

**Campagne nationale de mesure de l'occurrence de
composés émergents dans les eaux destinées à la
consommation humaine**

Pesticides dans le cadre de l'étude EAT3

Campagne 2024-2025

Demande n° « 2024-AST-0044 »

**RAPPORT
d'appui scientifique et technique**

Décembre 2025

Citation suggérée

Anses. (2025). Campagne nationale de mesure de l'occurrence de composés émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine - Pesticides dans le cadre de l'étude EAT3. Maisons-Alfort : Anses, 44 p.

Mots clés

Campagne d'occurrence - Contaminants émergents - Pesticide - Eau destinée à la consommation humaine - Etude de l'alimentation totale (EAT3) - France

National survey - Emerging pollutants - Pesticide - Drinking water - Total diet study - France

Présentation des intervenants

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Christelle PALLEZ NOBILI - Ingénieur Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy - Anses

Mr Christophe ROSIN - Chef d'unité chimie des eaux - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy - Anses

Contribution scientifique

Mr Xavier DAUCHY - Adjoint chef d'unité chimie des eaux - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy - Anses

Mr Dani KHOURY - Ingénieur Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy - Anses

Secrétariat administratif

Mme Sophie MARCHAL-MAUER - Documentaliste - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy - Anses

REMERCIEMENTS :

Ces travaux ont été menés grâce à la collaboration des Agences Régionales de Santé (ARS) et de la Direction Générale de la Santé (DGS).

Ces travaux ont également bénéficié du soutien de l'équipe et des membres du groupe de travail EAT3.

Mme Caroline HOLLARD - Technicienne Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy - Anses

Mr Romain MEHUT - Chargé de projet - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy - Anses

Mme Véronique SAGRES - Technicienne Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy - Anses

SOMMAIRE

Présentation des intervenants.....	3
Synthèse.....	5
Sigles et abréviations	6
Liste des tableaux.....	7
Liste des figures	7
1 Contexte, objet et modalités de réalisation des travaux.....	8
1.1 Contexte	8
1.2 Objet de la demande	8
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation	11
1.3.1 Paramètres analysés.....	11
1.3.2 Plan d'échantillonnage.....	12
1.3.3 Méthodes d'analyses	15
1.3.4 Assurance qualité.....	17
1.3.5 Déroulement des analyses.....	17
2 Résultats	18
2.1 Résultats par molécule	18
2.2 Mise en perspective avec des données disponibles	18
2.2.1 Caractéristiques des molécules.....	18
2.2.2 Données de vente	20
2.2.3 Autres données de surveillance	23
2.2.4 Métabolites d'intérêt	25
2.2.5 Impact des filières de traitement et réactivité au chlore.....	26
3 Conclusions	28
4 Bibliographie.....	29
4.1 Publications	29
4.2 Normes.....	30
4.3 Législation et réglementation	30
Annexe 1 : Saisine - Instruction N°DGS/EA4/2023/52 du 31 août 2023	32
Annexe 2 : Méthode d'analyse de l'Ethéphon par ID-IC-MSMS.....	38
Annexe 3 : Méthode d'analyse des Pesticides EAT3 par SPE-LC-MSMS.....	41

Synthèse

Dans le cadre de son mandat de laboratoire national de référence pour les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH), le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN) de l'Agence nationale de sécurité sanitaire alimentation-environnement-travail (Anses) a recherché différents composés émergents au cours de la période 2024-2025 dans les EDCH.

Ce rapport décrit les résultats obtenus pour des pesticides étudiés dans l'eau de consommation dans le cadre de l'Etude de l'alimentation totale 3 (EAT3). Ces travaux avaient pour objectif de compléter les données d'exposition hydrique pour certains pesticides peu surveillés dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux. Pour mener à bien ces travaux en bénéficiant d'une couverture représentative, il a été décidé de saisir l'opportunité d'associer ces travaux à une campagne nationale en cours pour d'autres composés (Instruction DGS/EA4/2023/52 du 31/08/2023 en Annexe 1) et réduire ainsi les contraintes logistiques. Ainsi, en collaboration avec les Agences Régionales de Santé (ARS) et la Direction Générale de la Santé (DGS), le LHN a organisé sur l'ensemble des départements métropolitains et d'outre-mer une campagne d'échantillonnage d'eaux traitées représentant environ 20% de la population consommatrice d'EDCH.

Afin de garantir la représentativité de l'étude, environ 300 échantillons d'eau traitée ont été analysés, 2/3 des eaux traitées provenaient d'eaux d'origine souterraine et 1/3 provenaient d'eaux d'origine superficielle. La sélection des sites prenait en compte, pour chaque département, la plus grosse installation, un site aléatoire et à minima 1 site d'intérêt susceptible de présenter une vulnérabilité aux pesticides.

Pour assurer la fiabilité des résultats, le LHN a développé des méthodes d'analyses en appliquant des référentiels de validation tels que la norme NF T 90-210 et les résultats de cette étude sont en partie sous couvert de l'accréditation COFRAC.

Sur les 21 molécules recherchées dans cette étude, une seule a été quantifiée dans un seul échantillon (fluopyram) à une valeur proche de la limite de quantification. Ces résultats sont globalement cohérents avec les données issues d'autres réseaux de surveillance. Par ailleurs, ces propriétés physico-chimiques des molécules et données d'usage permettent d'expliquer ces résultats. La recherche de métabolites identifiés avec une présence potentiellement supérieure à 0,1 µg/L selon les dossiers d'homologation de l'EFSA, pourrait être une perspective intéressante pour mieux caractériser l'exposition hydrique.

Sigles et abréviations

AL : Aléatoire (cf. définition au §1.2.2)

Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire alimentation, environnement, travail

ARS : Agence Régionale de Santé

BNVD : Base Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques par Département

CES ERCA : Comité d'experts spécialisé d'évaluation des risques physico-chimiques dans les aliments

COFRAC : Comité français d'accréditation

DGS : Direction Générale de la Santé

DROM : Départements et Régions d'Outre-Mer

EDCH : Eau destinée à la consommation humaine

EAT 3 : 3ème Etude de l'Alimentation Totale Française

EFSA : Autorité européenne de sécurité des aliments

EIL : Essai Inter-laboratoires

ET : Eau traitée

GD : Gros Débit (cf. définition au §1.2.2)

GT ERS EDCH : Groupe de Travail d'évaluation des risques sanitaires associés aux paramètres chimiques des eaux destinées à la consommation humaine

ID-IC-MS/MS : Injection directe et chromatographie en phase ionique couplée à de la spectrométrie de masse en tandem

LHN : Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

LQ : Limite de quantification

N.M. : Non mesuré

PI : Point d'intérêt (cf. définition au §1.2.2)

SPE : Extraction sur phase solide

SPE-LC-MS/MS : Extraction sur phase solide et chromatographie en phase liquide couplée à de la spectrométrie de masse en tandem

TTP : Sortie d'installation de traitement

UDI : Unité de distribution

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des molécules d'intérêt dans le cadre de l'étude EAT3.....9

Tableau 2 : Liste des composés analysés dans les EDCH.....11

Tableau 3 : Performances analytiques obtenues pour les Pesticides EAT3 analysés16

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des substances analysées19

Tableau 5 : Données de vente des substances d'intérêt en Tonnes21

Tableau 6 : Données de surveillance des Pesticides EAT3.....24

Tableau 7 : Nombre de métabolites recensés dans les dossiers d'homologation de l'EFSA et liste
les métabolites d'intérêt présentant un risque de présence > 0,1 µg/L selon les scenarii FOCUS
.....25

Liste des figures

Figure 1 : Nombre d'échantillons prélevés en eau traitées par type de point de prélèvement (AL, GD,
PI)13

Figure 2 : Distribution géographique des points de prélèvement métropole et dans les DROM
(Guyane, Martinique, Guadeloupe, Mayotte et la Réunion)15

1 Contexte, objet et modalités de réalisation des travaux

1.1 Contexte

Dans le cadre de ses missions de référence, le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN) de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) contribue à renforcer la connaissance de la qualité sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) au travers de campagnes nationales d'occurrence sur des composés émergents avec l'appui de la DGS et des ARS. Ces composés, ne sont pas systématiquement réglementés et ne disposent pas toujours de limite de qualité, ils ne sont donc pas recherchés dans le contrôle sanitaire des EDCH. Ces campagnes permettent ainsi d'améliorer la connaissance de la contamination des ressources en eaux et des eaux traitées, de disposer de données d'occurrence robustes pour l'évaluation de l'exposition de l'homme à ces composés via les EDCH et, *in fine*, soutiennent également le besoin de faire évoluer la réglementation. Les précédentes campagnes nationales d'occurrence de composés émergents dans les EDCH ont concerné : les médicaments humains et vétérinaires (Anses 2011b) ; des composés alkyls perfluorés (Anses 2011a, 2025), les perchlorates et nitrosamines (Anses 2013); les haloacétonitriles, trihalométhanés iodés, halocétone, chloropicrine, alkylphénols, bisphénols (Anses 2018), le chrome hexavalent et chrome total (Anses 2019), les Acides haloacétiques – chlorates, phtalates, *Rouxiella chamberiensis* (Anses 2020) métabolites de pesticides, résidus d'explosifs, 1,4-dioxane (Anses 2023).

Ces campagnes nationales d'occurrence couvrent l'ensemble du territoire national avec les Départements et Régions d'Outre-Mer (DROM) et sont conduites en collaboration avec les Agences Régionales de Santé (ARS) et la Direction générale de la santé (DGS). La stratégie d'échantillonnage repose sur les objectifs suivants :

- Obtenir une couverture nationale avec des prélèvements réalisés dans chaque département ;
- Être représentatif d'une proportion importante du débit national (20 à 25%) en réalisant un prélèvement sur l'ouvrage de plus fort débit de chaque département ;
- Intégrer un point d'intérêt, pour chaque famille de composés, proposé par les ARS et retenu en fonction de la vulnérabilité des sites ;
- Ajouter un point de prélèvement choisi aléatoirement dans chaque département afin de ne pas se focaliser exclusivement sur des sites vulnérables ou d'intérêt.

En 2023, une nouvelle campagne a été lancée. Elle est cadrée par l'instruction DGS/EA4/2023/52 du 31/08/2023. Pour optimiser les moyens logistiques, il a été décidé de profiter de cette campagne pour compléter les données d'exposition hydrique à certains pesticides dans le cadre de la 3^{ème} étude de l'alimentation totale (EAT3) menée par l'Anses.

1.2 Objet de la demande

Les Etudes de l'alimentation totale (Schrenk et al.) sont des études nationales ayant pour objectif l'évaluation des risques sanitaires liés à l'exposition chronique de la population à des substances chimiques présentes dans les aliments. L'EAT3 est actuellement en cours. La méthode générale de cette étude est décrite dans le rapport Étude de l'alimentation totale française 3 (EAT3) Rapport méthode (Anses 2024).

La sélection des substances à analyser dans l'EAT3 a été réalisée sur la base des conclusions et des recommandations des deux précédentes études françaises, EAT2 et EAT infantile, et d'une réflexion menée sur les substances non incluses dans les précédentes études pour lesquelles il était nécessaire de collecter des données pour en évaluer le risque sanitaire. Ainsi, une priorisation des résidus de pesticides (substances phytopharmaceutiques et substances biocides), a été réalisée à l'issue d'un travail d'expertise collective validé par le comité d'experts spécialisé en « Évaluation des risques physico-chimiques dans les aliments » (CES ERCA). Cette sélection a été réalisée d'après un certain nombre de critères, notamment une approche a priori (usage, potentialité de contamination du milieu, danger) et a posteriori sur la base des données déjà disponibles (fréquence de quantification, de dépassement de seuil...). Au total, 126 pesticides ont été retenus dans le cadre de l'étude EAT3.

Cette liste de molécules a été évaluée en collaboration avec l'Unité d'évaluation des risques liés à l'eau et Groupe de travail ERS EDCH.

Parmi les substances pour lesquelles l'eau de boisson a été estimée comme contributrice à l'exposition (au moins 2 quantifications ou 1 dépassement de la limite de qualité entre 2010 et 2020, pesticides priorités par le LHN pour sa campagne en 2020, pesticides priorités pour le contrôle sanitaire, etc.), 6 substances ont des résultats présentant une couverture dans Sise-Eaux inférieure à 5000 résultats et dans moins de 30 départements sur la période de 2016-2020. Il a donc été demandé au LHN de développer des méthodes d'analyse et de lancer une campagne nationale en priorité sur ces 7 molécules. A également été demandé d'analyser mais de manière facultative, 20 substances pour lesquelles les informations disponibles n'ont pas permis de statuer sur la contribution hydrique¹ à leur exposition. (Tableau 1).

Tableau 1 : Liste des molécules d'intérêt dans le cadre de l'étude EAT3

Composé	N°CAS	Famille chimique	Priorisation
Abamectine	71751-41-2	Avermectins	P
Abamectine B1a	65195-55-3	Avermectins	P
Bixafen	581809-46-3	Pyrazoles-carboxamides	P
Ethephon	16672-87-0	Acides phosphiniques	P
Fluopicolide	239110-15-7	Acylicolides	P
3-Iodo-2-propynyl N-Butylcarbamate	55406-53-6	Carbamates	P
Methoxyfenoside	161050-58-4	Carbohydrazides	P
2-phenylphénol	90-43-7	Fongicides phénoliques	F
Amétoctradine	865318-97-4	Pyrimidylamines	F
Azadirachtine	11141-17-6	Limonoïdes	F
Bifenazate	149877-41-8	Hydrazine carboxylate	F
Clofentézine	74115-24-5	Quinoxalines	F
Dodine	2439-10-3	Guanidines	F
Etofenprox	80844-07-1	Pyréthrinoïde	F

¹ Contribution hydrique (définition) : part (en %) dans l'exposition par ingestion d'une substance résultant de la consommation d'eau de boisson, par rapport à l'exposition totale (eau de boisson et aliments solides). [ou toute rédaction appropriée]

Fluazifop-P-butyl	79241-46-6	Aryloxyphénoxypropionate	F
Fluopyram	658066-35-4	Benzamides	F
Proquinazid	189278-12-4	Quinazolinones	F
Pyrethrin I	121-21-1	Pyréthrines	F
Pyrethrin II	121-29-9	Pyréthrines	F
Cinerin I	25402-06-6	Pyréthrines	F
Cinerin II	121-20-0	Pyréthrines	F
Jasmolin I	4466-14-2	Pyréthrines	F
Jasmolin II	1172-63-0	Pyréthrines	F
Spinetoram	935545-74-7	Spinosynes	F
Spinosad	168316-95-8	Spinosynes	F
Spirodiclofen	148477-71-8	Acides tétroniques	F
Spirotetramate	203313-25-1	Acides carboxyliques	F

P : Prioritaire F : Facultative

Certains paramètres d'intérêt nécessitent d'être définis avec plus de précision

► **Abamectine**

L'abamectine est un mélange de 80% d'abamectine B1a et de 20% d'avermectin B1b. Le laboratoire a pu se fournir les deux étalons individuels pour assurer l'identification et la quantification des composés.

► **Fluazifop-P-butyl (CAS 79241-46-6)**

Le fluazifop buthyl (CAS 69806-50-4) est composé des formes R (CAS 79241-46-6) et S (CAS 79241-47-7).

► **Pyrethrin I Pyrethrin II Cinerin I Cinerin II Jasmolin I et Jasmolin II**

Ces 6 composés ne disposent pas d'étalons individuels commercialement disponibles. Il n'a pas été possible d'engager une synthèse à façon de chacune de ces substances pour les besoins de cette étude. Le laboratoire a donc mis en œuvre un étalon de Pyréthrine commerciale avec les six composés constitutifs présents à des concentrations différentes au sein du mélange.

La Pyréthrine (CAS 8003-34-7) est composée de Pyrethrine I (55%), Pyrethrine II (34%), Cinerin I (4%), Cinerin II (2%), Jasmolin I (3%) et Jasmolin II (3%).

L'étalon Pyrethrine fourni par Restek est composé de la façon suivante : Pyrethrine I à 55 µg/mL, Pyrethrine II à 34 µg/mL, Cinerin I 3 µg/mL, Cinerin II 2 µg/mL, Jasmolin I 3 µg/mL et Jasmolin II à 3 µg/mL.

► **Spinetoram**

Le Spinetoram se compose de deux molécules analogues le Spinetoram L (CAS 187166-15-0) et Spinetoram J (187166-40-1) de masses molaires différentes. Le laboratoire s'est donc procuré ces deux composés.

► **Spinosad**

Le spinosad est composé majoritairement de Spinosyne A (50-95%) (CAS 131929-60-7) et d'une plus faible proportion de Spinosyne D (5-50 %) (CAS 131929-63-0). Le laboratoire a pu se fournir les deux substances en produit individuel.

1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

1.3.1 Paramètres analysés

La liste détaillée des composés analysés, leurs classes d'usages, codes CAS/SANDRE sont détaillées dans le tableau 2.

Au final, 21 molécules ont pu être analysées, les autres molécules ayant posé des difficultés analytiques. En particulier, les substances 2-phenylphenol, azadirachtine et dodine n'ont pas été intégrées en raison d'un défaut de stabilité en solution. (Paragraphe 1.3.3)

Tableau 2 : Liste des composés analysés dans les EDCH

Composé	CAS ⁽¹⁾	Code SANDRE ⁽¹⁾	Usage ⁽¹⁾	
Ametoctradine	865318-97-4	7842	Fongicide	
Abamectine B1a	65195-55-3	5578	Insecticide, Acaricide, Nématicide	Biocide
Avermectine B1b	65195-56-4	9275	Antiparasitaire	Biocide
Bifenazate	149877-41-8	5545	Acaricide, Insecticide	
Bixafen	581809-46-3	7345	Fongicide	
Cinerin I	25402-06-6	9278	Insecticide	Biocide
Clofentézine	74115-24-5	1868	Acaricide, Insecticide	
Ethephon	16672-87-0	2093	Régulateur de croissance	
Etofenprox	80844-07-1	5624	Insecticide	Biocide
Fluazifop butyl	69806-50-4	1825	Herbicide	
Fluopicolide	239110-15-7	7499	Fongicide	
Fluopyram	658066-35-4	7649	Fongicide	
3-Iodo-2-propynylbutylcarbamate (IPBC)	55406-53-6	2741	/	Biocide
Jasmolin I	4466-14-2	9277	Insecticide	Biocide
Methoxyfenoside	161050-58-4	5511	Insecticide	
Proquinazid	189278-12-4	7422	Fongicide	
Pyrethrine I	121-21-1	9280	Insecticide	Biocide
Pyrethrine II	121-29-9	9279	Insecticide	Biocide
Spinosyne A	131929-60-7	7438	Insecticide	Biocide
Spirodiclofen	148477-71-8	8044	Acaricide	
Spirotetramat	203313-25-1	7506	Insecticide	

Molécules prioritaires

⁽¹⁾ <http://id.eaufrance.fr>

1.3.2 Plan d'échantillonnage

1.3.2.1 Stratégie d'échantillonnage

Tous les départements (hexagonaux et ultramarins) ont fait l'objet d'un échantillonnage grâce à une étroite collaboration avec les ARS.

Cette étude a été conduite sur 313 eaux traitées équitablement répartis sur le territoire français. Les échantillons prélevés sont représentatifs de l'alimentation d'environ 20 % de la population.

Pour chaque département, trois types d'eaux ont été prélevés :

- Le point de gros débit (GD), dont les ressources fournissent le plus gros débit d'eau traitée du département,
- Un point aléatoire (AL), dont les ressources sont issues d'un tirage au sort aléatoire sur chaque département,
- Un ou plusieurs points d'intérêt (PI), choisis par les ARS qui présentent un intérêt particulier en termes de vulnérabilité aux pesticides. Seulement 4 départements n'ont pas prélevé de point d'intérêt.

1.3.2.2 Prélèvement / transport

Les échantillons ont été prélevés par des laboratoires agréés du contrôle sanitaire titulaires des marchés ARS, dans différents types de flacons en fonction des composés analysés (voir paragraphes spécifiques aux méthodes d'analyses) selon les recommandations formulées par le LHN. L'expédition a été réalisée dans des emballages réfrigérés, avec un contrôle à réception de la température de l'enceinte. Les échantillons ont été réceptionnés au laboratoire dans les 24 à 48 heures suivant le prélèvement dans la majorité des cas. Seuls quelques échantillons sont parvenus au laboratoire une semaine après le prélèvement (cas des DROM en particulier). Les analyses ont été généralement mises en œuvre dans les délais de stabilité définis par le LHN. Exceptionnellement des délais supérieurs ont été acceptés, sans toutefois dépasser deux fois le délai de stabilité vérifié. Dans ce cas, les résultats ont été rendus sous accréditation, le cas échéant avec une réserve sur les résultats. Au-delà de ce délai maximal, le biais sur les résultats a été jugé trop important et les résultats n'ont pas été rendus (rendus N.M.).

La Figure 1 représente la répartition des 313 prélèvements d'eaux traitées par type de point de prélèvement.

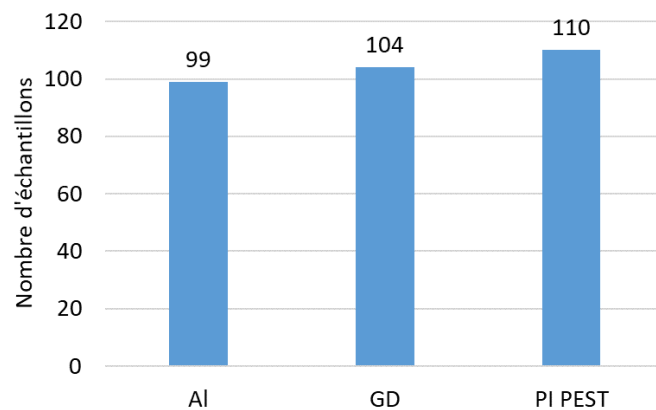
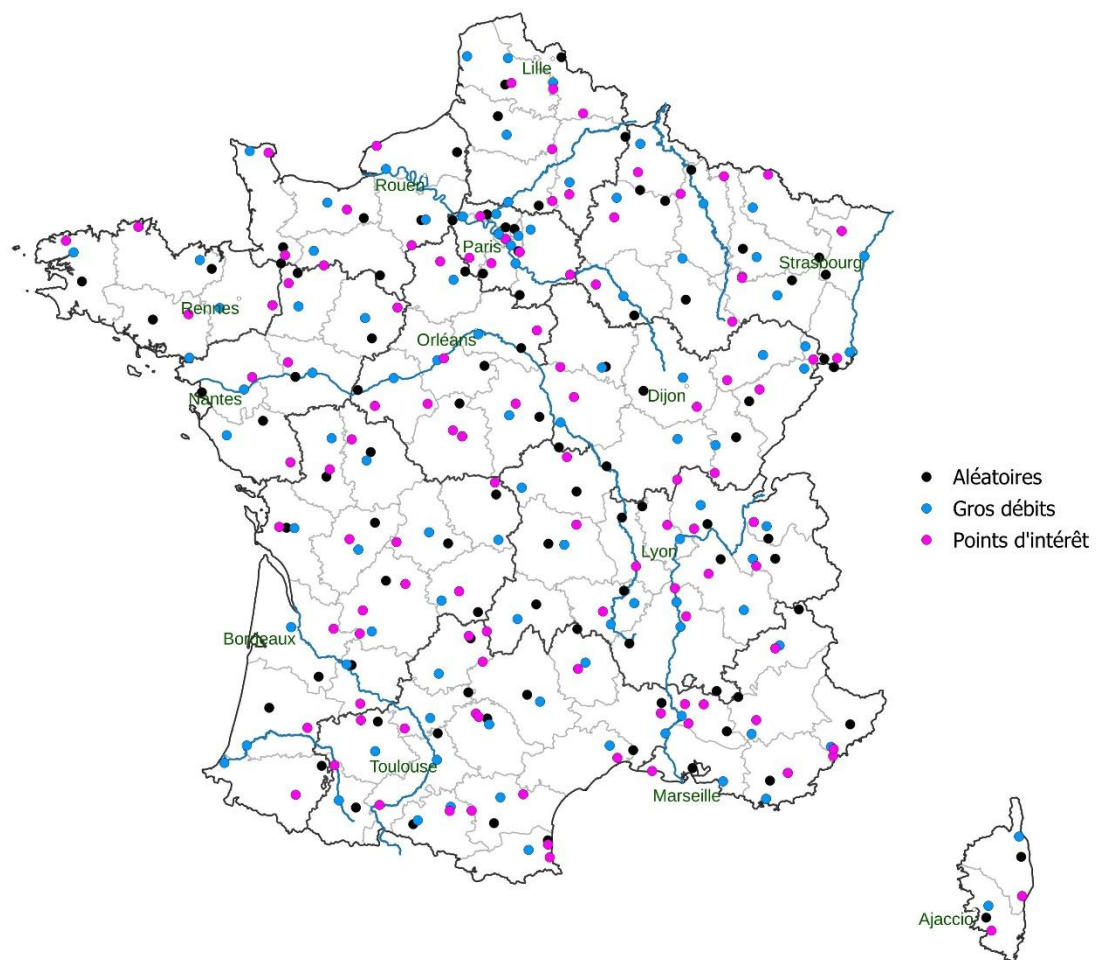
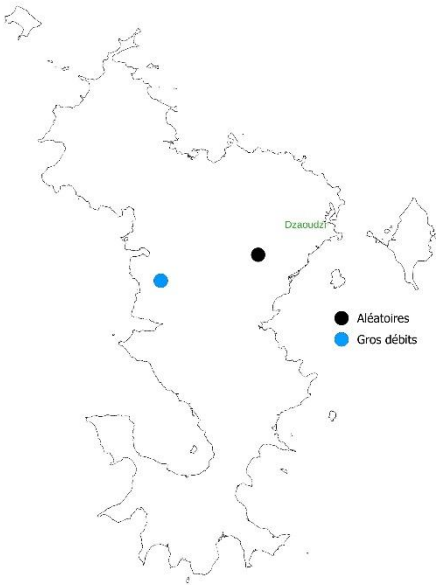
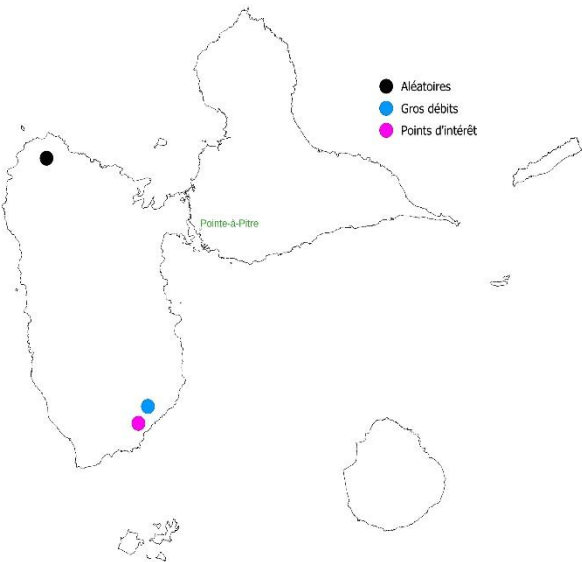
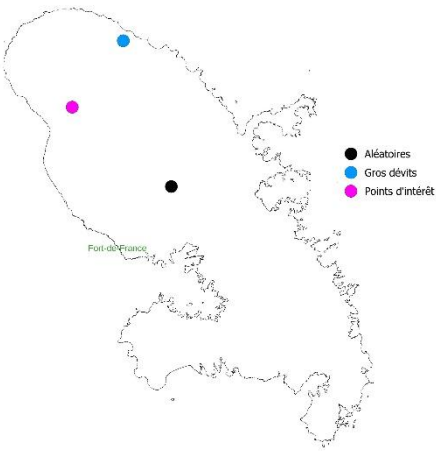
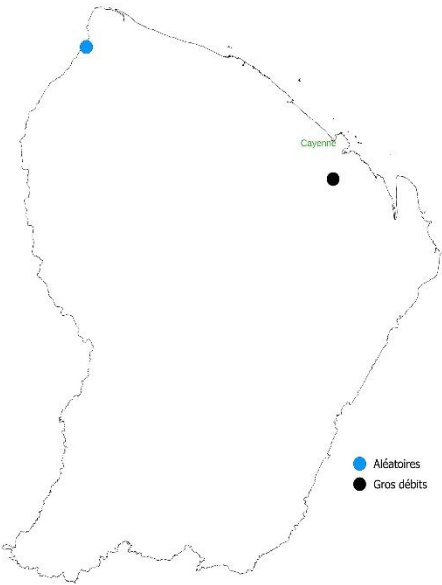


Figure 1 : Nombre d'échantillons prélevés en eau traitées par type de point de prélèvement (AL, GD, PI)

La distribution géographique des points en fonction de leur catégorie est présentée sur la Figure 2.





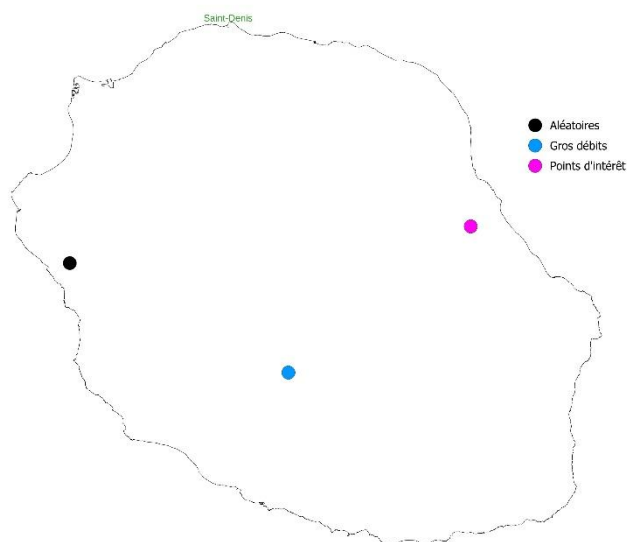


Figure 2 : Distribution géographique des points de prélèvement métropole et dans les DROM (Guyane, Martinique, Guadeloupe, Mayotte et la Réunion)

(AL = point noir ; GD = point bleu ; PI = point rose)

1.3.3 Méthodes d'analyses

Les développements et validations des méthodes ont été réalisés dans le cadre de l'accréditation du laboratoire en portée flexible (FLEX3) en respectant les critères de contrôle qualité et d'identification des composés des normes NF EN ISO 21253-1 et 2.

Les analyses ont été réalisées uniquement sur les eaux traitées, stabilisées avec du thiosulfate de sodium à 100 mg/L avant le prélèvement afin de neutraliser le résiduel de chlore.

En raison des propriétés physico-chimiques des molécules, 2 méthodes d'analyses ont été mises en œuvre :

- Une méthode par extraction sur phase solide en ligne associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (SPE-LC-MS/MS) pour 20 pesticides,
- Une méthode par injection directe associée à la chromatographie ionique couplée à la spectrométrie de masse en tandem (ID-IC-MS/MS) pour une molécule : l'éthéphon.

Les méthodes ont été développées afin d'obtenir les meilleures performances analytiques pour les molécules prioritaires et par la suite les molécules facultatives ont été ajoutées. Par conséquent pour certaines molécules ou formes isomériques des difficultés analytiques ont été rencontrées n'ont pas pu être analysées. Il s'agit en particulier de :

► Cinerin II et Jasmolin II,

La Pyrethrine est un mélange de 6 composés : Pyrethrine I (55%), Pyrethrine II (34%), Cinerin I (4%), Cinerin II (2%), Jasmolin I (3%) et Jasmolin II (3%). Ces 6 composés ne disposent pas d'étalons individuels commercialement disponibles. Le laboratoire a donc mis en œuvre un étalon de Pyrethrine commerciale avec les six composés constitutifs présents à des concentrations différentes au sein du mélange. Tous les composés constitutifs du mélange, présentant des masses molaires différentes, ont fait l'objet d'une optimisation : transitions spécifiques en spectrométrie de masse en tandem et séparation en chromatographie en phase liquide, cependant le manque de sensibilité de la méthode développée n'a pas permis d'atteindre les performances robustes pour 2 des 6 composés du mélange : la Cinerin II et la Jasmolin II.

► **Fluazifop-p-butyl,**

Les formes R et S ne sont pas séparables avec la méthode développée, par conséquent la quantification se fera sur la somme du mélange (Fluazifop-butyl).

► **Spinetoram L et J,**

Les deux composés, Spinetoram L et Spinetoram J, sont détectables en LC-MSMS mais la cartouche de préconcentration en ligne n'a pas permis d'avoir une sensibilité suffisante pour les valider selon le référentiel défini avec le protocole mis en place pour les molécules prioritaires.

► **Spinosad,**

Le Spinosad, molécule facultative de la liste EAT3, est un mélange de spinosyne A et spinosyne D. La forme D n'a pu être analysée dans les conditions analytiques retenues pour les molécules prioritaires. (pic très étalé, peu de sensibilité)

Les performances des méthodes développées sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Performances analytiques obtenues pour les Pesticides EAT3 analysés

	Composé	Technique Analytique	LQ (µg/L)	Incertitude arrondie de la méthode (%)	Domaine d'application (µg/L)
©	Ametoctradine	SPE Online-LC-MS/MS	0,010	35 LQ - 25	0,01 à 0,1
	Abamectine B1a	SPE Online-LC-MS/MS	0,100	60 LQ – 45*	0,1 à 1
	Avermectin B1b	SPE Online-LC-MS/MS	0,100	55*	0,1 à 1
©	Bifenazate	SPE Online-LC-MS/MS	0,010	25	0,01 à 0,1
©	Bixafen	SPE Online-LC-MS/MS	0,020	25	0,02 à 0,2
	Cinerin I	SPE Online-LC-MS/MS	0,0012	55	0,0012 à 0,012
	Clofentézine	SPE Online-LC-MS/MS	0,010	35 LQ – 20	0,01 à 0,1
	Ethephon	IC-LC-MS/MS	0,025	50	0,025 à 0,5
	Etofenprox	SPE Online-LC-MS/MS	0,020	50 LQ - 30	0,02 à 0,2
©	Fluazifop-butyl	SPE Online-LC-MS/MS	0,020	30	0,02 à 0,2
©	Fluopicolide	SPE Online-LC-MS/MS	0.010	30	0,01 à 0,1
©	Fluopyram	SPE Online-LC-MS/MS	0,010	30	0,01 à 0,1
©	3-Iodo-2-propynylbutylcarbamate (IPBC)	SPE Online-LC-MS/MS	0,040	50 LQ-30	0,04 à 0,4
	Jasmolin I	SPE Online-LC-MS/MS	0,0012	45*	0,0012 à 0,012
	Methoxyfenoside	SPE Online-LC-MS/MS	0,020	25	0,02 à 0,2
	Proquinazid	SPE Online-LC-MS/MS	0,010	20	0,01 à 0,1
	Pyrethrine I	SPE Online-LC-MS/MS	0,022	50 LQ-40	0,022 à 0,22
	Pyrethrine II	SPE Online-LC-MS/MS	0,0136	40*	0,0136 à 0,136
	Spinosyne A	SPE Online-LC-MS/MS	0,010	60*	0,01 à 0,1
©	Spirodiclofen	SPE Online-LC-MS/MS	0,020	50 LQ-30	0,02 à 0,2
	Spirotetramat	SPE Online-LC-MS/MS	0,010	20	0,01 à 0,1

© Composé sous accréditation Cofrac (N° accréditation 1-2255, portée disponible sur www.cofrac.fr)

* : incertitudes calculées à partir des cartes de contrôle en matrice naturelle en raison de difficultés analytiques lors de la validation initiale de la méthode.

1.3.4 Assurance qualité

Les résultats pour huit molécules ont été produits sous couvert de l'accréditation (N° accréditation 1-2255, portée disponible sur www.cofrac.fr). Les composés non accrédités peuvent correspondre à un défaut de robustesse de la méthode, à des difficultés d'approvisionnement en étalons analytiques ou à des défauts de stabilité des molécules.

Une étude de stabilité basée sur le Fascicule de Documentation FD T90 -240, a été réalisée sur les différentes molécules afin de caractériser les risques de dégradation des échantillons avant analyse. Le critère de stabilité retenu correspond à l'incertitude de mesure du composé. Ces derniers étant spécifiques à chaque molécule, ils sont présentés dans les paragraphes dédiés.

Durant la campagne nationale, le LHN a pu vérifier les performances de ses protocoles analytiques à travers la participation à un essai inter-laboratoires (EIL) français pour une molécule prioritaire (Methoxyfenoside) et une molécule facultative (Spirotetramat), les résultats étaient satisfaisants.

1.3.5 Déroulement des analyses

Les contrôles qualité notamment le bilan des rendements de dopage de la campagne nationale confirment la bonne robustesse des méthodes développées.

En raison de contraintes logistiques, l'ajout de thiosulfate de sodium dans les flacons de la filière analytique IC-MSMS a été mis en place quelques semaines après le début de la campagne c'est pourquoi quelques résultats pour l'ethephon sont manquants au début de la campagne (dégradation de la molécule en présence de chlore).

Des difficultés analytiques ont été observées pour le Bifenazate et Pyrethrine (mélange de Pyrethrine I et II, Cinerin I et II, Jasmolin I et II) et ont conduit à un non-rendu de résultats pour certains échantillons.

Les tests de stabilité en enceinte réfrigérée ont montré une stabilité de 30 jours suivants le prélèvement pour la majorité des molécules, sauf pour :

- Avermectine B1b, Spinosyne A et Spirotetramat : 8 jours,
- Ethephon : 4 jours
- Abamectine B1a et Iodopropynyl butylcarbamate : 3 jours
- Cinerin I : 2 jours

2 Résultats

Dans le cadre de cette étude, 313 eaux traitées ont été analysées pour les 21 molécules retenues. Ainsi 5554 résultats sont disponibles.

Le nombre de résultats disponibles s'avère inférieur au nombre de paramètres multiplié par le nombre d'échantillons en raison de difficultés analytiques d'instabilité des molécules, dans quelques échantillons, certains composés n'ont pas pu être mesurés et ont été rendus « non mesurés » (N.M.).

2.1 Résultats par molécule

Parmi les 21 molécules analysées, seul le Fluopyram a été quantifié sur un seul échantillon parmi les 313 échantillons d'eaux traitées analysés. Ce résultat positif correspond à un point d'intérêt avec une concentration proche de la limite de quantification : 11 ng/L pour une limite de quantification à 10 ng/L.

2.2 Mise en perspective avec des données disponibles

L'absence de résultats quantifiés pour la quasi-totalité des résultats des molécules hiérarchisées dans le cadre d'EAT3 conduit à mettre ces résultats en perspective des caractéristiques physico chimiques de ces molécules, de données acquises dans d'autres contextes et des données de vente.

Ces données et propriétés physico chimiques ont notamment été comparées avec les résultats pour les substances actives les plus fréquemment quantifiées lors de la précédente campagne nationale sur les pesticides et métabolites.

2.2.1 Caractéristiques des molécules

Les caractéristiques physico chimiques des molécules analysées sont présentées dans le Tableau 4.

Il convient de noter que les molécules analysées dans le cadre de cette campagne présentent généralement des constantes de partage octanol eau élevées ($\log K_{ow} > 3$) qui indiquent un caractère hydrophobe, à l'exception de l'éthéphon qui est un composé ionisable très hydrophile. Les constantes de partage carbone organique - eau ($\log K_{oc}$) qui traduisent la capacité d'adsorption des molécules sur la matière organique mettent également un potentiel de rétention sur la matière organique du sol. Par comparaison, les substances actives les plus quantifiées lors de la campagne nationale métabolites de pesticides 2023 présentaient des $\log K_{ow}$ plus faibles et donc une meilleure affinité avec l'eau.

Un grand nombre de composés analysés lors de cette campagne présentent une faible rémanence et des demi-vies assez courtes. Il s'agit en particulier des molécules suivantes qui présentent des demi vies dans l'eau inférieures à 7 jours : amétoctradine, bizafénate, clofentézine, éthéphon, fluazifop-butyl, proquinazide, spirodiclofen, spirotetramat. Par comparaison, les substances les plus quantifiées lors de la campagne nationale métabolites de pesticides 2023 présentaient des demi vies plus importantes, généralement de plusieurs semaines.

Quelques valeurs de photolyse montrent par exemple le proquinazide ($DT_{50} = 0,03$ j), le pyrèthrine I ($DT_{50} = 0,04$ j) et le bifénazate sont extrêmement sensibles à la lumière, avec une dégradation

quasi immédiate — en moins d'une heure — ce qui explique leur disparition rapide en conditions ensoleillées.

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des substances analysées

Contexte	Substance	XLogP3	Log Kow à 20 °C et pH 7	Solubilité dans l'eau (mg/L) à 20 °C et pH 7	Log Koc	Photolyse aqueuse (DT ₅₀ , en jours) à pH 7	Hydrolyse aqueuse (DT ₅₀ , en jours) à 20 °C et pH 7
EAT3	Abamectine ⁽¹⁾	-	4,4	1,21	3,2–4,3	-	-
	Ametoctradine	4,6	4,4	0,15	3,9	38,4	stable
	Bifenazate	4,2	3,4	2,06	3,2	0,85	0,51
	Bixafen	4,7	3,3	0,49	-	82	stable
	Clofentézine	3,2	4,1	0,0342	-	5,9	3,1
	Ethephon	-1,0	-1,9	1000000	2,8–3,9	40,4	2,5
	Etofenprox	7,0	6,9	0,0225	4,2	6,3	stable
	Fluazifop-butyl	4,5	4,5	0,93	3,5	6	78
	Fluopicolide	4,4	2,9	2,8	0,9–2,6	64	stable
	Fluopyram	4,5	3,3	16,0	-	21	stable
	3-Iodo-2-propynylbutylcarbamate	2,1	2,8	156	1,8–2,5	-	-
	Methoxyfenoside	4,6	3,7	3,3	2,6	stable	stable
	Proquinazid	3,7	5,5	0,93	-	0,03	stable
	Pyrethrine ⁽³⁾	5,4 (I) 4,4 (II)	5,9 (I) 4,3 (II)	0,2 (I) 9,0 (II)	4,0	0,04 (I)	-
	Spinosad ⁽⁴⁾	4,9 (A) 4,8 (D)	3,9 (A) 4,0 (D)	16,8 (A) 1,01 (D)	3,5	-	-
	Spirodiclofen	5,9	5,1	0,05	-	123	52,1
	Spirotetramat	3,2	2,5	29,9	4,5	26,2	8,6
METAPEST	Atrazine	2,6	2,7	35	2,5	2,6	86
	Bentazone	2,8	-0,5	7112	2,0	4	stable
	Metazachlore	2,7	2,5	450	1,7	stable	stable
	Metolachlore	3,13	3,4	530	2,0	stable	stable
	Terbuthylazine	3,1	3,4	6,6	2,1	stable	stable

⁽¹⁾Abamectine (Abamectine B1a + Avermectine B1b)

⁽²⁾Pyrethrine (mélange Pyrethrine I, Cinerin I, Jasmolin I, Pyrethrine II, Cinerin II ; Jasmolin II)

⁽³⁾Spinosad (Spinosyne A + Spinosyne D)

2.2.2 Données de vente

Les données de vente ont été exploitées à partir de la Base Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques par département (BNVD) (Tableau 5)

Pour les molécules à usage uniquement biocide, aucune donnée de vente n'est disponible (molécules identifiées en bleu dans le Tableau 5). De même pour les molécules à usage biocides et pesticides, seules les données à usage pesticides sont compilées.

Certaines substances actives bien que vendues à plus de 100 tonnes par an au niveau national ne sont jamais quantifiées, il s'agit en particulier de l'éthephon et du fluopyram. Les substances actives les plus quantifiées dans la campagne nationale métabolites de pesticides 2023 présentaient des ventes supérieures à 100 tonnes par an.

Ces travaux de hiérarchisation des molécules ont été réalisés dans la cadre d'une expertise collective avec des données BNVD disponibles jusqu'à 2017. Depuis cette date, certaines molécules présentent une baisse significative ou un arrêt des ventes, il s'agit en particulier du methoxyfenoside, du spirodiclofen et du bifénazate. La baisse des ventes associée à la faible rémanence de certaines molécules dans le milieu naturel contribue à expliquer l'absence de quantification.

Tableau 5 : Données de vente des substances d'intérêt en Tonnes

Contexte	Substance	Quantité de substance vendue en Tonnes par année (BNVD)										Quantité totale vendue en Tonnes entre 2014 et 2023
		2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	
EAT3	Abamectine ⁽¹⁾	0,7	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,7	7,4
	Ametoctradine	60	65	104	96	141	79	121	118	113	72	969
	Bifenazate	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,3	0,3	0,3	0,5	0,1	3,3
	Bixafen	87	93	92	78	96	66	70	65	66	53	766
	Ethephon	318	340	374	322	383	210	216	190	221	229	2 803
	Etofenprox	0,4	0,7	1,4	4,8	9,3	12	21	36	51	49	185,6
	Fluazifop-p-butyl ⁽²⁾	13	12	16	16	15	13	15	15	22	14	151
	Fluopicolide	35	31	39	41	65	46	60	62	62	48	489
	Fluopyram	9,9	54	62	107	185	118	142	138	150	127	1 092,9
	IPBC ⁽³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Methoxyfenoside	1,3	1,0	1,2	1,1	1,8	1,5	0,03	-	-	-	7,93
	Proquinazid	6,7	5,2	5,9	5,6	5,5	3,3	3,3	2,8	2,9	3,0	44,2
	Pyrethrine ⁽⁴⁾	1,1	1,5	1,6	1,8	1,8	1,9	2,1	2,6	2,7	2,5	19,6
	Spinosad ⁽⁵⁾	8,5	9,7	10,7	11,6	13,3	13,1	14,4	13,1	14,8	14,0	123,2

	Spirodiclofen	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,3	0,09	-	-	2,99
	Spirotetramat	4,9	6,4	5,5	6,6	8,9	14,8	19,8	14,1	17,8	29,1	127,9
METAPEST	Atrazine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Bentazone	211	203	201	221	217	160	203	181	183	161	1 941
	Metazachlore	705	707	641	665	515	366	339	416	462	449	5265
	Metolachlore	2044	2027	1881	1883	2410	1490	1950	2037	1799	2817	20338
	Terbutylazine	-	-	0,01	1,2	115	125	178	166	162	131	878,21

⁽¹⁾Abamectine (Abamectine B1a + Avermectine B1b)

⁽²⁾Seule la substance fluazifop-p-butyl apparait dans les données de ventes

⁽³⁾IPBC (Iodopropynyl butylcarbamate)

⁽⁴⁾Pyrethrine (mélange Pyrethrine I, Cinerin I, Jasmolin I, Pyrethrine II, Cinerin II, Jasmolin II)

⁽⁵⁾Spinosad (Spinosyne A + Spinosyne D)

Substance Biocide

2.2.3 Autres données de surveillance

Les résultats obtenus ont été confrontés aux données de surveillance disponibles dans le domaine de l'eau.

Pour l'ensemble des molécules, plusieurs milliers de résultats sont disponibles pour au moins une des matrices (eaux de consommation, eaux souterraines, eaux de surface).

Le bilan présenté en Tableau 6, met en évidence de très faibles fréquences de quantification de ces molécules, généralement inférieures à 0,1 %.

Seul le fluopyram, quantifié une fois lors de cette campagne, et dans une moindre mesure le fluopicolide se démarquent des autres molécules et présente des fréquences de quantification supérieures à 1 % en particulier dans les eaux superficielles

Tableau 6 : Données de surveillance des Pesticides EAT3

	Sise-Eaux [2015-2024]			ADES [2015-2024]			NAIADES [2015-2024]		
Substance	Nombre de mesures	% > LQ	Fréquence (%) > 0,1 µg/L	Nombre de mesures	% > LQ	Fréquence (%) > 0,1 µg/L	Nombre de mesures	% > LQ	Fréquence (%) > 0,1 µg/L
Abamectine	11476	0,009	0,009	20275	-	-	42457	0,005	-
Ametoctradine	9480	-	-	32291	0,006	0,006	76738	0,036	0,012
Bifenazate	1140	-	-	15899	-	-	33789	0,006	0,006
Bixafen	34259	0,064	-	95366	0,05	0,002	162077	0,604	0,023
Clofentézine	6065	-	-	65681	0,0015	0,0015	124383	0,0016	-
Ethephon	16393	0,073	0,031	60647	0,03	0,01	97752	0,182	0,077
Etofenprox	8242	-	-	26319	0,004	-	31957	0,094	-
Fluazifop-p-butyl	13080	-	-	-	-	-	41652	0.08	-
Fluopicolide	23610	0,093	-	58297	0,3	-	70831	4,176	0,559
Fluopyram	15500	0,355	0,065	48212	0,65	0,046	69062	7,050	1,003
IPBC	18557	0,7	-	60243	0,03	0,002	92907	0,022	0,002
Methoxyfenoside	6551	-	-	17598	-	-	44821	0,002	0,002
Proquinazid	13464	-	-	77428	0,001	0,001	147346	0,012	0,001
Pyrethrine	9146	-	-	35663	0,21	0,025	57499	0,026	0,016
Spinosad	21344	-	-	41254	-	-	42050	0,026	0,002
Spirodiclofen	1343	-	-	3652	-	-	6857	-	-
Spirotetramat	12637	-	-	44683	-	-	74938	0,012	-

(1) <https://www.sandre.eaufrance.fr/jeu-de-donnees/parametres-sise-eau>

(2) <https://ades.eaufrance.fr/Recherche/Index/QualitometreAvance>

(3) <https://naiades.eaufrance.fr/acces-donnees#/physicochimie>

2.2.4 Métabolites d'intérêt

En l'absence de quantification pour les substances actives, la question de la recherche de métabolites de pesticides se pose. Pour chacune des substances actives analysées, le Tableau 7 présente le nombre de métabolites recensés dans les dossiers d'homologation de l'EFSA et liste les métabolites d'intérêt présentant un risque de présence > 0,1 µg/L selon les scénarii FOCUS². Ainsi 11 métabolites sont identifiés d'intérêt sont identifiés pour la liste de substances actives recherchées et pourraient faire l'objet de recherches ciblées lors des prochaines campagnes d'analyses. Parmi ces 11 métabolites, trois seulement sont identifiés dans la définition de résidus de pesticides dans les denrées alimentaires. Parmi ceux-ci le 2,6 dichlorobenzamide est surveillé régulièrement dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux et présente des fréquences de quantification relativement élevées.

Tableau 7 : Nombre de métabolites recensés dans les dossiers d'homologation de l'EFSA et liste les métabolites d'intérêt présentant un risque de présence > 0,1 µg/L selon les scénarii FOCUS

Substance active	Nombre de métabolites en milieu aqueux dans les dossiers d'homologation	Métabolites nécessitant une évaluation complémentaire en eaux souterraines avec une prédiction > 0,1 µg/L selon scénario focus	Synonyme	Résultat scénario FOCUS (µg/L)	Définition de résidus pour l'ERS (matrices alimentaires)
Abamectine	11	-	-	-	
Ametoctradine	7	7-amino-5-ethyl[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-6-carboxylic acid	M650F04 No.5211623	> 10	inclus dans ERS végétaux
		(7-amino-5-ethyl[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-6-yl)acetic acid	M650 F03 No.5178870	> 0,1	
Bifenazate	11	-	-	-	
Bixafen	7	-	-	-	
Ethephon	2	-	-	-	
Etofenprox	9	-	-	-	
Fluazifop-p-butyl	6	5-(trifluoromethyl)-2(1H)-pyridinone	Compound 10 Compound X	> 0,1	
Fluopicolide	16	2,6-dichlorobenzamide	AE C653711 M01	> 0,1	inclus dans ERS végétaux et animaux
		4-N-[3-chloro-5-trifluoromethyl-pyridin-2-yl-(hydroxyl)methyl]-2,6-dichlorobenzamide	AE-0608000 M03	> 0,1	

² FOCUS (2014) Assessing Potential for Movement of Active Substances and their Metabolites to Ground Water in the EU. Report of the FOCUS Ground Water Work Group, EC Document Reference Sanco/13144/2010 version 3, October 2014, 613 pp.

		3-methylsulfinyl-5-trifluoro-methylpyridine-2-carboxylic acid	AE 1344122 M05	> 0,1	
		6-hydroxy-3-sulfo-5-(trifluoromethyl)pyridine-2-carboxylic acid	M11	> 0,1	
		4-hydroxy-3-sulfo-5-(trifluoromethyl)pyridine-2-carboxylic acid	M12	> 0,1	
		3-chloro-4-hydroxy-5-(trifluoromethyl)pyridine-2-carboxylic acid 3-chloro-6-hydroxy-5-(trifluoromethyl)pyridine-2-carboxylic acid	M13	> 0,1	
		3-sulfo-5-trifluoromethylpyridine-2-carboxylic acid	AE 1344123 M10	> 0,1	
Fluopyram	10	-	-	-	
Methoxyfenoside	9	3-[[1-tert-butyl-2-(3-methoxy-2-methylbenzoyl)hydrazino]carbonyl]-5-methylbenzoic acid	RH-131154 M08	> 0,1	
Proquinazid	21	-	-	-	
Pyrethrine	10	-	-	-	
Spirotetramat	14	-	-	-	
Spinosad	14	-	-	-	

2.2.5 Impact des filières de traitement et réactivité au chlore.

Les analyses ayant été menées uniquement sur les eaux traitées (en sortie de station), il est nécessaire de considérer l'ensemble des processus susceptibles d'entraîner la disparition ou la transformation des contaminants au cours des filières de potabilisation. Diverses étapes, comme l'adsorption sur charbon actif, l'ozonation, la filtration membranaire ou encore les processus naturels de dégradation (photo-oxydation, hydrolyse, biodégradation) interviennent de manière différenciée selon la structure des molécules (Fujioka et al. 2020; Motúzová, Koutník, and Vráblová 2024; Plakas and Karabelas 2012). À l'exception de l'éthéphon, les substances analysées présentent une polarité modérée à faible et un caractère majoritairement hydrophobe. Ce profil physico-chimique est favorable à un abattement partiel ou significatif dans les filières de traitement poussé telles que celles mises en œuvre pour les eaux superficielles, notamment par adsorption sur charbon actif. Les composés hydrophobes, qui représentent la majorité des molécules étudiées, sont en effet bien captés par le charbon actif, tandis que les composés plus polaires, comme l'éthéphon (le seul de la liste avec un $\log K_{ow} < -1$), peuvent être éliminés par des procédés membranaires tels que la nanofiltration ou l'osmose inverse. Par ailleurs, les oxydants forts tels que l'ozone utilisé lors de traitements poussés en particulier pour les eaux superficielles ciblent efficacement les groupements fonctionnels activés (doubles liaisons, amines, sulfures), parfois avec une efficacité supérieure à celle du chlore libre (Von Gunten 2003).

Par ailleurs, les analyses n'ayant été réalisées que sur les eaux traitées, il est essentiel de considérer la réactivité potentielle de certaines substances au chlore résiduel présent dans les réseaux de distribution. En effet, ce chlore peut transformer ou dégrader certains composés avant leur détection, ce qui pourrait expliquer leur absence de quantification dans les échantillons analysés. Ce phénomène concerne en particulier les molécules présentant des groupements fonctionnels connus pour leur réactivité vis-à-vis de l'hypochlorite (HOCl). Ce dernier est un oxydant/chlorant puissant capable d'attaquer des sites nucléophiles ou insaturés : les amines (comme l'amino-triazole de l'amétoctradine) peuvent être rapidement N-chlorées (Deborde and von Gunten 2008; Von Gunten

2003) ; les liaisons doubles ou triples (comme celles des pyréthrinines, jasmonines, cinerines ou du groupe propargyl iodé de l'IPBC) subissent des additions électrophiles Cl^+/OH^- sur les insaturations (Richardson et al. 2007) ; les esters (fluazifop-butyl, spirotétramate) sont sujets à hydrolyse ou oxydation accélérée en présence de chlore. Les éthers benzyliques (étofenprox) et les liaisons hydrazine ou azo (biphénazate, clofentézine) sont également fragiles, et peuvent être rompues par oxydation.

Ainsi, l'étape de chloration dans le traitement de l'eau potable peut contribuer de manière significative à la dissipation de ces composés, surtout s'ils sont exposés à des temps de contact importants. De même, les pyréthrinines ou les avermectines comme l'abamectine, déjà sensibles à la photolyse naturelle, présentent de multiples doubles liaisons activées qui les rendent hautement vulnérables à l'oxydation chlorée. À l'inverse, certaines molécules telles que le bixafen, étofenprox, fluopicolide, fluopyram ou encore le proquinazide sont beaucoup plus stables. Elles ne présentent pas de fonction très réactive (absence d'amines, de doubles liaisons activées ou d'esters hydrolysables), et elles sont résistantes à l'hydrolyse, à la photolyse et à l'oxydation par les désinfectants chlorés.

3 Conclusions

Ces travaux, réalisés dans le cadre de l'Etude de l'alimentation totale 3 (EAT3), avaient pour objectif de compléter les données d'exposition hydrique pour certains pesticides peu surveillés dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux à partir d'une liste de molécules hiérarchisée dans le cadre de travaux du CES ERCA. Pour bénéficier d'une couverture représentative, il a été décidé d'utiliser la logistique de campagne nationale déployée pour d'autres composés (instruction DGS/EA4/2023/52 du 31/08/2023). Ainsi, en collaboration avec les Agences Régionales de Santé (ARS) et la Direction Générale de la Santé (DGS), environ 300 échantillons d'eau traitée ont été analysés. La sélection des sites prenait en compte, pour chaque département, la plus grosse installation, un site aléatoire et à minima 1 site d'intérêt susceptible de présenter une vulnérabilité aux pesticides afin de couvrir environ 20% de la population consommatrice d'EDCH.

Pour assurer la fiabilité des résultats, le LHN a développé des méthodes d'analyses pour 21 composés en appliquant des référentiels de validation tels que la norme NF T 90-210 et en produisant les résultats de certaines molécules sous couvert de l'accréditation COFRAC avec un effort particulier sur les molécules prioritaires. Afin d'obtenir les meilleures performances analytiques, une méthode par extraction sur phase solide en ligne associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (SPE-LC-MS/MS) pour 20 pesticides, et une méthode par injection directe associée à la chromatographie ionique couplée à la spectrométrie de masse en tandem (ID-IC-MS/MS) pour une molécule (éthéphon). Certaines molécules ou formes isomériques, facultatives sur la liste établie, ont été à l'origine de difficultés analytiques et n'ont pas pu être incluses à cette campagne.

Un seul résultat s'est révélé supérieur à la limite de quantification pour le fluopyram à une valeur proche de la limite de quantification sur un site d'intérêt.

Les très faibles fréquences de quantification relevées apparaissent cohérentes avec :

- Pour certaines molécules, de faibles tonnages selon la base BNVD, et des ventes décroissantes
- Les propriétés physico chimiques des molécules qui mettent en évidence des polarités généralement modérées propices à l'adsorption et l'élimination par des filières de potabilisation. Pour certaines molécules des demi-vies très courtes en phase aqueuse ou la réactivité de certaines fonctions chimiques au chlore constituent également des explications plausibles.

Les résultats obtenus apparaissent également cohérents avec ceux d'autres réseaux de surveillance environnementales qui mettent en évidence de très faibles fréquences de quantification de ces molécules.

Quelques métabolites d'intérêt sont identifiés avec un risque de présence supérieur à 0,1 µg/L selon les dossiers d'homologation de l'EFSA et pourraient faire l'objet d'un suivi lors de prochaines campagnes.

Ces résultats vont être intégrés aux travaux en cours d'EAT3 et contribuer à compléter les données d'exposition pour cette famille de composés.

Date de validation du rapport : 18 décembre 2025

4 Bibliographie

4.1 Publications

- Anses. (2011a). Rapport sur la campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine. Maisons-Alfort: Anses, 120 p. <https://www.anses.fr/sites/default/files/LABO-Ra-Perfluorates.pdf>
- Anses. (2011b). Rapport sur la campagne nationale d'occurrence des résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine -Ressources en eaux brutes et eaux traitées. Maisons-Alfort: Anses, 36 p. <https://www.anses.fr/system/files/LABO-Ra-EtudeMedicamentsEaux.pdf>
- Anses. (2013). Rapport sur la campagne nationale d'occurrence de polluants émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine : Perchlorates et Nitrosamines. Maisons-Alfort: Anses, 56 p. <https://www.anses.fr/system/files/LABO-Ra-PolluantsEmergents-T01Ra.pdf>
- Anses. (2018). Rapport de l'Anses relatif à une Campagne nationale de mesures de l'occurrence de polluants émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine (haloacétonitriles, trihalométhanes iodés, halocétone, chloropicrine, alkylphénols, bisphénols). Maisons-Alfort: Anses, 72 p. <https://www.anses.fr/system/files/LABORATOIRE2011SA0357Ra.pdf>
- Anses. (2019). Rapport de l'Anses relatif à des campagnes nationales de mesures de l'occurrence de chrome hexavalent et chrome total dans les eaux destinées à la consommation humaine. Maisons-Alfort: Anses, 41 p. <https://www.anses.fr/system/files/LABORATOIRE2013SA0246Ra.pdf>
- Anses. (2020). Rapport révisé de l'Anses relatif à la Campagne nationale de mesures de l'occurrence de composés émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine : acides haloacétiques – chlorates – phtalates - Rouxiella chamberiensis, campagne 2016-2017. Maisons-Alfort: Anses, 52 p. <https://www.anses.fr/system/files/LABORATOIRE2016SA0301Ra.pdf>
- Anses. (2023). Rapport de l'Anses relatif à la campagne nationale de mesure de l'occurrence de composés émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine - Pesticides et métabolites de pesticides - Résidus d'explosifs - 1,4-dioxane - Campagne 2020-2022. Maisons-Alfort: Anses, 85 p. <https://www.anses.fr/system/files/LABORATOIRE2022AST0255Ra.pdf>
- Anses. (2024). Étude de l'alimentation totale française 3 (EAT3) : Rapport méthode. Maisons-Alfort: Anses, 94 p. <https://www.anses.fr/system/files/ERCA2019-SA-0010-RA.pdf>
- Anses. (2025). Rapport sur la campagne nationale de mesure de l'occurrence de composés émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine - PFAS et US-PFAS Maisons-Alfort: Anses, 60 p. <https://www.anses.fr/system/files/LABORATOIRE2024-AST-0045.pdf>
- Deborde, M., and U. von Gunten. 2008. "Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review." *Water Research* 42 (1): 13-51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>
- Fujioka, T., H. Kodamatani, W. Yujue, et al. 2020. "Assessing the passage of small pesticides through reverse osmosis membranes." *Journal of Membrane Science* 595: 117577. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117577>
- Motúzová, T., I. Koutník, and M. Vráblová. 2024. "Removal of Pesticides from Water by Adsorption on Activated Carbon Prepared from Invasive Plants." *Water, Air, & Soil Pollution* 235 (12): 782. <https://doi.org/10.1007/s11270-024-07582-8>
- Plakas, K. V., and A. J. Karabelas. 2012. "Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — A review." *Desalination* 287: 255-265. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.003>

- Richardson, S. D., M. J. Plewa, E. D. Wagner, et al. 2007. "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research." *Mutation Research/Reviews in Mutation Research* 636 (1): 178-242. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>
- Von Gunten, U. 2003. "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation." *Water Research* 37 (7): 1443-1467. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8)

4.2 Normes

AFNOR. 2018. NF T90-210. *Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire*. AFNOR (indice de classement T 90-210).

AFNOR. 2022. FD T90-240 *Qualité de l'eau - Caractérisation des méthodes d'analyses - Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau*. AFNOR (indice de classement T 90-240).

4.3 Législation et réglementation

Instruction n° DGS/EA4/2023/52 du 31 août 2023 relative à la campagne nationale exploratoire de mesures de paramètres émergents (alkyls per- et polyfluorés (PFAS), pesticides, empreinte chimique) dans les eaux brutes et les eaux fournies par un réseau de distribution public. Bulletin officiel Santé - Protection sociale – Solidarité, n° 2023/18, du 29 septembre 2023 <https://sante.gouv.fr/fichiers/bo/2023/2023.18.sante.pdf>

ANNEXES

Annexe 1 : Saisine - Instruction N°DGS/EA4/2023/52 du 31 août 2023*Bulletin officiel Santé - Protection sociale - Solidarité n° 2023/18 du 29 septembre 2023**Page 18*

INSTRUCTION N° DGS/EA4/2023/52 du 31 août 2023 relative à la campagne nationale exploratoire de mesures de paramètres émergents (alkyls per- et polyfluorés (PFAS), pesticides, empreinte chimique) dans les eaux brutes et les eaux fournies par un réseau de distribution public

Le ministre de la santé et de la prévention

à

Mesdames et Messieurs les directeurs généraux
des agences régionales de santé (ARS)

Copie à :

Mesdames et Messieurs les préfets de région

Référence	NOR : SPRP2309510J (numéro interne : 2023/52)
Date de signature	31/08/2023
Emetteurs	Ministère de la santé et de la prévention Direction générale de la santé
Objet	Campagne nationale de mesures de paramètres émergents (alkyls per- et polyfluorés (PFAS), pesticides, empreinte chimique) dans les eaux brutes et les eaux fournies par un réseau de distribution public.
Commande	Rôle des ARS dans le cadre de la campagne nationale.
Actions à réaliser	- Sélection de certains points d'intérêt ; - Réalisation des prélèvements d'échantillons d'eau par l'ARS ou le laboratoire agréé pour le contrôle sanitaire des eaux (selon les pratiques habituelles) ; - Information des personnes responsables de la production ou de la distribution d'eau ; - Import des données dans le système d'information ; - Adaptation du programme de contrôle sanitaire si besoin.
Echéance	30 novembre 2023
Contact utile	Sous-direction de la prévention des risques liés à l'environnement et à l'alimentation Bureau de la qualité des eaux Nathalie FRANQUES Tél. : 01 40 56 69 18 Mél. : nathalie.franques@sante.gouv.fr

Nombre de pages et annexes	6 pages + 3 annexes (6 pages) Annexe 1 – Liste prévisionnelle des paramètres analysés Annexe 2 – Informations techniques sur les campagnes nationales Annexe 3 – Modèle de courrier d'information des personnes responsables de la production ou de la distribution d'eau
Résumé	La présente instruction a pour principaux objectifs de : - présenter les modalités de mise en œuvre de la campagne d'analyses réalisée par le Laboratoire d'hydrologie de Nancy (LHN) de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses), en 2023 et 2024, concernant la recherche dans les eaux brutes et les eaux fournies par un réseau de distribution public d'alkyls per- et polyfluorés (PFAS), de pesticides et d'empreinte chimique non ciblée par chromatographie en phase liquide couplée à de la spectrométrie de masse haute résolution (LC HRMS), pour une recherche <i>a posteriori</i> de composés d'intérêt tels que des résidus de médicaments ; - préciser le rôle des ARS dans le cadre de cette campagne.
Mention Outre-mer	Ces dispositions s'appliquent aux Outre-mer, à l'exception de la Polynésie française, de la Nouvelle-Calédonie, de Wallis et Futuna, de Saint-Barthélemy, de Saint-Martin, de Saint-Pierre-et-Miquelon, des Terres australes et antarctiques françaises et de Clipperton.
Mots-clés	Eau destinée à la consommation humaine, qualité de l'eau, analyse, polluants.
Classement thématique	Santé environnementale
Textes de référence	- Directive 2020/2184 du 16 décembre 2020 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine ; - Code de la santé publique (CSP), notamment ses articles L. 1321-1 à L. 1321-10, L. 1322-1 à L. 1322-14, R. 1321-1 à R. 1321-63, R. 1321-69 à R. 1321-97 et R. 1322-1 à R. 1322-44-23.
Circulaire / instruction abrogée	NOTE D'INFORMATION N° DGS/EA4 du 10 janvier 2020 relative à la campagne nationale de mesures de paramètres émergents (pesticides, métabolites de pesticides, résidus d'explosifs, 1,4 dioxane) dans les eaux brutes et les eaux fournies par un réseau de distribution public.
Circulaire / instruction modifiée	Néant
Rediffusion locale	Néant
Validée par le CNP le 31 août 2023 - Visa CNP 2023-73	
Document opposable	Oui
Déposée sur le site Légifrance	Non
Publiée au BO	Oui
Date d'application	Immédiate

Dans le cadre du programme de travail de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) sur les polluants dans les eaux, la Direction générale de la santé (DGS) a confié au Laboratoire d'hydrologie de Nancy (LHN), l'organisation d'une nouvelle campagne nationale de mesures de paramètres émergents pour la période 2023-2024, afin de recueillir des données de contamination des ressources en eaux et des eaux traitées, de disposer de données d'occurrence robustes pour l'évaluation de l'exposition de l'humain à ces composés via les EDCH, voire de faire évoluer la programmation des contrôles sanitaires.

Des échantillons d'eaux brutes et d'eaux fournies par un réseau de distribution public seront analysés. Afin de limiter la charge de travail, le nombre de prélèvements et les frais associés, plusieurs familles de composés seront analysées lors de la même campagne d'échantillonnage. Les molécules retenues sont listées en annexe 1 : il s'agit en particulier des alkyls per- et polyfluorés (PFAS) et des pesticides. La campagne sera complétée par une campagne d'empreinte chimique non ciblée par chromatographie en phase liquide couplée à de la spectrométrie de masse haute résolution (LC HRMS), pour une recherche *a posteriori* de composés d'intérêt tels que des résidus de médicaments.

La présente instruction expose les principales modalités de mise en œuvre de cette campagne et précise le rôle des agences régionales de santé (ARS) dans ce cadre.

I. Organisation générale de la campagne d'échantillonnage

Le plan d'échantillonnage élaboré par le LHN est semblable à celui retenu pour les précédentes campagnes de mesures ayant concernées notamment les alkylphénols, certains composés alkylés poly et perfluorés, les phtalates, les nitrosamines, les pesticides et leurs métabolites, les résidus d'explosifs ou le 1,4 dioxane. Il s'appliquera à tous les départements français, y compris aux départements et aux régions d'Outre-mer. Les informations techniques sur ces campagnes sont précisées en annexe 2.

Environ 400 sites, voire davantage, seront échantillonnés selon les règles suivantes :

- Le captage fournissant le plus gros débit dans chaque département : ces captages seront sélectionnés par le LHN sur la base des informations enregistrées dans la base de données SISE-Eaux d'alimentation (système d'information en Santé-environnement sur les eaux) ;
- Un captage tiré au sort de manière aléatoire par le LHN dans chaque département à partir de la base de données SISE-Eaux d'alimentation ;
- Le cas échéant, un ou plusieurs captages d'intérêt sélectionnés dans chaque département par l'ARS avec l'appui du LHN si besoin. La sélection des points d'intérêt varie en fonction de la nature des polluants recherchés et des critères définis ci-après.

Les prélèvements seront effectués par les ARS ou le laboratoire agréé chargé du contrôle sanitaire des eaux et les analyses seront réalisées par le LHN (flacons fournis par le LHN).

Conformément à la politique qualité du LHN, les résultats d'analyses seront rendus sous accréditation COFRAC lorsque des paramètres, pour la matrice et la méthode d'analyse, sont inclus dans les portées d'accréditation du laboratoire (N° accréditation : 1-2255 : portée disponible www.cofrac.fr).

II. Validation des points de prélèvements et organisation pratique

II.1. Validation des points de prélèvements

Un fichier pré-rempli avec les installations retenues pour la campagne (captage fournissant le plus gros débit et captage tiré au sort de manière aléatoire par département) et quelques sites d'intérêt proposés est mis à disposition des ARS via le RESE (Rubriques : Eau destinée à la consommation humaine / Connaissance des risques sanitaires / Campagnes nationales de mesures de substances émergentes dans les eaux).

Les ARS sont invitées à compléter le document :

- En ajoutant, pour chaque département :
 - le(s) captage(s) d'intérêt le cas échéant vis-à-vis des composés alkylés poly et perfluorés (nom et code installation Sise Eaux d'alimentation) ;
 - le captage d'intérêt vis-à-vis des pesticides (nom et code installation Sise Eaux d'alimentation) ;
- En validant ou corrigeant, pour chaque captage (plus gros débit et aléatoire), la station de traitement correspondante (nom et code SISE-Eaux) ;
- En identifiant, pour chaque captage d'intérêt, la station de traitement correspondante (nom et code SISE-Eaux) ;
- En précisant l'organisme en charge des prélèvements (ARS ou laboratoire agréé pour le contrôle sanitaire des eaux) ainsi que l'adresse de livraison des colis.

Ces informations sont à renseigner au plus tard le 30 novembre 2023.

II.2. Planning de prélèvements

Le planning sera établi par le LHN puis diffusé sur le RESE sur la page dédiée à cette campagne (Rubriques : Eau destinée à la consommation humaine / Connaissance des risques sanitaires / Campagnes nationales de mesures de substances émergentes dans les eaux). Afin de faciliter le déroulement de la campagne, les organismes réalisant les prélèvements pourront s'inscrire sur un planning partagé en fonction de leurs disponibilités et pourront en cas de besoin adapter les créneaux pour répondre aux demandes ponctuelles des ARS.

Le LHN enverra les flacons nécessaires à chaque ARS ou au laboratoire agréé pour le contrôle sanitaire des eaux (si l'ARS lui a demandé de réaliser les prélèvements). Les modalités de prélèvement seront précisées dans une fiche et la collecte des flacons remplis sera organisée par le LHN. Les mesures de la température de l'eau, du chlore libre/total et du pH devront également être systématiquement effectuées sur le terrain.

Les prélèvements démarreront début 2024 pour une durée approximative de 10 mois.

III. Information des collectivités concernées

Une fois la(les) période(s) de prélèvement fixée(s) avec le LHN, les ARS sont invitées à informer la personne responsable de la production ou de la distribution d'eau. A cet effet, un modèle de courrier, à adapter localement, est proposé en annexe 3.

IV. Modalités de réalisation des analyses

Les analyses sont réalisées conformément aux dispositions du LHN. Certaines molécules font l'objet d'une accréditation par le COFRAC (N° accréditation 1-2255 portée disponible sur www.cofrac.fr).

Au moment de la rédaction de la présente instruction, les méthodes d'analyses sont en cours de développement. Les performances analytiques (limites de quantification et incertitudes de mesure) seront communiquées aux ARS avant le démarrage de la campagne.

En cas d'anomalie lors de la réception des échantillons ou lors du déroulement des analyses, le LHN prendra l'initiative de poursuivre ou non les analyses en fonction de l'exploitabilité des résultats. En cas de résultats non exploitables (délai d'analyses dépassé, interférences, etc.), les résultats sont susceptibles d'être rendus sous la forme N.M. (non mesuré). Le cas échéant, de nouveaux prélèvements pourront être proposés si l'absence de résultat est susceptible d'impacter la représentativité de cette campagne nationale (objectif d'un minimum de 95% de résultats disponibles par rapport au plan d'échantillonnage).

Après analyse, les échantillons sont conservés pour vérification éventuelle dans la limite de la stabilité de ces molécules, puis ils sont éliminés.

V. Analyses de confirmation

Au cours de cette campagne, le LHN proposera aux ARS de procéder à des analyses de confirmation, lorsque des difficultés analytiques ou des valeurs atypiques auront été relevées dans le cadre de la campagne exploratoire.

Les concentrations en eau traitée ci-dessous pourront, par exemple, conduire à solliciter des analyses de confirmation :

- Alkyls per- et polyfluorés (PFAS) :

Pour la somme des 20 PFAS visés par la nouvelle réglementation : concentration > 60 ng/L.

Pour les autres PFAS : seuls les échantillons avec les concentrations les plus élevées feront l'objet d'un recontrôle (critères à préciser en cours de campagne).

- Pesticides : concentration par molécule individuelle > 0,1 µg/L ou pour la somme > 0,5 µg/L.

VI. Diffusion et prise en compte des résultats

Il est prévu que :

- Un tableau de données soit élaboré et transmis à la DGS par l'Anses dans les 6 mois suivant la réception du dernier échantillon ;
- Plusieurs points d'étapes puissent être organisés tout au long de la campagne (au démarrage, en cours et à l'achèvement) avec la DGS et/ou les ARS ;
- Un rapport de synthèse (résultats agrégés et anonymisés) soit rédigé et publié sur le site de l'Anses ;
- Les résultats soient fournis aux ARS sous un format intégrable à la base de données du ministère chargé de la santé ;
- Les résultats soient également disponibles sous forme de rapport d'analyse avec une convention de preuve pour transmission informatique.

La question du statut réglementaire des analyses effectuées dans le cadre de la présente campagne, et des éventuelles suites à donner au niveau local à ces résultats, relève de la responsabilité des ARS, en lien avec la DGS. L'Anses est informée des situations où de telles suites sont susceptibles de conduire à une médiatisation qui interviendrait avant la finalisation ou la publication de son rapport.

Les ARS doivent tenir compte des résultats de la campagne nationale pour adapter au besoin la programmation du contrôle sanitaire, en application de l'article R. 1321-17 du CSP.

Enfin, le LHN tient à disposition la procédure relative au traitement des réclamations.

VII. Financement de ces campagnes de mesures

Sur la base de la convention entre l'Anses et la DGS, les frais d'envois et les frais d'analyses des échantillons d'eau seront pris en charge par le LHN. Seuls les frais de prélèvements, s'ils sont réalisés par le laboratoire agréé pour le contrôle sanitaire des eaux, doivent être pris en charge par les ARS.

Cette campagne exploratoire d'analyses sera réalisée par le LHN dans le respect de la politique qualité du LHN et conformément aux exigences de la norme NF EN ISO/CEI 17025.

* * *

Vous voudrez bien me faire part, sous le présent timbre, des éventuelles difficultés rencontrées par vos services dans la contribution à ces campagnes nationales.

Vu au titre du CNP par le secrétaire général
des ministères chargés des affaires sociales,

signé

Pierre PRIBILE

Pour le ministre et par délégation :
Le directeur général de la santé,

signé

Christian RABAUD

Annexe 2 : Méthode d'analyse de l'Éthéphon par ID-IC-MSMS

► Objet et domaine d'application

En raison des propriétés physico-chimiques de l'éthéphon, cette molécule est plus facilement analysable en chromatographie ionique couplée à la spectrométrie de masse en tandem (ID-IC-MS/MS).

Pour ce composé, un étalonnage interne a été effectué à l'aide d'un analogue marqué afin d'assurer une plus grande exactitude des résultats et de mieux corriger les effets matrices et dérives instrumentales (voir tableau 2).

Le domaine d'application de la méthode s'étend de la limite de quantification 0,025 µg/L à 0,05 µg/L.

► Matériels et méthode

Avertissement : Des appellations commerciales ou fournisseurs sont mentionnées dans ce paragraphe. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la méthode et ne signifient nullement que l'Anses recommande l'emploi exclusif de ces matériels et produits.

- Réactifs et solutions étalons

Les étalons analytiques utilisés se présentent en solutions individuelles à 100 µg/mL. Ils ont été achetés auprès de CIL Cluzeau (Sainte Foy la Grande, France). L'eau utilisée pour la préparation des solutions est de qualité ULC-MS, fournie par Biosolve Chimie (Dieuze, France). L'éluant utilisé est du KOH se présentant sous forme d'une cartouche fournie par Thermo (Courtaboeuf, France).

- Conditions opératoires

L'instrument analytique est composé d'une chromatographie ionique ICS 5000+ couplée à un spectromètre de masse de type triple quadripolaire modèle TSQ Altis (Thermo, Courtaboeuf, France).

Les conditions opératoires sont présentées dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous :

Tableau 1 : Résumé des conditions d'analyse en ID-IC-MSMS

ID-IC-MS/MS	Conditions Opératoires
Pré Colonne	AG 31 2 x 50 mm (Thermo)
Colonne analytique	AS 31 2 x 250 mm (Thermo)
Suppresseur	ADRS 600 2 mm
T° compartiment suppresseur	15°C
T° colonne	20°C
Volume d'injection	100 µL
	KOH + eau ultra pure

Gradient KOH	<table><tr><th>No</th><th>Time</th><th>Concentration [mM]</th><th>Curve</th></tr><tr><td>1</td><td>0.000</td><td colspan="2">Run</td></tr><tr><td>2</td><td>0.000</td><td>10.00</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td>15.000</td><td>30.00</td><td></td></tr><tr><td>4</td><td>20.000</td><td>90.00</td><td></td></tr><tr><td>5</td><td>30.500</td><td>95.00</td><td></td></tr><tr><td>6</td><td>45.000</td><td>95.00</td><td></td></tr><tr><td>7</td><td>45.100</td><td>10.00</td><td></td></tr><tr><td>8</td><td colspan="3">New Row</td></tr><tr><td>9</td><td>50.000</td><td colspan="2">Stop Run</td></tr></table>	No	Time	Concentration [mM]	Curve	1	0.000	Run		2	0.000	10.00		3	15.000	30.00		4	20.000	90.00		5	30.500	95.00		6	45.000	95.00		7	45.100	10.00		8	New Row			9	50.000	Stop Run	
No	Time	Concentration [mM]	Curve																																						
1	0.000	Run																																							
2	0.000	10.00																																							
3	15.000	30.00																																							
4	20.000	90.00																																							
5	30.500	95.00																																							
6	45.000	95.00																																							
7	45.100	10.00																																							
8	New Row																																								
9	50.000	Stop Run																																							
Débit	220 µL/min																																								
Courant de suppression	52 mA																																								
Paramètres d'ionisation	Ionisation : H-ESI en mode négatif Spray Voltage : Static Negative ion (V) : 3200 Sheath Gas (Arb) : 50 Aux Gas (Arb) : 10 Sweep Gas (Arb) : 1 Ion Transfer Tube Temp (°C) : 300 Vaporizer Temp (°C) : 275 Cycle Time (Morganti et al.): 0.8																																								

Tableau 2 : Résumé des paramètres MS en ID-IC-MSMS

Composé	El associé	Ion Précurseur (m/z)	Ions fils (m/z)	Tension de cône (V)	Energie collision (V)	TR (min)	Mode Ionisation
Ethéphon	² D ₄ Ethéphon	143	79 /107	31	19/7	12.5	Négatif
EI							
² D ₄ Ethéphon		147	111	31	8	12.5	Négatif

• Traitement des échantillons

Les échantillons ont été prélevés dans des flacons en polyéthylène (PE) de 250 mL à usage unique ; contenant du thiosulfate de sodium à 100 mg/L afin de neutraliser le résiduel de chlore.

Les tests de stabilité ont montré que les analyses peuvent être lancés dans les 4 jours suivant le prélèvement si les échantillons sont conservés au réfrigérateur.

► Contrôles qualité

Des blancs méthode (intégrant les flacons de prélèvement) ont été systématiquement réalisés dans chaque série analytique afin de vérifier l'absence de contamination au cours de la préparation des échantillons et de l'analyse.

De même, des dopages en matrices naturelles (ajout de la solution étalon du composé d'intérêt dans les échantillons) ont été effectués pour vérifier la robustesse de la méthode.

Dans chaque séquence analytique, des dopages d'échantillons ont été réalisés à la LQ et à un niveau de concentration supérieur.

En résumé, l'ensemble des contrôles qualité internes mis en œuvre au cours de cette campagne d'analyses (blancs, points de contrôle, dopages d'échantillons ...) représente environ 50% de l'ensemble des analyses réalisées.

Annexe 3 : Méthode d'analyse des Pesticides EAT3 par SPE-LC-MSMS

► Objet et domaine d'application

Pour tous les composés, exceptés l'abamectine B1a et l'ivermectine B1b (quantifiées en étalonnage externe), un étalonnage interne a été effectué à l'aide de molécules deutérées afin d'assurer une plus grande exactitude des résultats et de mieux corriger les effets matrices et dérives instrumentales. Au total 10 étalons internes ont été utilisés (voir tableau 2).

En cas de résultat positif pour les composés abamectine B1a et ivermectine B1b, une correction par le rendement de dopage de l'échantillon est réalisée.

Le domaine d'application de la méthode s'étend de la limite de quantification (0.01 µg/L à 0.1 µg/L selon les molécules) à 0.1- 1 µg/L à l'exception du mélange Pyrethrine dont le domaine s'étend de 0,0012 - 0,012 µg/L.

► Matériels et méthode

Avertissement : Des appellations commerciales ou fournisseurs sont mentionnées dans ce paragraphe. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la méthode et ne signifient nullement que l'Anses recommande l'emploi exclusif de ces matériels et produits.

Le méthanol, l'acétonitrile, l'eau et l'acide formique utilisés pour la préparation des solutions et pour l'analyse sont de qualité ULC-MS, et sont fournis par Biosolve Chimie (Dieuze, France).

Les étalons analytiques utilisés se présentent en solutions individuelles à 100 µg/mL dans l'acétonitrile ou en poudre. Ils proviennent des fabricants HPC Sdt GmbH (Jesewitz, Allemagne), Neochema (Bodenheim, Allemagne) ou encore AccuStandard (New Haven, Etats-Unis) achetés chez Techlab (Saint Julien-les-Metz, France). Certains étalons proviennent du fabricant Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Allemagne), acheté chez LGC Standards (Molsheim, France). Le mélange Pyrethrine quant à lui est fabriqué et fourni par Restek (Lisses, France).

• Conditions opératoires

L'instrument d'analyse est composé d'un chromatographe en phase liquide (UFLC- XR, Shimadzu, Columbia, MD, USA) constitué de trois pompes LC-20AD (A, B, et C) et d'un échantillonneur automatique PAL CTC (Eksigent, Dublin, CA, USA) couplé à un quadripôle avec un piège à ions QTRAP 5500 (Sciex, Framingham, MA, USA).

Les conditions opératoires de la méthode sont présentées dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous :

Tableau 1 : Résumé des conditions d'analyse en SPE-LC-MSMS

SPE-LC-MS/MS	Conditions Opératoires
Pré-Colonne	XSelect HSS T3, 5 mm * 2.1 mm, 2.5 µm (Waters)
Colonne analytique	XSelect HSS T3, 150 x 2,1 mm, 2,5 µm (Waters)
Cartouche SPE	Oasis® HLB 25 µm, 2.1 * 20 mm
Température du four colonne	35°C
Température du passeur	10°C
Solvant de rinçage du passeur	Eau LCMSMS, puis mélange 25% eau LCMSMS, 25% MeOH LCMSMS, 25% AcN LCMSMS, 25% Isopropanol

Solvants de rinçage et reconditionnement de la colonne	Eau , Méthanol																																																							
Volume d'injection	1200 µL																																																							
Solvants	Eau LCMSMS + 2 mM Acétate ammonium (voie A) et AcN LCMSMS + 2mM Acétate ammonium (voie B) Solvant Pompe C (chargement/rinçage cartouche SPE) : Eau LCMSMS + 0.1% Acide Formique (v/v ?)																																																							
Gradient	<table><tr><th></th><th>Time</th><th>Module</th><th>Event</th><th>Parameter</th></tr><tr><td>1</td><td>5.00</td><td>Pumps</td><td>Pump B Conc.</td><td>100</td></tr><tr><td>2</td><td>5.90</td><td>Pumps</td><td>Pump C Flow</td><td>0.0</td></tr><tr><td>3</td><td>6.00</td><td>Pumps</td><td>Pump C Flow</td><td>0.7</td></tr><tr><td>4</td><td>8.00</td><td>Pumps</td><td>Pump B Conc.</td><td>100</td></tr><tr><td>5</td><td>8.50</td><td>Pumps</td><td>Pump B Conc.</td><td>70</td></tr><tr><td>6</td><td>10.00</td><td>Pumps</td><td>Pump C Flow</td><td>0.7</td></tr><tr><td>7</td><td>10.10</td><td>Pumps</td><td>Pump C Flow</td><td>0.0</td></tr><tr><td>8</td><td>13.00</td><td>Pumps</td><td>Pump B Conc.</td><td>70</td></tr><tr><td>9</td><td>13.10</td><td>Controller</td><td>Stop</td><td></td></tr><tr><td>10</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> Gradient Curve The graph, titled 'Gradient Curve', plots the percentage of solvent B (%B) on the y-axis (0 to 100) against time in minutes on the x-axis (0.0 to 13.1). The curve starts at approximately 70% B at 0 minutes, rises linearly to 100% B at 5.0 minutes, remains at 100% B until 8.0 minutes, then drops sharply to approximately 70% B at 8.5 minutes, and remains constant at 70% B until 13.1 minutes.		Time	Module	Event	Parameter	1	5.00	Pumps	Pump B Conc.	100	2	5.90	Pumps	Pump C Flow	0.0	3	6.00	Pumps	Pump C Flow	0.7	4	8.00	Pumps	Pump B Conc.	100	5	8.50	Pumps	Pump B Conc.	70	6	10.00	Pumps	Pump C Flow	0.7	7	10.10	Pumps	Pump C Flow	0.0	8	13.00	Pumps	Pump B Conc.	70	9	13.10	Controller	Stop		10				
	Time	Module	Event	Parameter																																																				
1	5.00	Pumps	Pump B Conc.	100																																																				
2	5.90	Pumps	Pump C Flow	0.0																																																				
3	6.00	Pumps	Pump C Flow	0.7																																																				
4	8.00	Pumps	Pump B Conc.	100																																																				
5	8.50	Pumps	Pump B Conc.	70																																																				
6	10.00	Pumps	Pump C Flow	0.7																																																				
7	10.10	Pumps	Pump C Flow	0.0																																																				
8	13.00	Pumps	Pump B Conc.	70																																																				
9	13.10	Controller	Stop																																																					
10																																																								
Débit	300 µL/min																																																							
Paramètres d'ionisation	<i>Ionisation par electospray ESI: ESI+</i> <i>Ion spray voltage+5500V</i> <i>Température de la source : 350°C</i>																																																							

Tableau 2 : Résumé des paramètres MS en SPE-LC-MSMS

Composé	El associé	Ion Précurseur (m/z)	ions fils (m/z)	DP (V)	CXP (V)	CE (eV)	TR (min)	Mode Ionisation
Ametoctradine	² D ₉ -Methoxyfenozone	276	176 /149	101	12/10	51/49	3.12	Positif
IPCB	² D ₉ -IPBC	282	165	81	8	21	2.44	
Bifenazate	² D ₅ -Bifenazate	301	198 /170	61	12/14	13/27	2.96	
Clofentézine	² D ₈ -Clofentézine	303	138 /102	41	10/12	21/51	3.92	
Cinerin I	² D ₆ -Pyrethrine I	317	149 /107	76/71	10/20	13/29	6.05	
Pyrethrine I	² D ₆ -Pyrethrine I	329	161 /133	86	8/14	13/21	5.68	
Jasmolin I	² D ₆ -Pyrethrine I	331	163 /107	106/	18/12	19/27	6.33	
Methoxyfenozone	² D ₉ -Methoxyfenozone	369	133 /149	26	10/14	35/75	4.07	
Pyrethrine II	² D ₆ -Pyrethrine I	373	161 /133	66	20/12	17/29	4.07	
Proquinazid	² D ₇ -Proquinazide	373	331 /289	56	10/10	20/32	6.33	
Spirotetramat	² D ₅ -Spirotetramat	374	216 /330	26	14/16	45/21	2.56	
Fluopicolide	² D ₅ -Fluopicolide	383	173 /145	71	14/22	29/69	2.95	
Fluazifop-butyl	² D ₉ -Methoxyfenozone	384	328 /282	111	18/14	29/23	4.77	
Etofenprox	² D ₅ -Etofenprox	394	177 /107	56	12/16	17/55	7.07	
Fluopyram	² D ₄ -Fluopyram	397	208 /173	66	12/16	17/55	2.91	
Spirodiclofen	² D ₉ -Methoxyfenozone	411	71 /313	66	8/18	33/15	6.51	
Bixafer	² D ₄ -Fluopyram	414	394 /266	91	28/28	21/37	3.12	
Avermectine B1b	Etalonnage externe	876	291 /553	21	22/28	33/21	5.7	
Abamectine B1a	Etalonnage externe	891	305 /568	11	24/26	35/19	6.56	
EI								
² D ₉ -IPBC		291	165	51	14	27	2.53	Positif
² D ₅ -Bifenazate		306	203	76	8	9	3.02	
² D ₈ -Clofentézine		311	142	61	10	25	3.02	
² D ₆ -Pyrethrine I		335	161	61	26	13	5.63	
² D ₉ -Methoxyfenozone		378	149	71	22	21	2.95	
² D ₅ -Spirotetramat		379	303	41	2	21	2.56	
² D ₇ -Proquinazide		380	216	61	18	73	6.13	
² D ₅ -Fluopicolide		386	176	91	16	29	2.93	
² D ₅ -Etofenprox		399	182	56	12	21	6.90	
² D ₄ -Fluopyram		402	149	26	8	71	2.82	

Transition de quantification; DP : "declustering potential" ; CE : "collision energy" ; CXP : "collision cell exit potential"

► Traitement des échantillons

Les échantillons ont été prélevés dans des flacons ambrés en verre de 40 mL contenant 100 mg/L de thiosulfate.

Les tests de stabilité en enceinte réfrigérée ont montré une stabilité de 30 jours suivants le prélèvement pour la majorité des molécules, sauf pour Avermectine B1b, Spinosyn A et Spirotétramate pour lesquelles le délai est de 8 jours, Avermectine B1a et IPCB pour lesquelles le délai est de 3 jours et Cinerin I pour laquelle le délai est de 2 jours. L'analyse est donc lancée le plus rapidement possible.

► **Contrôles qualité**

Des blancs méthode (intégrant les flacons de prélèvement) ont été systématiquement réalisés dans chaque série analytique afin de vérifier l'absence de contamination au cours de la préparation des échantillons et de l'analyse.

De même, des dopages en matrices naturelles (ajout de la solution étalon du composé d'intérêt dans les échantillons) ont été effectués pour vérifier la robustesse de la méthode.

Il convient de noter que le rendement de dopage n'a jamais été utilisé pour corriger le résultat mais a permis de vérifier la robustesse de la méthode.

En résumé, l'ensemble des contrôles qualité internes mis en œuvre au cours de cette campagne d'analyses (blancs, points de contrôle, dopages d'échantillons ...) représente environ 50% de l'ensemble des analyses réalisées.