 4°C.

Cette procédure a été validée sur base d'un test de comparaison. Un premier filtre a été dopé et extrait de suite. Un second filtre a été dopé, stabilisé selon la procédure proposée, puis laissé deux semaines dans une chambre froide. On peut constater une bonne corrélation entre les deux essais menés. Si on regarde composé par composé, on est de manière générale très proche (entre 82% et 108% pour le clopyralide)

pour les deux extractions à l'exception de la fenpropidine, pour lequel une baisse significative est observée et aussi pour la cymoxanil ayant eu un rendement de l'ordre de 400% comme indiqué dans le tableau 5 ci-après.

Tableau 5. Test de conservation des échantillons

Substance active	Quantité dopée (ng)	Extraction J0	Rendement %	Extraction après stabilisation et 2 semaines conservation	
		Quantité retrouvée (ng)		Quantité retrouvée (ng)	Rendement %
Clopyralide	272	224	82	293	108
Cymoxanil	269	1081	402	1078	400
Fluroxypyr	269	398	148	471	175
Fenpropidine	286	275	96	60	21
MCPA	270	422	156	484	179
Epoxiconazole	270	457	169	496	184

2.3 Tests comparatifs ISSEP/CRA-W

Un test entre les laboratoires de l'ISSEP et du CRA-W a été réalisé afin de vérifier le bon déroulement des analyses et l'acceptation des résultats fournis par les 2 laboratoires. Quatre extraits d'échantillons analysés par le CRA-W ont été analysés par l'ISSEP. Les résultats (Tableau 6) sont concordants entre les 2 laboratoires, avec une différence de l'ordre de 15% au maximum. Par conséquent, les résultats fournis par les 2 laboratoires sont comparables du point de vue analyse chromatographique et acceptables.

Tableau 6. Test de comparaison ISSEP/CRA-W

Composants	18/582/4 P/E2/X/2/V/1 0,1 m ² ng/ml	18/582/5 P/E2/X/2/H/1 0,26 m ² ng/ml	18/582/28 P/E2/B/2/V/50 0,1 m ² ng/ml	18/582/29 P/E2/B/2/H/50 0,26 m ² ng/ml
Epoxiconazole (ISSEP)	59	938	8	1
Epoxiconazole (CRA-W)	~50	~800	~1	~1

De plus, une solution standard a été aussi analysée, à deux niveaux de concentrations différents, afin de vérifier l'analyse chromatographique par la confirmation d'une solution étalon indépendante préparée par le CRA-W (Tableau 7).

Tableau 7. Solutions standards du CRA-W analysées par l'ISSEP

QC1	Concentration	Concentration théorique	Rendement	Déviati
	(ng/ml)	(ng/ml)	%	%
Clopyralide	1,029	1	102,9	2,9
Fenpropidine	1,244	1	124,4	24,4
Epoxiconazole	1,198	1	119,8	19,8
QC20	Concentration	Concentration théorique	Rendement	Déviati
	(ng/ml)	(ng/ml)	%	%
Clopyralide	19,956	20	99,8	0,2
Fenpropidine	19,021	20	95,1	4,9
Epoxiconazole	20,112	20	100,6	0,6

3 METHODE PESTICIDES

3.1 Préparation pesticides

Les cartouches XAD ainsi que les filtres en quartz ont été extraits par soxhlet dans les conditions suivantes :

700 ml d'un mélange de solvants hexane/acétone/méthanol (50 :40 :10,v :v :v) pendant 4 heures à raison de 5 cycles par heure. Les extraits sont ensuite concentrés dans un évaporateur de type Büchi jusqu'à l'obtention d'un volume de 10 ml.

Les filtres verticaux et horizontaux en cellulose ont été extraits par soxhlet dans les conditions suivantes :

200 ml d'un mélange de solvants hexane/acétone/méthanol (50 :40 :10,v :v :v) pendant 2 heures à raison de 5 cycles par heure. Les extraits sont ensuite concentrés dans un évaporateur de type Büchi jusqu'à l'obtention d'un volume de 10 ml.

Les filtres ont été extraits le plus rapidement possible (endéans les 2 jours). Lorsque cela n'était pas possible, au vu du grand nombre d'échantillons reçus, les filtres étaient déjà mis en présence du solvant d'extraction afin de garantir une conservation optimale avant extraction.

3.2 Analyse pesticides

L'extrait destiné à l'analyse par ULC-MS/MS est évaporé jusqu'à 1 ml sous azote et dilué dans 10 ml d'un mélange eau/méthanol (80/20). Les pesticides sont séparés en utilisant un équipement de type Acquity H-class (Waters, Zellik, Belgique) dans les conditions ULC suivantes :

- Colonne Waters Acquity UPLC BEH C18 1,7 µm, 2,1x100 mm
- Débit : 350µl/min
- Température de la colonne : 45°C
- Eluants : A : H₂O + 0,1 % acide formique
 B : CH₃OH + 0,1 % acide formique
- Volume d'injection : 5 µl

Le tableau 8 ci-après reprend le gradient d'élution appliqué.

Tableau 8. Gradient d'élution appliqué

Temps (min)	% A	% B
0	85	15
0,5	85	15
12,5	0	100
13	0	100
13,1	85	15
15	85	15

Les pesticides sont détectés par MS/MS en utilisant un système de type Triple Quadrupole XEVO TQ-S (Waters, Zellik, Belgique) dans les conditions suivantes :

- Spectromètre de masse : Triple Quadrupole XEVO TQ-S Waters
- Mode d'ionisation : électrospray négatif (ESI-) et positif (ESI+)

- Mode de détection : MRM (Multiple Reaction Monitoring)
- Température de la source : 150 °C
- Température de désolvatation : 450 °C
- Gaz de collision : argon
- Débit cone gaz : 250 l/h
- Débit désolvatation gaz : 1100 l/h
- Débit gaz de collision : 0.12 ml/min

Au niveau du détecteur de masse, le tableau 9 ci-dessous reprend, pour chaque constituant, le temps de rétention, l'ion précurseur et ses 2 ions filles, l'étalon interne utilisé ainsi que le "cone voltage" et l'énergie de collision. Un chromatogramme d'une solution standard à 40ng/ml est repris en figure 1.

Tableau 9. Liste des pesticides analysés et paramètres MS/MS

Composants	Temps rétention min	Ion précurseur m/z	Cone Voltage	ion fille 1 m/z	Energie de Collision	ion fille 2 m/z	Energie de Collision		Etalons Internes
Clopyralide	2,58	191,9	27	173,9	10	145,9	20	ES+	Diméthoate d6*
Diméthoate d6*	4,24	236,05	20	200,95	12	127	25	ES+	-
Cymoxanil	4,81	199,05	21	128	8	110,95	20	ES+	Diméthoate d6*
Déséthylatrazine d6*	4,89	194,1	33	146,9	15	79,9	25	ES+	-
Fluroxypyr	6,28	254,95	21	208,9	12	180,85	22	ES+	Déséthylatrazine d6*
Fenpropidine	8,23	274,25	46	147	29	86	30	ES+	Déséthylatrazine d6*
MCPA	8,29	198,9	23	140,9	16			ES-	MCPA d6*
MCPA	8,29	200,9	23	142,9	14			ES-	MCPA d6*
MCPA d6*	8,29	204,95	35	146,95	14			ES-	-
MCPA d6*	8,29	206,95	35	148,95	14			ES-	-
Epoxiconazole	9,72	330,05	27	121	17	100,95	44	ES+	Tebuconazole-d6
Tebuconazole-d6	10,27	314,1	40	71,95	25	124,95	44	ES+	-
* Etalons internes									

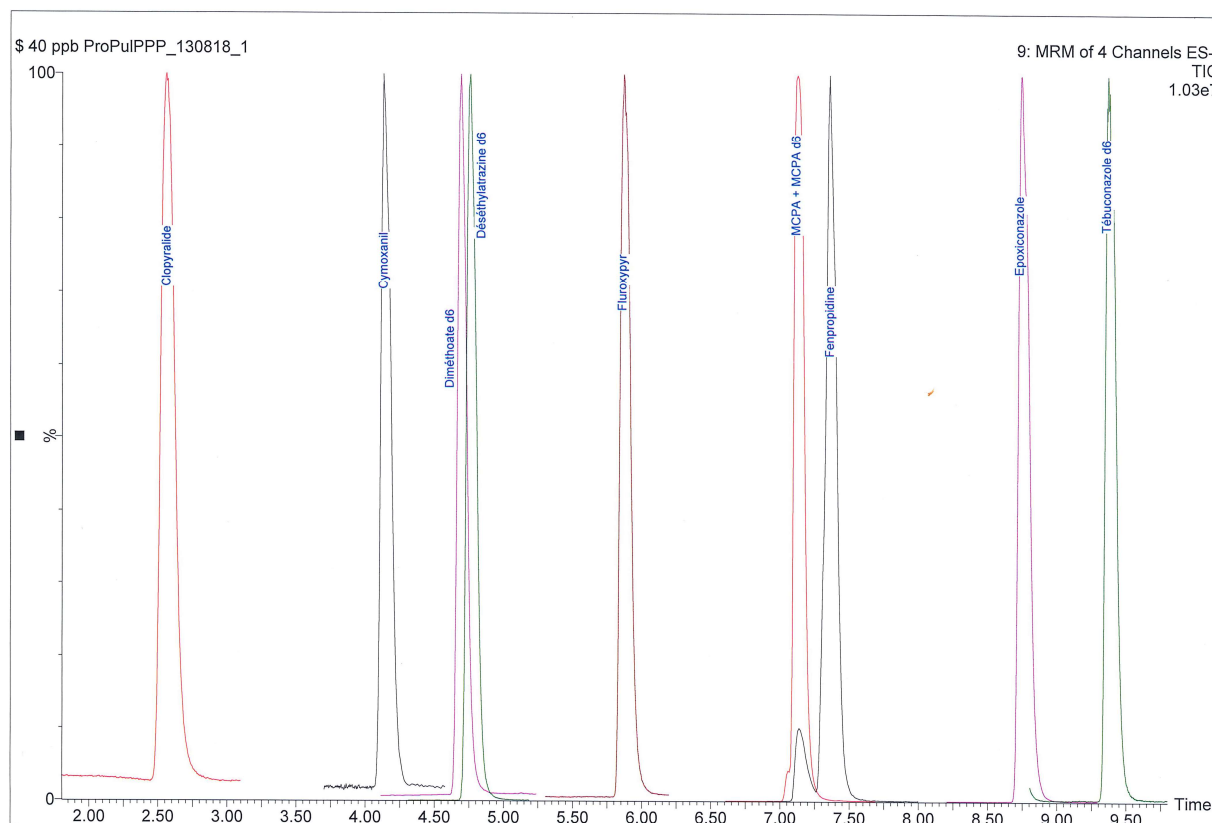


Figure 1. Chromatogramme d'une solution standard à 40 ng/ml

4 METHODE GLYPHOSATE

La méthode d'analyse est dérivée des normes ISO 21458 et ISO 16308 applicables dans les eaux. Le glyphosate étant une petite molécule très polaire, l'extraction par SPE ainsi que l'analyse par chromatographie n'est pas possible directement et une étape de dérivation est nécessaire. Ces différentes étapes sont reprises dans la partie préparative ci-après.

4.1 Préparative glyphosate

Les filtres horizontaux et verticaux ont été extraits par agitation au bain à ultrason avec 300 ml d'eau Valvert. Une portion de 160 ml est utilisée afin de réaliser la dérivation au fluorénylméthyl chloroformate (Fmoc) et l'extraction SPE (cartouches OASIS HLB) est réalisée dans les conditions suivantes :

- 1) Conditionnement de la colonne avec 5 ml de méthanol
- 2) Conditionnement de la colonne avec 5 ml d'eau milliQ
- 3) Conditionnement de la colonne avec 5 ml de la solution tampon à pH 3
- 4) Enrichissement de la colonne avec 250 ml d'échantillon à analyser à un débit de 5 ml par minute
- 5) Lavage de la colonne avec 2 ml de la solution tampon à pH 3
- 6) Elution des pesticides avec 2,5 ml du mélange acétate d'ammonium/acétonitrile 40/60

4.2 Analyse glyphosate

Les composés sont séparés en utilisant un système de type Alliance 2695 (Waters, Zellik, Belgique) dans les conditions LC suivantes :

- Colonne Waters Atlantis d C18, 3µm, 150 x 2.1 mm
- Débit : 250µl/min
- Température de la colonne : 40°C
- Eluants : A= H₂O + 0,1 % acide formique
 B = CH₃OH + 0,1 % acide formique
- Volume d'injection : 20 µl

Le tableau 10 ci-dessous reprend le gradient d'élution appliqué :

Tableau 10. Gradient d'élution appliqué

Temps (min)	% A	% B
0	90	10
3	75	25
13	70	30
18	5	95
26	5	95
28	90	10
45	90	10

Le glyphosate est détecté par MS/MS en utilisant un système de type Quattro Micro (Waters, Zellik, Belgique).

- Spectromètre de masse : Triple Quadripole Micromass Quattro Micro
- Mode d'ionisation : électrospray positif (ESI+)
- Mode de détection : MRM (Multiple Reaction Monitoring)
- Température de la source : 130 °C
- Température de désolvatation : 350 °C
- Gaz de collision : argon
- Débit cone gaz : 100 l/h
- Débit désolvatation gaz : 600 l/h

Au niveau du détecteur de masse, le tableau 11 ci-dessous reprend le temps de rétention, l'ion précurseur et ses 2 ions filles, l'étalon interne utilisé ainsi que le "cone voltage" et l'énergie de collision.

Tableau 11. Paramètres MS/MS de l'analyse du glyphosate

Composants	Ion précurseur m/z	Cone Voltage	ion fille 1 m/z	Energie de collision	ion fille 2 m/z	Energie de collision	Temps de rétention (à titre indicatif)	Etalon interne
Glyphosate	391,9	20	214,2	10	170,1	13	7,7	Glyphosate ¹³ C ₂ ¹⁵ N
Glyphosate ¹³ C ₂ ¹⁵ N	395,1	20	173	15	217	15	7,7	-

5 QA/QC

Les limites de quantification (LOQ) et de détection (LOD) ont été déterminées et validées lors du projet EXPOPESTEN. Celles-ci ont été définies, pour chaque substance active, par injection de solutions standards de pesticides permettant d'atteindre des limites de détection et de quantification les plus basses possibles. Les limites de détection et de quantification sont calculées à partir du rapport signal sur bruit (S/N) de la solution standard de plus faible concentration et répondant aux critères suivant : les rapports S/N sont respectivement de 3 pour la LOD et de 10 pour la LOQ. Les LOQ propres à chaque molécule ainsi que deux autres niveaux de concentrations ont été validées lors du projet EXPOPESTEN.

Les LOQ obtenues sont de 10 ng pour 2 pesticides et de 20 ng pour les 5 autres. A noter que les LOQ ne sont pas ramenées à des quantités par surface ou par volume car celles-ci étaient variables en fonction de la durée du prélèvement ou du type de filtre utilisé. Les LOQ pour les pesticides recherchés sont présentées dans le tableau 12.

Tableau 12. LOQ absolues (en ng)

LOQ (ng)	
clopyralide	20
cymoxanil	20
epoxiconazole	10
fenpropidine	10
fluroxypyr	20
glyphosate	20
MCPA	20

La confirmation de l'identité du pic est assurée par la comparaison de son temps de rétention avec celui de l'étalon interne mais aussi surtout par l'utilisation de la détection par spectrométrie de masse (triple quadripôle) qui permet le criblage de l'ion précurseur du constituant et la recherche de ses 2 ions filles caractéristiques dans une fenêtre d'élution précise.

L'étalonnage se fait par la méthode de l'étalonnage interne en utilisant des substances deutérées correspondantes aux pesticides à analyser ou avec une configuration proche. Les courbes d'étalonnage quadratiques en $1/x$ (sur une gamme allant de 0,5 à 40 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) ont été établies avec une solution de pesticides certifiée (Dr Ehrenstorfer, LGC, Allemagne) et une bonne corrélation ($r = 0,99$) a été obtenue pour chaque pesticide.

Afin de vérifier l'absence de contamination des supports de prélèvement lors de la préparation et du transport, des « blancs terrain » ont été analysés. Une série de « blancs terrain » consiste en une cartouche de prélèvements et deux filtres horizontaux et verticaux, préparés de manière identique aux supports de prélèvement des échantillons (conditionnement pour le transport sur site, blanc à jour J-1). Les blancs sont transportés sur un site d'échantillonnage, placé dans le préleveur dans le cas de la cartouche et placé sur site dans le cas des filtres. Ils sont ensuite laissés sur place en moyenne 4 heures (avec conditionnement d'air pour la cartouche), retirés et conditionnés pour le retour en laboratoire. Une série de « blancs terrain » a été préparée pour chaque épandage. Les résultats de ces différents blancs terrains sont repris dans le rapport PROPULPPP n°04460/2018. On observe d'une manière générale une non réponse ce ceux-ci.

Un contrôle de la réponse (QC) du système chromatographique est réalisé toutes les 10 injections afin de vérifier la qualité des méthodes d'analyse au cours des différents épandages. Une tolérance de 15% est admise.

Le diméthoate-d6, le MCPA-d6, le tébuconazole-d6 et la déséthylatrazine-d6 dans le cas des pesticides et le glyphosate-¹³C2, ¹⁵N pour l'analyse du glyphosate, ont servi d'étalons internes analytiques. Au terme des procédures de mesure, les concentrations de ces composés permettent d'estimer les pertes pouvant avoir lieu lors de l'extraction dans le cas du glyphosate et au niveau analytique pour les autres pesticides.

RÉFÉRENCES

Giusti, A, Champon L & Remy S (2018) EXposition de la POPulation aux PESTicides Environnementaux (EXPOSPESTEN). Volet 1 : Campagne de mesures des concentrations dans l'air ambiant en Wallonie de mai 2015 à mai 2016 - Volet 2 : Biomonitoring des pesticides dans des populations d'enfants vivant dans des zones d'expositions aux pesticides contrastées. ISSeP. Rapport n°01323/2018. 181p.

ISO 21458 : 2008 - Qualité de l'eau - Dosage du glyphosate et de l'AMPA - Méthode par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et détection fluorimétrique

ISO 16308 : 2014 - Qualité de l'eau - Détermination du glyphosate et de l'AMPA - Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) avec détection par spectrométrie de masse en tandem