



Rapport annuel d'activité, année 2021

Laboratoire National de Référence

Pesticides par méthodes monorésidus

Nom du responsable du LNR

Marine Lambert

Nom du laboratoire où l'activité du LNR est mise en œuvre

Laboratoire de sécurité des aliments -- site de Maisons-Alfort

Nom de l'unité où l'activité du LNR est mise en œuvre

Unité Pesticides et Biotoxines Marines (PBM)

Nom du ou des laboratoires ayant collaboré avec le LNR dans le cadre de son mandat sur l'exercice considéré

Sans objet

Nom des unités ayant collaboré avec le LNR dans le cadre de son mandat sur l'exercice considéré

Sans objet

Les faits marquants de l'année

La méthode de référence actuelle pour l'analyse des dithiocarbamates (DTC) par dosage indirect du disulfure de carbone (CS₂) présente des limitations majeures, notamment un risque relativement élevé de faux-positifs sur les matrices contenant naturellement des composés soufrés, sources endogènes de CS₂. Des méthodes alternatives plus sélectives existent, avec des résultats prometteurs nécessitant cependant des investigations techniques supplémentaires. Le LNR pesticides mono-résidus a ainsi créé fin 2021 un groupe de travail (GT) portant sur la fiabilisation de l'analyse sélective des dithiocarbamates par classes. Ce GT, animé par le LNR, est composé des laboratoires agréés mono-résidus, de la DGAI, et de membres du Laboratoire d'Hydrologie de l'Anses de Nancy. Le LNR est par ailleurs en relations avec le LRUE qu'il tient informé de ses travaux sur le sujet.

Dans le cadre du plan européen pluriannuel (MultiAnnual Control Programme, MACP), le LNR a été mandaté par la Direction Générale de l'Alimentation (DGAI) afin de valider une méthode d'analyse du glyphosate, du glufosinate et de leurs métabolites (N-acetyl-glyphosate, AMPA, N-acetyl-AMPA, N-aceylt-glufosinate, MPPA) dans les oeufs. Le LNR a également validé cette méthode pour l'analyse de l'éthéphon. Cette méthode a été portée à l'accréditation et mise en œuvre pour la réalisation de l'ensemble des analyses de glyphosate et glufosinate dans les œufs des plans de surveillance et de contrôle 2021.

Abréviations

DER : Direction de l'Evaluation des Risques
DGAI : Direction Générale de l'Alimentation
EFSA : Autorité européenne de sécurité des aliments
EILA : Essai Inter Laboratoires d'Aptitude
EUPT : European Union Proficiency Test
LMR : Limite Maximale de Résidus
LRUE : Laboratoire Européen de Référence
MACP : Multi Annual Control Programme
MRI/MRE : Matériau de Référence Interne/Externe
PBM : Pesticides et Biotoxines Marines (unité)
PSPC : Plan de Surveillance/Plan de Contrôle
SCL : Service Commun des Laboratoires
SRM : Single Residue Method

1. Méthodes développées ou révisées

Nombre de méthodes développées ou révisées, prêtes à être mises en œuvre

1 méthode(s)

Intitulé et brève description de chacune de ces méthodes

Intitulé et brève description de chacune de ces méthodes :

2 extensions de la méthode LSA-INS-1299 : Dosage de pesticides polaires anioniques et de leurs métabolites dans les denrées d'origine animale par CL-SM/SM
Extension de la méthode aux matrices œufs et graisse.

La méthode décrite est destinée au dosage des pesticides suivants :

- Le Glyphosate et ses métabolites l'acide aminométhylphosphonique (AMPA), le N-Acetyl-Glyphosate et le N-Acetyl-AMPA
- L'Éthéphon
- Le Glufosinate et ses métabolites l'acide 3-Methylphosphinopropionic (MPPA) et le N-Acetyl-Glufosinate

La méthode d'analyse est adaptée de la méthode QuPPE (Quick Polar Pesticides) du laboratoire européen de référence pour l'analyse de résidus de pesticides selon des méthodes mono-résidus (EURL-SRM) dont la première étape consiste en une extraction solide-liquide (ou liquide-liquide pour le lait) suivie d'une étape de purification par SPE complétée par une étape d'ultrafiltration selon la matrice analysée.

Le dosage s'effectue par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CL-SM/SM) en présence d'étalons internes marqués isotopiques.

Nombre total de méthodes transférées par le LNR à son réseau dans l'année

0 méthode(s)

2. Matériels biologiques ou chimiques, échantillons et souches d'intérêt

Information disponible auprès du LNR.

3. Activités d'analyse

3.1 Analyses officielles de première intention

Nombre d'analyses officielles de première intention réalisées dans l'année (de biotypage, sérotypage, caractérisation moléculaire...)

67 analyse(s)

Détail par type d'analyse de première intention

- PSPC glyphosate et glufosinate (et ses métabolites N-acetyl-glufosinate et MPPA) œufs :
67 analyses

Le nombre d'analyses est stable par rapport à 2020, il s'agit du même plan PSPC issu du MACP (seule la matrice change).

En raison de l'introduction de molécules mono-résidus (glyphosate en 2019, puis glufosinate en 2021) dans les matrices d'origine animale du MACP, le nombre d'analyses est en augmentation depuis 2019. De 2019 à 2021, le LNR a pris en charge l'analyse des 70 échantillons d'une des 2 matrices demandées par le MACP chaque année. A partir de 2022, le LNR prendra en charge les analyses des 2 matrices du MACP, soit 140 échantillons.

3.2 Analyses officielles de confirmation

Nombre d'analyses officielles de seconde intention réalisées dans l'année (de biotypage, sérotypage, caractérisation moléculaire...)

0 analyse(s)

Détail par type d'analyse de confirmation

Sans objet

3.3 Autres analyses

Nombre estimé d'autres analyses (non officielles) réalisées dans l'année en lien avec le mandat de LNR

426 analyse(s)

Détail par type d'autres analyses

- European Union Proficiency Test – Single Residue Method (EUPT SRM-16) : 1 analyse
- Projet Food Processing Chlordécone : 425 analyses

Depuis 5 ans, le nombre d'analyses non officielles en lien avec le mandat LNR fluctue entre 280 et 600 analyses et est directement lié à la thématique de chlordécone, pour laquelle plusieurs projets de recherche sont menés au sein du LNR.

3.4 Essais interlaboratoires d'aptitude auxquels le LNR a participé dans l'année **Détail des essais interlaboratoires d'aptitude (EILA) auxquels le LNR a participé dans l'année, dans le cadre : National; UE (en particulier les EILA organisés par le LRUE); International**

Le LNR Pesticides mono-résidus a participé à l'essai inter-laboratoires européen EUPT SRM 16 organisé par le Laboratoire Européen de Référence (LRUE) SRM sur le sésame.

4. Activités de production et de contrôle de matériaux de référence et de réactifs biologiques

Le LNR produit des réactifs à usage du LNR uniquement

Non

Le LNR produit des réactifs à usage du LNR et du réseau

Non

Le LNR produit des matériaux de référence à usage du LNR uniquement

Non

Le LNR produit des matériaux de référence à usage du LNR et du réseau

Oui

Types de matériaux de référence produits et fournis (MRE, MRI, contrôle positif ou négatif, autre)

À chaque EILA organisé par le LNR, du matériel de référence est fabriqué en surnombre afin de pouvoir être utilisé par la suite comme matériel de référence interne pour les besoins du LNR ou pour en faire bénéficier les laboratoires officiels du réseau lorsque cela est nécessaire.

Format (sérum, souche, produit chimique, autre) de ces matériaux de référence

Les matrices concernées sont la graisse péri-rénale, la patate douce, la chair de poisson, l'ensemble de ces matrices étant contaminées artificiellement par des résidus de pesticides. Ces matériels sont disponibles pour les laboratoires officiels sur demande. Cependant, le LNR ne peut garantir la stabilité de ces matériaux, les études de stabilité n'étant pas réalisées au-delà de la période de l'exercice. Le LNR utilise ces MR pour chlordécone pour les habilitations de personnel et en contrôle qualité dans les séries d'analyse.

Nombre de lots produits dans l'année

En 2021, un lot de graisse péri-rénale bovine contenant de la chlordécone a été produit. A ce jour, plus d'une cinquantaine de matériaux de référence internes/externes (MRI/MRE) sont disponibles à l'état congelé (-20°C) au LNR.

Nombre d'unités distribuées au plan national

0

Aucune demande de la part des laboratoires agréés.

Analyse de l'évolution (augmentation, diminution) des tendances en termes d'activité sur les 5 dernières années

Augmentation du nombre de matériaux de référence produits du fait de l'organisation d'un EILA chlordécone par le LNR en 2021.

Le LNR réalise des contrôles de réactifs commerciaux

Non

5. Activités d'appui scientifique et technique

5.1 Demandes d'appui scientifique et technique (AST) des ministères (de l'agriculture, de la santé, etc...) ou d'instances européennes ou internationales qui concernent le domaine de compétence du LNR

Nombre de demandes d'AST reçues dans l'année

0 demande(s)

Nombre de rapports d'AST rendus dans l'année, issus de demandes de l'année ou de l'année précédente

0 rapport(s)

5.2 Autres expertises

Les membres de l'équipe du LNR peuvent avoir des activités d'expertise (internes: CES, GT ou externe: EFSA...) ou des activités auprès de commissions de normalisation (Afnor...).

- Contribution pour l'élaboration du protocole dédié à la collecte des aliments autoproduits et du cahier des clauses techniques particulières dans le cadre de l'étude Anses PestiRiv (Etude d'exposition aux pesticides chez les riverains de zones viticoles et non-viticoles) (3 réunions d'1 h environ en 2021)

- Création et animation d'un Groupe de Travail national sur l'analyse sélective des dithiocarbamates (1 réunion de lancement d'une journée en 2021)

À titre intuitu personae :

- 3 membres de la Commission générale V03B " Méthodes d'analyses horizontales des denrées alimentaires " et 2 membres de son groupe de travail GM3/4 " Pesticides " (2 à 3 réunions par an)

- 2 membres de CEN/TC 275/WG 4 Working group Pesticides in foods of plant origin, devenu " CEN/TC 275/WG 4 Working group Pesticides " depuis novembre 2017 (1 réunion par an)

- 1 membre du groupe de travail "Méthodes Analytiques dans l'Alimentation" (pas de réunion en 2021)

- 1 membre du groupe de travail V03-110 "Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude" (environ 5 réunions par an)

- 1 expert au groupe de travail Phytopharmacovigilance (environ 4 réunions par an)

- 1 membre du Comité Scientifique Chimie du laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE) (environ 2 réunions par an)

- 1 membre au comité de thèse « Nouvelles méthodes d'analyses des produits de transformation de la chlordécone afin de comprendre les capacités du vivant à dégrader ce pesticide récalcitrant » de Déborah Martin (LGBM, UMR Génomique Métabolique, Genoscope/CEA) (1 réunion par an)

- 1 expert au groupe de travail couvrant le thème du développement des analyses ciblées et non-ciblées en spectrométrie de masse haute résolution jusqu'au développement de la

métabolomique (HRMET) : participation aux travaux du groupe (1 réunion par mois). Ce GT a été créé dans le cadre de la transversalité " Exposition & Toxicologie des contaminants chimiques " (Anses).

- 1 expert au GT analytique de la 3^e Etude de l'Alimentation Totale (EAT3) (2 réunions d'une journée en 2021)
- 1 membre du groupe de travail FD Terminologie V01-000 (environ 5 réunions par an)

5.3 Dossiers de demande d'agrément

Nombre de dossiers de demande d'agrément étudiés dans l'année

0 dossier(s)

5.4 Activités d'appui ou de conseil aux autorités ou aux professionnels

- Echanges téléphoniques et par mails avec la DGAI (en général 3 à 4 fois par mois minimum) : mise à jour Tableau A servant pour paramétrer SIGAL (BGIR, BAMRA) et du LabCam, relecture des instructions techniques de la DGAI, révision des fiches de plan dans le cadre des PSPC (BGIR, BAMRA), avis sur les méthodes analytiques, avis sur l'interprétation des référentiels pesticides (guide SANTE notamment).

- Pas d'activités d'appui aux professionnels

6. Animation du réseau de laboratoires agréés ou reconnus

6.1 Description du réseau

Animation d'un réseau de laboratoires agréés

Oui

Nombre de laboratoires agréés dans le réseau

8 laboratoires

Animation d'un réseau de laboratoires reconnus

Non

6.2 Essais interlaboratoires d'aptitude

6.2.1 Organisation d'essais interlaboratoires d'aptitude

Nombre d'EILA organisés par le LNR au cours de l'année

1 EILA

Nom de l'EILA

Essai Inter-laboratoire d'Aptitude 2021 sur la détermination de la chlordécone dans une matrice alimentaire d'origine animale (graisse périrénale bovine) selon la méthode LSA-INS-0164

L'EILA est-il réalisé sous accréditation "17043"?

Non

Nombre de laboratoires participants

4 laboratoire(s)

Nombre de laboratoires agréés participants

4 laboratoire(s) agréé(s)

Le LNR a-t-il participé à l'EILA?

Non

Nombre de laboratoires participants en cours de demande d'agrément

0 laboratoire(s) en demande d'agrément

Nombre d'autres laboratoires participants

0 laboratoire(s)

Nombre de laboratoires dont la performance individuelle a été jugée non satisfaisante par le LNR**

0 laboratoire(s)

Nombre de laboratoires agréés dont la performance individuelle a été jugée non satisfaisante par le LNR**

0 laboratoire(s) agréé(s)

Evolution du réseau dans le temps

Le nombre de laboratoires agréés de ce réseau est en diminution : un laboratoire a demandé le retrait de son agrément en raison d'un nombre trop faible d'échantillons reçus. La compétence de ce réseau est toujours satisfaisante.

6.2.2 Exploitation de résultats d'essais interlaboratoires d'aptitude organisé par un tiers

Le LNR exploite les résultats d'EILA organisé(s) par un (des) tiers (LRUE, autre...)

Oui

Nombre d'EILA organisés par un tiers dont les résultats ont été exploités par le LNR au cours de l'année

1 EILA

Nom de l'EILA organisé par un tiers

EUPT SRM 16 (sésame)

Nom de l'organisateur

LRUE Single Residue Method (SRM) (Stuttgart)

L'EILA est-il réalisé sous accréditation "17043"?

Oui

Nombre de laboratoires agréés participants

8 laboratoire(s) agréé(s)

Le LNR a-t-il participé à l'EILA?

Oui

Nombre de laboratoires participants en cours de demande d'agrément

0 laboratoire(s) en demande d'agrément

(**) Au sens de la norme 17043

Nombre de laboratoires agréés dont la performance individuelle a été jugée non satisfaisante par le LNR**

5 laboratoire(s) agréé(s)

Nature des écarts

z-scores > 2 (selon le protocole spécifique du LRUE-SRM)

Gestion des écarts : actions mises en œuvre pour l'identification des causes et définition des mesures correctives

- Matrice peu habituelle
- Effets matrice importants
- Changement de colonne analytique, voire changement de méthode (validations en cours)
- Renforcement de la surveillance de l'usure de certains consommables
- Erreur de calcul

Mesures mises en place par les laboratoires jugées satisfaisantes par le LNR, les écarts ont été soldés.

Suivi de décisions sur l'agrément

Pas d'impact

Evolution du réseau dans le temps

Les EUPT organisés chaque année par le LRUE SRM portent sur des matrices et des molécules différentes, cependant les résultats de performance obtenus par les laboratoires agréés du réseau monorésidus sont globalement satisfaisants. Ces EUPT permettent d'observer que les laboratoires agréés ont un taux de couverture relativement étendu pour les pesticides par méthode monorésidus sur des matrices végétales très variées.

6.3 Autres actions visant à vérifier l'aptitude des laboratoires

Actions mises en œuvre

sans objet

6.4 Formation, organisation d'ateliers

Nombre de journées d'échange et de restitution rassemblant les laboratoires agréés du réseau, organisées dans l'année

1 journée(s)

Détail de ces activités et nombre de participants par journée

L'atelier annuel de travail des 4 Laboratoires Nationaux de Référence (LNR) pour l'analyse de résidus de pesticides dans les denrées alimentaires s'est tenu à distance le 14 décembre 2021. Les 4 mandats étaient représentés par : le SCL Paris pour le mandat céréales et aliments pour animaux, le SCL Montpellier pour le mandat fruits et légumes et l'Anses (unité PBM) pour les deux mandats denrées d'origine animale et méthodes mono-résidus. Des représentants de la DGAI, de la Direction de l'Évaluation des Risques (DER), de la Direction de l'Évaluation des Produits Réglementés (DEPR), et de la Direction Scientifique des Programmes (DSP) de l'Anses, et les laboratoires des différents réseaux étaient présents (40 participants environ). Comme chaque année, les résultats des EIL ont été présentés, ainsi qu'un retour sur le workshop des EURL et les programmes de travail des LNR. Le LNR mono-résidus a présenté les principales modifications du document SANTE dont la révision a été votée lors du workshop des EURL. Il a également présenté le bilan des sondages qu'il a réalisés concernant l'analyse des pesticides acides, et la validation de la limite de

(**) Au sens de la norme 17043

détection. Le projet "Phytocuisson - Mise en place d'une liste de priorisation pour l'analyse thermique de pesticides commercialisés en Europe" a été présenté par l'unité PBM. Le SCL Paris a présenté sa nouvelle méthode de dosage du glyphosate, de l'AMPA et du N-acetyl-glyphosate par chromatographie ionique couplée à la spectrométrie de masse en tandem. La DGAI est intervenue pour présenter la réorganisation de la DGAI et les évolutions réglementaires 2023, et faire un retour sur la réunion du groupe d'experts monitoring du 15 octobre. Par ailleurs, un point particulier a été porté sur l'amélioration de la qualité des données issues des PS/PC (projet Qualiplan) et sur la transmission de ces données à l'EFSA.

Nombre de sessions de formation des personnels des laboratoires agréés aux méthodes utilisées pour les contrôles officiels, organisées dans l'année

0 session(s) de formation

Autres formations dans le cadre des activités du LNR

sans objet

6.5 Organisation d'autres essais interlaboratoires (EIL)

Nombre d'EIL de validation (EILV) organisés par le LNR au cours de l'année

0 EILV

Nombre d'EIL de transfert (EILT) organisés par le LNR au cours de l'année

0 EILT

7. Surveillance, alertes

7.1 Surveillance programmée par l'autorité sanitaire, notamment PS/PC et prophylaxie officielle en santé animale

L'autorité sanitaire a mis en œuvre dans l'année une surveillance programmée dans le champ du LNR

Oui

7.2 Autres activités de surveillance

Le LNR est impliqué dans des activités de surveillance autres que celle programmée par l'autorité sanitaire

Non

7.3 Fiches d'alerte ou de signal

Le LNR a émis dans l'année des fiches d'alerte ou de signal dans Salsa (système d'alerte sanitaire de l'Anses)

Non

8. Activités de recherche en lien avec l'activité de référence

Acronyme	Titre	Statut
ChlorPark	Exposition foeto-maternelle au chlordécone et risques de parkinsonisme : évaluation expérimentale chez des souris conventionnelles et transgéniques « humanisées »	en cours
Food Processing et chlordécone	Food Processing et chlordécone	en cours

9. Relations avec le CNR

Existence d'un CNR dont le mandat recouvre au moins en partie celui du LNR
Non

10. Relations avec le LRUE

Détention d'un mandat LRUE qui recouvre au moins en partie celui du LNR
Non

Existence d'un LRUE dont le mandat recouvre au moins en partie celui du LNR
Oui

Intitulé du LRUE et nom de l'organisation détenant le mandat
Residues of pesticides (single residues methods), Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA) Stuttgart, Allemagne

Le LNR a participé au Workshop organisé par le LRUE
Oui

Le LNR a participé à une/des formation(s) organisée(s) par le LRUE
Oui

Relations avec le LRUE

Questions posées par le LNR

Echanges (e-mails et réunions) sur la thématique de l'analyse sélective des dithiocarbamates

Discussion sur la révision du guide SANTE 12682/2019 votée lors du workshop annuel des 4 LRUE pesticides

Points particuliers ou d'actualité sur l'année, à signaler
Sans objet

11. Détention d'autres mandats de référence au niveau international

Autres mandats détenus par le LNR dans le même domaine de compétences
Aucun

Annexes

Liste des publications et communications 2021 dans le cadre du mandat de LNR Pesticides par méthodes mono-résidus

Publications scientifiques nationales et internationales (Revue à comité de lecture)

Lavison-Bompard G., Parinet J., Huby K., Guérin T., Inthavong C., et M. Lambert. 2021. “Correlation between endemic chlordecone concentrations in three bovine tissues determined by isotopic dilution liquid chromatography-tandem mass spectrometry”. *Science of the Total Environment*, 788. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147833>

Saint-Hilaire M., Fourcot A., Bousquet-Mélou A., Rychen G., Thomé J.-P., Parinet J., Feidt C., et A. Fournier. 2021. “Characterization and quantification of chlordecone elimination in ewes”. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 87 <https://doi.org/10.1016/j.etap.2021.103698>

Bosman P., Combès A., Lambert M., Lavison-Bompard G., et V. Pichon. 2021. “Development and application of molecularly imprinted polymers for the selective extraction of chlordecone from bovine serum”. *Separations* 8 (12) : 237. <https://doi.org/10.3390/separations8120237>

Communications internationales

Lambert M., Ducrocq A., Lobo F., Lavison-Bompard G., et C. Inthavong. 2021. « Glyphosate, glufosinate, and their metabolites in food of animal origin: analytical method optimization and validation ». IAFP’s European Symposium, virtual meeting, 27-28 april 2021 (poster)

Communications nationales

Devriendt-Renault Y., Massat F, Guérin T., et J. Parinet. 2021. « Impact des procédés de préparations culinaires sur les matrices alimentaires antillaises contaminées par la Chlordécone – recherché de métabolites et sous-produits chlorés ». RCJSM-Rencontres du Club Jeune de la Société Française de Spectrométrie de Masse, en ligne, 30-31 mars 2021.