LCSQA

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Note technique

Pesticides organiques polaires : Synthèse des tests d'efficacité de piégeage et de stabilité des échantillons

octobre 2026



Groupement d'intérêt scientifique

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
Liberté
Égalité
Fraternité

IMT Nord Europe
École Mines-Télécom
IMT-Université de Lille

INERIS
maîtriser le risque pour un développement durable

LABORATOIRE NATIONAL DE MÉTROLOGIE ET D'ESSAIS
LNE

«L'expertise au service de la qualité de l'air»

Travaux réalisés par
Ineris
dans le cadre du

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Pesticides organiques polaires : Synthèse des tests d'efficacité de piégeage et de stabilité des échantillons

Fabrice Marlière et Boulos Samia - Ineris

Vérification : Caroline Marchand – Ineris

Approbation : Ineris : Document approuvé le 30/10/2026 par MORIN ANNE

Liste des personnes ayant participé à l'étude
Nathalie Bocquet, Claudine Chatellier, Hervé Adrien, Ahmad El-Masri – Ineris

Table des matières

1 INTRODUCTION 9

2 EFFICACITÉ DE PIÉGEAGE 9

2.1 Avec analyse par injection directe 10

2.2 Avec analyse après dérivatisation 10

3 STABILITÉ DES ÉCHANTILLONS 11

3.1 Conservation au congélateur 11

3.2 Conservation au réfrigérateur 12

3.3 Conservation à température ambiante 12

3.4 Conservation à 30°C 13

4 STABILITÉ DES EXTRAITS 13

4.1 Stabilité des extraits dérivatisés 13

4.1.1 Conservation au réfrigérateur 13

4.1.2 Conservation au congélateur 13

4.2 Stabilité des extraits pour injection directe 14

4.2.1 Conservation au réfrigérateur 14

5 CONCLUSION 14

6 LISTE DES ANNEXES 17

Résumé

La mesure des pesticides dans l'air ambiant nécessite, en amont, de déterminer les efficacités de piégeage de ces substances ciblées, conformément à la norme AFNOR XP X43-058 (2007[1]).

Ce document présente une synthèse des résultats des différentes études menées par l'Ineris, financées dans le cadre de travaux réalisés pour le LCSQA ainsi que pour l'Anses. Ces études portent sur l'efficacité de piégeage de substances pesticides organiques polaires ainsi que la stabilité des échantillons et de leurs extraits, en fonction de leurs conditions de conservation.

Les substances polaires étudiées sont le glyphosate, le glufosinate d'ammonium, l'AMPA et le fosétyl-Al. Les tests d'efficacité de piégeage ont été effectués à l'aide de préleveurs Haut-Volume (30 $m^3.h^{-1}$) et Bas-Volume (1 $m^3.h^{-1}$), à des concentrations de 1, 10 et 100 $ng.m^{-3}$.

Les tests de stabilité ont été réalisés sur des filtres dopés, conservés à différentes températures (-18°C, +4°C, +20 °C et +30 °C), afin de représenter les diverses conditions de stockage possibles. La conservation des extraits a été effectuée à -18°C et +4°C.

Les résultats présentés dans ce document permettent d'orienter les choix de configuration de piégeage (type de préleveur et durée de prélèvement) selon les substances visées, ainsi que les conditions de conservation des échantillons et de leurs extraits, afin de garantir leur stabilité avant d'être analysés.

[1] Norme expérimentale en vigueur à l'époque des essais réalisés, et à présent remplacée par la norme NF X43-082 "Air ambiant – Dosage de substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant".

Abstract

Measuring pesticides in ambient air requires determining, beforehand, the trapping efficiencies of the targeted substances, in accordance with the AFNOR standard XP X43-058 (2007[2]).

This document summarizes the results of various studies conducted by Ineris, funded as part of work carried out for the LCSQA and for Anses. These studies focus on the trapping efficiency of polar organic pesticide substances, as well as on the stability of samples and their extracts under different storage conditions.

The polar substances investigated include glyphosate, glufosinate-ammonium, AMPA, and fosetyl-Al. Trapping efficiency tests were performed using both High-Volume (30 $m^3.h^{-1}$) and Low-Volume (1 $m^3.h^{-1}$) samplers, at concentrations of 1, 10, and 100 $ng.m^{-3}$.

Stability tests were carried out on spiked filters stored at various temperatures (−18 °C, +4 °C, +20 °C, and +30 °C) to represent possible storage conditions. Extracts were stored at −18 °C and +4 °C.

The results presented in this document provide guidance on selecting appropriate trapping configurations (sampler type and sampling duration) for the substances of interest and on determining optimal storage conditions for samples and their extracts, ensuring their stability prior to analysis.

[2] Experimental standard in force at the time the tests were conducted, and now superseded by NF X43-082, "Ambient air – Determination of crop protection substances (pesticides) in ambient air".

Remerciements et collaborations

Le LCSQA tient à remercier l'Anses pour sa collaboration et le financement des essais portant sur le fosétyl-Al. Il remercie également le laboratoire d'analyses Ianesco pour sa collaboration.

1 Introduction

La norme AFNOR XP X43-058 (2007[3]) demande, en amont de la recherche de pesticides dans l'air ambiant, la détermination des efficacités de piégeage des substances ciblées. Cette évaluation vise à orienter la conception d'une campagne de mesure, en apportant des éléments sur la pertinence de rechercher telle ou telle substance, ainsi qu'à informer sur la représentativité et la fiabilité des concentrations mesurées lors de l'exploitation des données.

Cette note synthétise les différents résultats de performances de piégeage obtenus pour quatre substances organiques polaires d'intérêt : le glufosinate d'ammonium, le glyphosate et son métabolite l'acide aminométhylphosphonique (AMPA), inscrits sur la liste des substances cibles de la campagne nationale exploratoire sur les pesticides (CNEP), ainsi que le fosétyl-Al, substance cible de la campagne PestiRiv (Santé Publique France/Anses).

Elle présente également une synthèse des résultats relatifs à la stabilité des échantillons et de leurs extraits en fonction de leurs conditions de conservation.

Ces résultats sont issus de différentes études menées dans le cadre du programme de travail du LCSQA (pour le glyphosate, l'AMPA et le glufosinate d'ammonium), ainsi que dans le cadre d'une convention avec l'Anses pour le fosétyl-Al[4].

2 Efficacité de piégeage

Les propriétés physico-chimiques du glyphosate, de l'AMPA, du glufosinate d'ammonium et du fosétyl-Al (volatilité, solubilité) entraînent une présence de ces substances dans l'air ambiant principalement sous forme particulaire. De ce fait, seuls des filtres (sans combinaison avec une mousse PUF ou de la résine) sont utilisés comme support de prélèvement lors des campagnes de mesure.

Ainsi, les tests d'efficacité de piégeage ont été réalisés par dopage de filtres à des concentrations de 1, 10 et 100 ng.m^{-3} pour chacune des substances étudiées, dans des conditions de prélèvement habituellement pratiquées.

Les essais ont été réalisés :

- Avec des préleveurs bas-volume (Thermo Scientific Partisol 2025i) pendant 7 jours à 1 m^3.h^{-1}, soit un volume de prélèvement de 168 m^3 ;
- Avec des préleveurs haut-volume (Digitel DA80), pendant 24h ou 48h à 30 m^3.h^{-1}, correspondant respectivement à des volumes de 720 m^3 et 1440 m^3.

Chaque essai a été réalisé en triplicat.

Pour le glyphosate, le glufosinate d'ammonium et l'AMPA, deux séries de filtres préalablement conditionnés par calcination à 500 °C pendant 4h ont été dopées, afin de permettre deux types d'analyse (avec ou sans dérivatisation). Pour le fosétyl-Al, une seule série de filtres, conditionnée selon le même protocole, a été utilisée.

---

[3] Norme expérimentale en vigueur à l'époque des essais réalisés, et à présent remplacée par la norme NF X43-082 "Air ambiant - Prélèvement actif et analyse des pesticides dans l'air ambiant".

[4] Convention Anses/Ineris N°2018-CS-18_PPV18 relatif à l'étude de faisabilité de la mesure dans l'air ambiant des substances jugées prioritaires dans le cadre de l'étude PestiRiv. Ce projet a été financé par l'Anses dans le cadre de la phytopharmacovigilance - https://www.anses.fr/fr/content/la-phytopharmacovigilance.

A l'issue de la période de balayage sous air ambiant (phase de prélèvement réalisée selon les conditions décrites ci-dessus), chaque filtre a été stocké individuellement dans un emballage en aluminium, placé dans un sachet plastique, puis conservé au congélateur afin de garantir sa stabilité jusqu'à l'extraction. Chaque série de filtres dopés a été extraite dans un délai maximal de deux semaines, à l'eau milliQ ou à l'eau acidifiée selon la procédure décrite dans les rapports mentionnés en bas de page [5,6,7], puis analysée par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse (LC-MS/MS) immédiatement après extraction :

- Après dérivatisation au FMOC-Cl ((9-fluorénylméthyl)-chloroformate), à l'exception du fosétyl-Al, permettant de diminuer la polarité des molécules, ce qui favorise leur rétention en chromatographie liquide en phase inverse ;
- Ou par injection directe (sans dérivatisation) pour l'ensemble des substances.

Les résultats obtenus selon ces deux méthodes d'analyse sont présentés ci-après.

Conformément à la norme NF XP X43-058, la méthode de prélèvement est considérée comme validée lorsque l'efficacité de piégeage se situe entre 60 et 120 %.

2.1 Avec analyse par injection directe

Les résultats des tests obtenus par analyse en injection directe des extraits sont présentés en annexe 1. Avec des efficacités de piégeage comprises entre 73 et 122 %, le prélèvement du glyphosate, du glufosinate d'ammonium et du fosétyl-Al sur préleveurs DA80 et Partisol est considéré comme validé pour l'ensemble des conditions testées.

Les résultats concernant l'AMPA sont plus nuancés :

- Avec des efficacités de piégeage comprises entre 68 et 90 %, le prélèvement sur DA80 est validé pour les différentes concentrations sur 24h à 30 $m^3.h^{-1}$;
- Avec des efficacités de piégeage d'environ 90 %, le prélèvement sur DA80 pendant 48 h à 10 $ng.m^{-3}$ est validé, mais l'efficacité de piégeage est insuffisante à 1 et 100 $ng.m^{-3}$;
- Sur Partisol, l'efficacité de piégeage est insuffisante à 1 et 10 $ng.m^{-3}$, mais respecte les critères de validation à 100 $ng.m^{-3}$.

2.2 Avec analyse après dérivatisation

Les résultats des tests obtenus après analyse des extraits dérivatisés au FMOC sont présentés en annexe 2. Ils sont légèrement inférieurs à ceux obtenus en injection directe, en raison de l'impact des rendements associés à l'étape de dérivatisation.

On constate que :

- Le prélèvement du glyphosate et du glufosinate d'ammonium pendant 24h à 30 $m^3.h^{-1}$ sur préleveur DA80 est validé pour l'ensemble des concentrations testées ;
- Le prélèvement du glyphosate et du glufosinate d'ammonium durant 48h à 30 $m^3.h^{-1}$ sur préleveur DA80, ainsi que pendant une semaine sur Partisol, est validé pour les concentrations de 10 et 100 $ng.m^{-3}$. Pour la concentration de 1 $ng.m^{-3}$, les efficacités de piégeage sont légèrement inférieures aux critères requis ;

[5] Rapport LCSQA de septembre 2019 : « Analyse du glyphosate, glufosinate et AMPA par LC-MS/MS ».
[6] Rapport LCSQA de septembre 2021 : « Tests d'une méthode d'analyse LC-MS/MS du glyphosate et ses métabolites sans dérivation et extension au fosétyl-Al ».
[7] Rapport Ineris d'octobre 2021 : « validation de l'analyse du fosétyl-Al lié à la culture viticole » (convention Anses).

- Le prélèvement de l'AMPA pendant 24h à 30 $m^3.h^{-1}$ sur préleveur DA80 est validé pour les concentrations de 10 et 100 $ng.m^{-3}$. Dans les mêmes conditions, l'efficacité de piégeage à 1 $ng.m^{-3}$ est inférieure aux critères requis ;
- Les autres configurations de prélèvement de l'AMPA (DA80 sur 48h et Partisol sur une semaine) conduisent à des efficacités de piégeage insuffisantes.

3 Stabilité des échantillons

L'étude de la stabilité des différentes substances dans les échantillons a été réalisée sur des filtres en Quartz (diamètre de 150 mm). Dans un premier temps, les filtres ont été calcinés, puis dopés avec des solutions à des concentrations représentatives de celles susceptibles d'être rencontrées dans l'air ambiant

Après dopages, les filtres ont été enveloppés dans de l'aluminium, placés dans une pochette en plastique puis conservés selon différentes conditions de stockage : réfrigérateur (~4°C), température ambiante (~20°C), congélateur (≤ -18°C) et étuve à 30°C. Les durées de conservation étudiées variaient de 24 h à 60 jours (70 jours pour le fosétyl-Al). A l'issue de chaque durée testée, les échantillons ont été analysés. Tous les essais ont été réalisés en triplicat.

Ces résultats étant issus de plusieurs études dont les objectifs pouvaient différer, les conditions expérimentales ne sont pas strictement identiques selon les substances (concentration de dopage, température et durées de conservation). Le détail spécifique à chaque substance est présenté dans les chapitres suivants.

L'objectif de cette synthèse est de rassembler et de valoriser l'ensemble des enseignements obtenus lors de ces études afin de les présenter dans un document unique.

Par convention, une substance est considérée comme stable dans l'échantillon, pour une condition de conservation donnée, lorsque la perte observée entre l'analyse à t_0 (juste après dopage) et l'analyse après la durée de conservation testée est inférieure à 15%.

3.1 Conservation au congélateur

Les résultats des tests de stabilité des échantillons conservés au congélateur (≤ -18°C) pour le glyphosate, le glufosinate d'ammonium, l'AMPA, et le fosétyl-Al sont présentés en annexe 3. Les analyses ont été réalisées par HPLC-Fluo après dérivatsation au FMOC pour le glufosinate d'ammonium, le glyphosate et son métabolite et par LC-MS/MS pour le fosétyl-Al.

Pour le glyphosate, le glufosinate d'ammonium et l'AMPA, les solutions de dopage utilisées correspondent à des concentrations équivalentes dans l'air ambiant d'environ 0,5 $ng.m^{-3}$ et 1 $ng.m^{-3}$ (prélèvement de 24h à 30 $m^3.h^{-1}$). Les analyses ont été réalisées à J0, J2, J7, J14, J21, et J28.

Pour le fosétyl-Al, la solution de dopage utilisée correspond à une concentration équivalente dans l'air ambiant d'environ 24 $ng.m^{-3}$ (prélèvement de 24h à 30 $m^3.h^{-1}$), soit 17 µg déposés sur le filtre. Pour cette substance, les analyses ont été réalisées à J0, J3, J17, J20, J34, J41, J48, J55, J62, et J70.

L'évolution des concentrations du glyphosate montre une stabilité sur 28 jours pour les dopages à 0,5 ng.m^{-3}, et une stabilité sur 7 jours pour les dopages à 1 ng.m^{-3} (perte de l'ordre de 10%), suivie à J28 d'une perte de l'ordre de 25%.

L'évolution des concentrations du glufosinate d'ammonium montre une diminution de l'ordre de 20 % sur 7 jours (après une stabilité sur 48h), qui se prolonge jusqu'à environ 55% au bout de 28 jours pour les dopages à 1 ng.m^{-3}. Les échantillons dopés à 0,5 ng.m^{-3} sont considérés comme stables sur 7 jours (perte de l'ordre de 10%), puis présentent une perte d'environ 35% à J28.

L'évolution des concentrations de l'AMPA montre une stabilité sur 28 jours pour les dopages à 0,5 ng.m^{-3}, et une stabilité sur 7 jours pour les dopages à 1 ng.m^{-3} (perte < 10%), suivie à J28 d'une perte d'environ 25%.

Concernant le fosétyl-Al, les résultats montrent une stabilité de la substance dans l'échantillon sur 70 jours, avec une perte de l'ordre de 5% à J55 et de l'ordre de 10% à J70.

3.2 Conservation au réfrigérateur

Les résultats des tests de stabilité des échantillons conservés à ~4°C pour le glyphosate, le glufosinate d'ammonium et l'AMPA sont présentés en annexe 4.

Les analyses ont été réalisées par LC-MS/MS après dérivatisation au FMOC, selon la méthode décrite dans le rapport LCSQA 2019 précité. La solution de dopage utilisée correspondait à une concentration équivalente dans l'air ambiant d'environ 14 ng.m^{-3} (prélèvement de 24h à 30 m^3.h^{-1}), soit 10 µg de chaque substance déposée sur le filtre. Les analyses ont été réalisées à J0, J15, J30 et J60.

Malgré une perte d'environ 15 % au cours des 15 premiers jours pour le glyphosate et le glufosinate d'ammonium, aucune perte supplémentaire significative n'a été observée jusqu'à 60 jours. En revanche, les résultats pour l'AMPA montrent que ce composé reste stable pendant toute la durée de stockage, soit 60 jours à ~4°C.

3.3 Conservation à température ambiante

Les résultats des tests de stabilité des échantillons conservés à ~20°C pour le glyphosate, le glufosinate d'ammonium et l'AMPA sont présentés en annexe 5.

Les analyses ont été réalisées par HPLC couplée à un détecteur de fluorescence après dérivatisation au FMOC. Les solutions de dopage utilisées correspondent à des concentrations équivalentes dans l'air ambiant d'environ 0,5 ng.m^{-3} et 1 ng.m^{-3} (prélèvement de 24h à 30 m^3.h^{-1}, soit 360 ng et 720 ng déposés sur les filtres). Les analyses ont été réalisées à J0, J1, J2, J3, J7 et J14.

L'évolution des concentrations du glyphosate montre une stabilité des échantillons dopés à 0,5 ng.m^{-3} et 1 ng.m^{-3} sur 14 jours, avec une perte de l'ordre de 10% à J14.

L'évolution des concentrations du glufosinate d'ammonium met en évidence une diminution d'environ 20 % sur 14 jours, qui s'amorce à partir de J3 pour les dopages à 1 ng.m^{-3} (perte d'environ 15%, également observée sur J7). Les échantillons dopés à 0,5 ng.m^{-3} présentent le même profil d'évolution avec une diminution inférieure à 15% à J3, puis une perte plus marquée à partir de J7 et de l'ordre de 25% sur 14 jours.

L'évolution des concentrations de l'AMPA montre une stabilité sur 14 jours des échantillons dopés à 0,5 ng.m^{-3} (aucune perte à J14) et 1 ng.m^{-3} (perte inférieure à 10% à J14).

3.4 Conservation à 30°C

Ces essais ont été effectués dans l'objectif de vérifier la possibilité de conserver le filtre dans le préleveur en période estivale, une fois la période de prélèvement terminée, et de procéder à sa collecte ultérieurement.

De ce fait, et compte-tenu des résultats précédemment observés sur la stabilité des échantillons dopés à 0,5 ng.m^{-3} et conservés à 20°C, ces essais n'ont été menés qu'à 1 ng.m^{-3} (prélèvement de 24h à 30 m^3.h^{-1}) et sur une durée de 7 jours, durée permettant la récupération des échantillons de la semaine n lors de la semaine n+1 dans le cadre des campagnes de mesures.

Les analyses ont été réalisées par HPLC-Fluo après dérivatisation au FMOC et elles n'ont pas porté sur le fosétyl-Al.

Les résultats obtenus sont présentés en annexe 6. Sur 7 jours, ils ne montrent aucune dégradation du glyphosate et du glufosinate d'ammonium, et une perte inférieure à 5% sur l'AMPA. Ces résultats permettent de valider la possibilité de conserver le filtre dans le préleveur jusqu'à 7 jours après la fin de la période de prélèvement, pour une température maximale de 30°C, au regard des concentrations observées pour ces substances dans l'air ambiant.

4 Stabilité des extraits

Comme pour la conservation des échantillons, les résultats présentés dans ce chapitre sont issus de différentes études dont les objectifs pouvaient varier. L'objectif de cette synthèse est de regrouper et de valoriser les différents enseignements obtenus au cours de ces études pour les rassembler dans un même document. Le détail des différentes conditions d'essais est présenté dans les chapitres ci-après.

4.1 Stabilité des extraits dérivatisés

4.1.1 Conservation au réfrigérateur

L'étude de la stabilité des extraits dérivatisés n'a concerné que le glyphosate et l'AMPA, le glufosinate-FMOC n'étant pas disponible à la date de l'étude. Les extraits dérivatisés ont été obtenus en dopant de l'eau ultrapure (milieu d'extraction) avec du glyphosate et de l'AMPA, de façon à obtenir une solution à 100 ng.mL^{-1} pour chacun des deux composés, puis en procédant à la dérivatisation, selon la méthode décrite dans le rapport LCSQA 2019 précité.

Les extraits dérivatisés ont été analysés par LC-MS/MS à J0, puis stockés au réfrigérateur à l'abri de la lumière (~ 4°C) et analysés à J3, J6, J16 et J35.

Les résultats, issus d'analyse en triplicat, sont présentés en annexe 7 et montrent que le glyphosate et l'AMPA dérivatisés au FMOC sont stables pendant 35 jours (perte inférieure à 10%).

4.1.2 Conservation au congélateur

Les extraits ont été obtenus par dopage de filtres quartz selon les conditions indiquées au chapitre 3.3. Ces filtres ont ensuite été extraits en vue d'une analyse par HPLC-Fluo. Les extraits ont été analysés à J0, puis stockés au congélateur à l'abri de la lumière (T≤-18°C) et analysés à J2, J3, J7, J14, J21 et J28. Les résultats, présentés en annexe 8, sont issus d'analyses menées en triplicat.

Les différentes figures montrent l'absence de perte de concentration significative (inférieure à 10%) pour le glyphosate, le glufosinate d'ammonium et l'AMPA sur une période de 28 jours pour les deux concentrations testées (0.5 et 1 ng.m^{-3}). A noter que, l'étude de la stabilité des extraits dans ces conditions n'a pas concerné le fosétyl-Al.

4.2 Stabilité des extraits pour injection directe

4.2.1 Conservation au réfrigérateur

L'étude de la stabilité de ces extraits a concerné les quatre substances. Les extraits ont été obtenus à partir de filtres quartz (diamètre de 150 mm) dopés de manière à simuler des concentrations équivalentes dans l'air ambiant de 1 et 100 ng.m^{-3}, pour deux configurations de prélèvement (7 jours à 1 m^3.h^{-1} et 24h à 30 m^3.h^{-1}). Ces filtres ont ensuite été extraits selon deux modalités :

- Eau ultrapure,
- Eau ultrapure acidifiée (pH 2),

En vue d'une analyse par injection directe par LC-MS/MS. Les extraits ont été analysés à J0 puis stockés au réfrigérateur à l'abri de la lumière (~ 4°C) et analysés à J3, J4, J7, J10, J11 et J14.

Les résultats sont présentés en annexe 9, résultant d'une analyse en triplicat. Les différentes figurent montrent que, pour le glyphosate, l'AMPA, le glufosinate d'ammonium et le fosétyl-Al :

- Les extraits aqueux sont considérés comme stables pendant 14 jours, avec une perte de l'ordre de 10% à 14 jours pour le glyphosate à 1 ng.m^{-3} (configuration 7 jours à 1 m^3.h^{-1}) et de moins de 10% pour toutes les autres configurations ;
- Les extraits obtenus avec de l'eau acidifiée sont considérés comme stables pendant 14 pour l'ensemble des configurations testées.

5 Conclusion

Ce document synthétise les résultats des tests menés par le LCSQA concernant l'efficacité de piégeage ainsi que la conservation des échantillons et des extraits de glyphosate, glufosinate d'ammonium, AMPA et fosétyl-Al. Les tests d'efficacité de piégeage ont été réalisés sur préleveurs DA80 et Partisol, aux concentrations de 1, 10 et 100 ng.m^{-3}.

Les tests de conservation ont été réalisés sur filtres dopés, stockés à différentes températures (-18°C, +4°C, +20 °C et +30 °C) afin d'être représentatifs des conditions de stockage possibles. La conservation des extraits a, quant à elle, été évaluée à -18°Cet +4°C.

Efficacité de piégeage

Le prélèvement du glyphosate, du glufosinate d'ammonium et du fosétyl-Al sur préleveurs DA80 et Partisol est validé pour l'ensemble des conditions testées.

Concernant l'AMPA :

- Le prélèvement sur DA80 (sur 24h à 30 m^3.h^{-1}) est validé pour les différentes concentrations ;
- Sur DA80 pendant 48 h, seule la concentration à 10 ng.m^{-3} respecte les critères de validation ; les efficacités de piégeage à 1 et 100 ng.m^{-3} sont insuffisantes ;
- Sur Partisol, l'efficacité de piégeage est insuffisante à 1 et 10 ng.m^{-3}, mais respecte les critères de validation à 100 ng.m^{-3}.

Ainsi, pour l'AMPA, la configuration de prélèvement recommandée est un prélèvement sur préleveur haut-volume (30 $m^3.h^{-1}$) pendant 24h. A noter que la stratégie nationale de suivi du niveau d'imprégnation de fond des pesticides dans l'air ambiant prévoit un prélèvement avec préleveur haut-volume sur 48h afin de privilégier la quantification du glyphosate, du glufosinate d'ammonium et du fosétyl -Al.

De manière générale, les meilleures performances analytiques sont obtenues avec la méthode en injection directe, qui présente des efficacités de piégeage plus élevées et plus régulières que la méthode avec dérivatisation.

Conservation des échantillons de glyphosate, d'AMPA, de glufosinate d'ammonium et de fosétyl-Al

- À -18°C : Stockage au congélateur et analyse HPLC-Fluo ou LC-MS/MS après dérivatisation au FMOC

Le glyphosate et l'AMPA sont stables sur 28 jours à 0,5 $ng.m^{-3}$, mais ne restent stables que jusqu'à 7 jours à 1 $ng.m^{-3}$ (pertes d'environ 25 % à J28). Le glufosinate d'ammonium montre une stabilité limitée : pertes d'environ 20 % dès J7 et jusqu'à 55 % à J28 à 1 $ng.m^{-3}$, et ~35 % à J28 à 0,5 $ng.m^{-3}$. Le fosétyl-Al est le plus stable, avec seulement ~5 % de perte à J55 et ~10 % à J70 à 24 $ng.m^{-3}$.

- À +4°C : Stockage au réfrigérateur et analyse LC-MS/MS après dérivatisation au FMOC

Malgré une perte initiale entre 10 à 15 % sur les 15 premiers jours, le glyphosate et le glufosinate d'ammonium restent stables jusqu'à 60 jours.
L'AMPA demeure stable pendant toute la période de 60 jours.

- À 20 °C : Stockage à la température ambiante et analyse HPLC-Fluo après dérivatisation au FMOC

Le glyphosate présente une bonne stabilité sur 14 jours, avec une perte modérée d'environ 10 % aux deux niveaux de dopage testés (0,5 et 1 $ng.m^{-3}$).
Le glufosinate d'ammonium est nettement moins stable : pour les échantillons dopés à 1 $ng.m^{-3}$, une diminution d'environ 15 % apparaît dès J3 et atteint environ 20 % à J14; pour ceux dopés à 0,5 $ng.m^{-3}$, la perte reste inférieure à 15 % à J3 mais s'accentue à partir de J7 pour atteindre près de 25 % à J14.
L'AMPA, au contraire, se révèle stable sur l'ensemble de la période : aucune perte n'est observée pour les dopages à 0,5 $ng.m^{-3}$, et la diminution reste inférieure à 10 % à J14 pour les dopages à 1 $ng.m^{-3}$.

- À 30 °C : Stockage dans l'étuve et analyse HPLC-Fluo après dérivatisation au FMOC

À 30 °C sur 7 jours, aucune dégradation n'est observée pour le glyphosate et le glufosinate d'ammonium, tandis que l'AMPA présente une perte inférieure à 5 %. Cette stabilité confirme la possibilité de laisser le filtre dans le préleveur jusqu'à 7 jours après la fin du prélèvement.

Les quatre substances étant simultanément présentes sur les filtres en conditions réelles de prélèvement, il n'est pas pertinent de définir des conditions de conservation spécifiques à chaque composé. Sur la base de l'ensemble des essais réalisés, la condition générale recommandée est de conserver les échantillons au réfrigérateur (+4 °C), à l'abri de la lumière, pour une durée maximale de 60 jours. Cette condition reste à confirmer pour le fosétyl-Al.

Conservation des extraits de glyphosate, d'AMPA, de glufosinate d'ammonium et de fosétyl-Al

Les extraits dérivatisés au FMOC du glyphosate et de l'AMPA présentent une très bonne stabilité au réfrigérateur, avec des pertes inférieures à 10 % sur 35 jours (LCSQA 2019).

Pour les extraits dérivatisés conservés au congélateur (≤ –18 °C), le glyphosate, le glufosinate d'ammonium et l'AMPA restent stables pendant 28 jours, quelle que soit la concentration testée, avec des pertes systématiquement inférieures à 10 %.

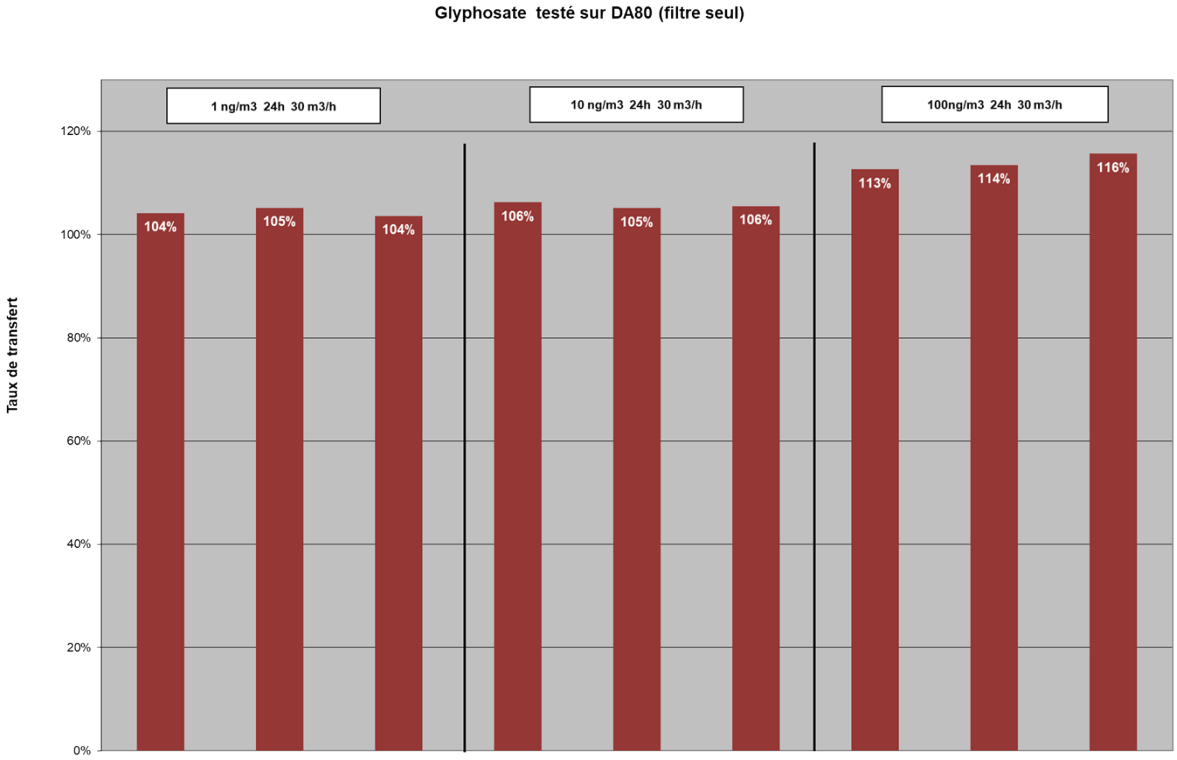
Concernant les extraits analysés par une injection directe, l'ensemble des quatre molécules (glyphosate, glufosinate d'ammonium, AMPA et fosétyl-Al) montre une stabilité satisfaisante au réfrigérateur pendant 14 jours : les extraits en eau ultrapure présentent des pertes inférieures à 10 % (à l'exception d'une configuration pour le glyphosate), tandis que les extraits préparés en eau acidifiée conservent une stabilité totale sur toute la durée des essais.

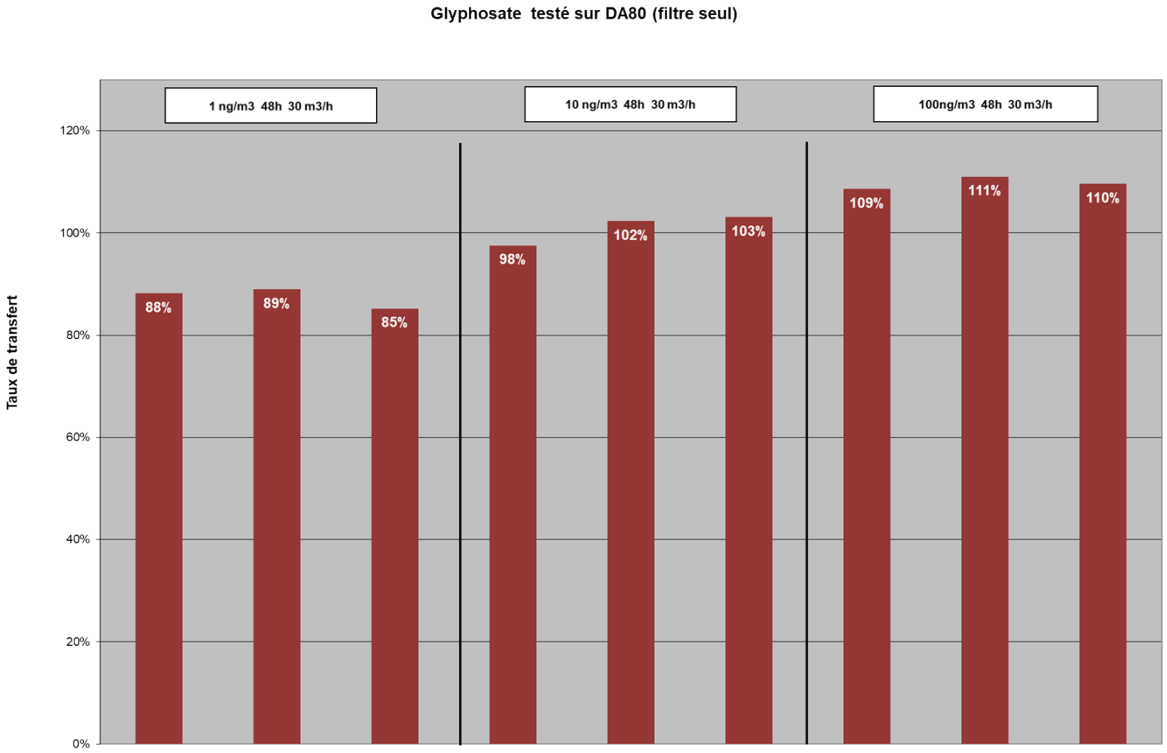
Étant donné que toutes les conditions n'ont pas été testées pour l'ensemble des quatre molécules, il est recommandé de privilégier un stockage à une température ≤ 4 °C et de réaliser l'analyse sous 14 jours (notamment pour l'injection directe, idéalement en eau acidifiée).

6 Liste des annexes

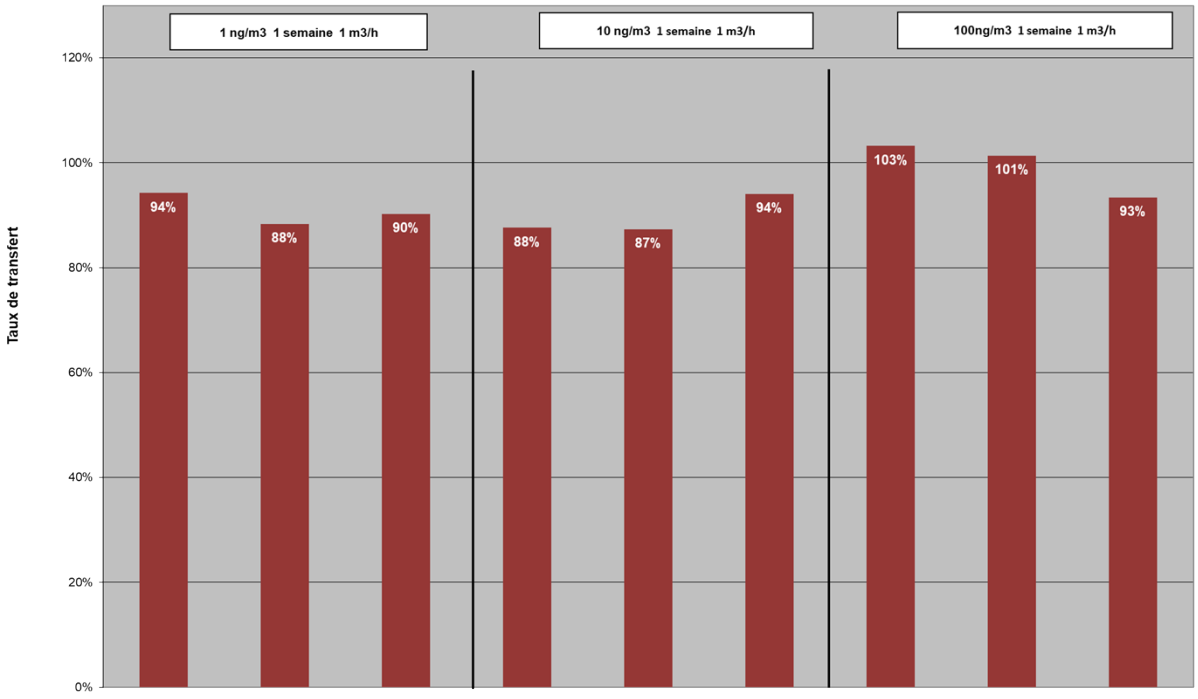
Annexes	Titres
Annexe 1	Efficacité de piégeage (analyse par injection directe)
Annexe 2	Efficacité de piégeage (analyse par dérivatisation FMOC)
Annexe 3	Stabilité des échantillons au congélateur
Annexe 4	Stabilité des échantillons au réfrigérateur
Annexe 5	Stabilité des échantillons à température ambiante
Annexe 6	Stabilité des échantillons à 30°C
Annexe 7	Stabilité des extraits dérivatisés au réfrigérateur
Annexe 8	Stabilité des extraits dérivatisés au congélateur
Annexe 9	Stabilité des extraits pour injection directe au réfrigérateur

Annexe 1 : Efficacité de piégeage (analyse par injection directe)

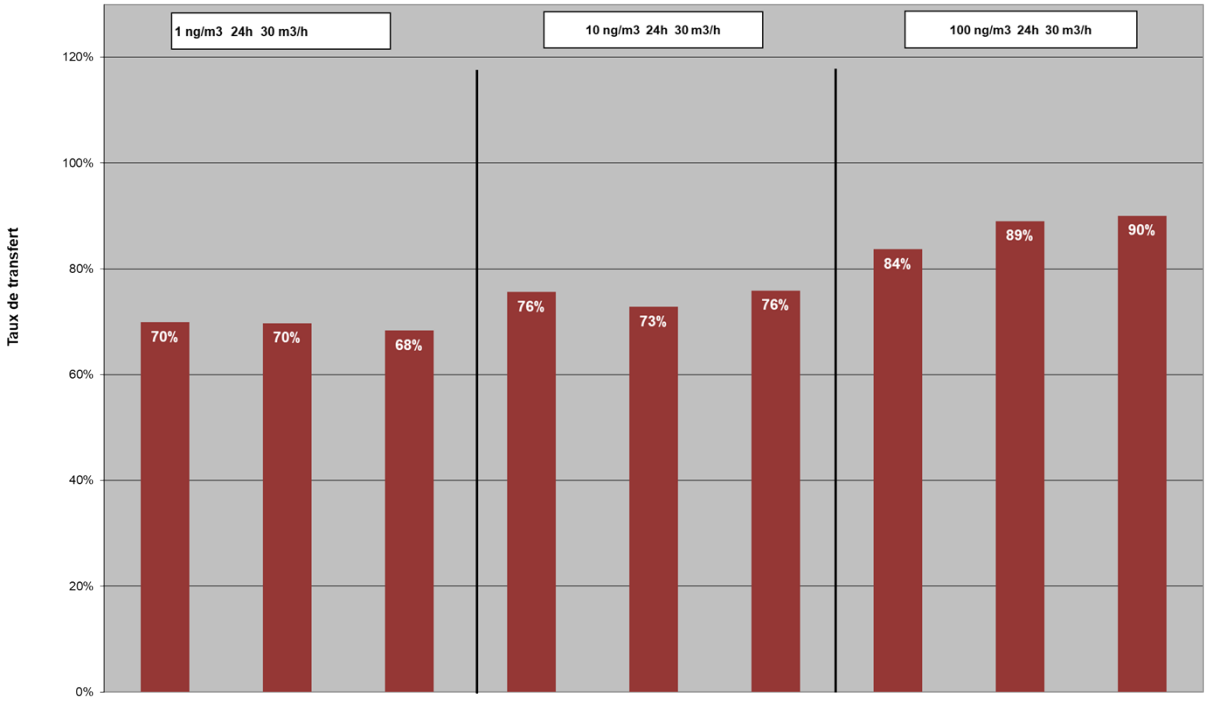




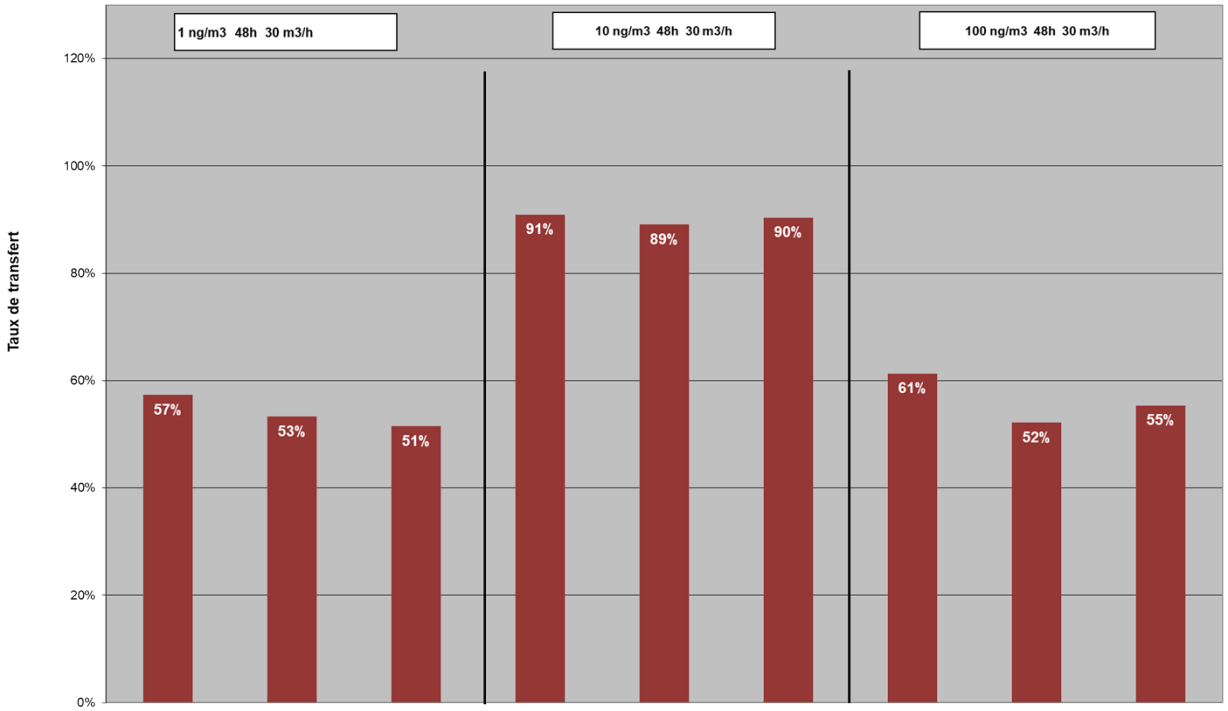
Glyphosate testé sur Partisol (filtre seul)



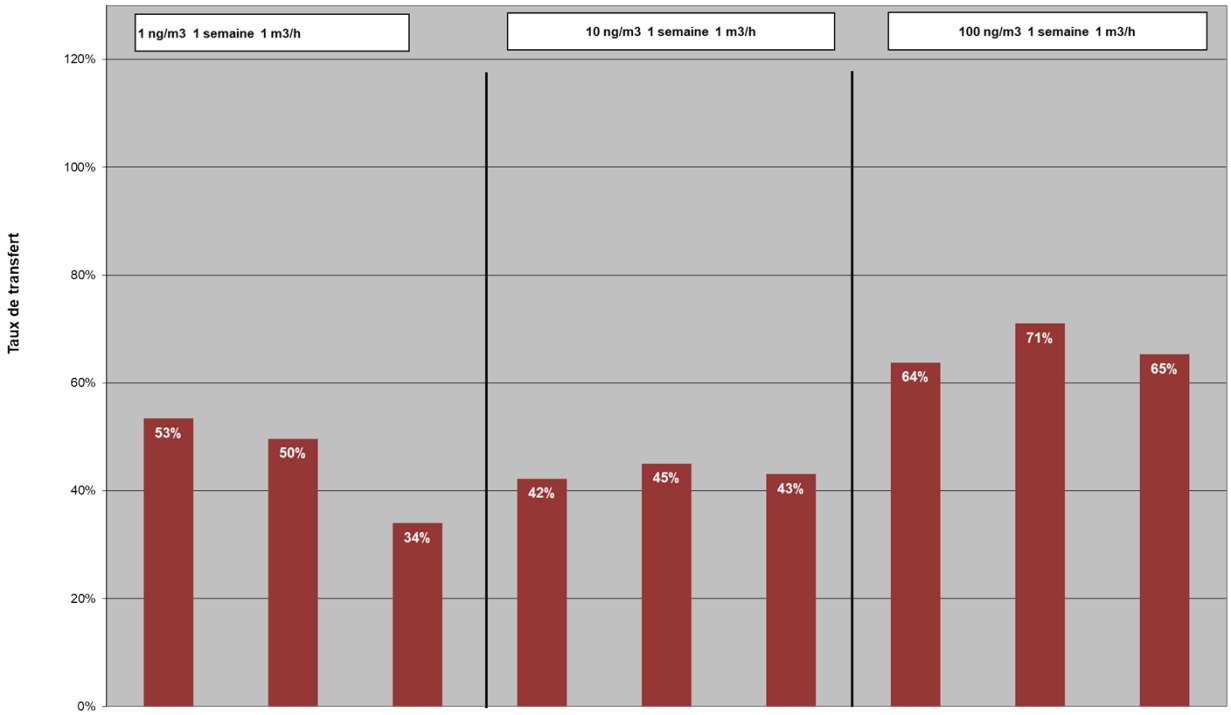
AMPA testé sur DA80 (filtre seul)



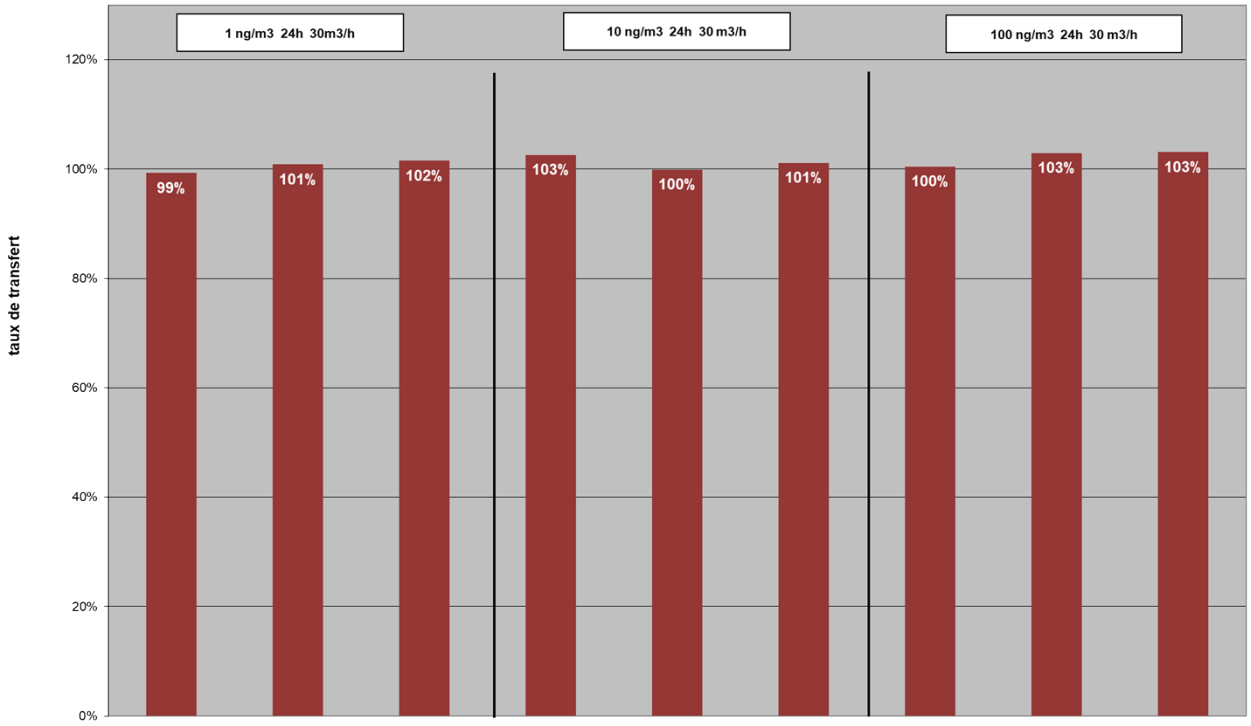
AMPA testé sur DA80 (filtre seul)



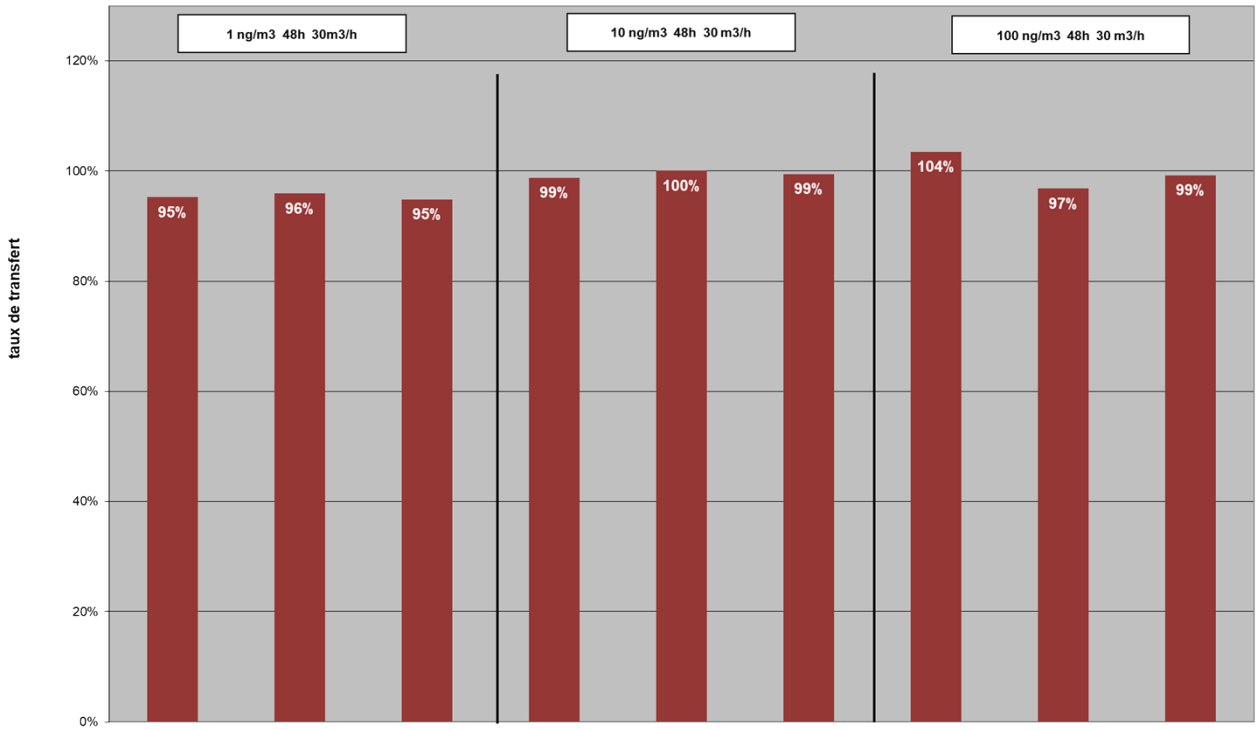
AMPA testé sur Partisol (filtre seul)



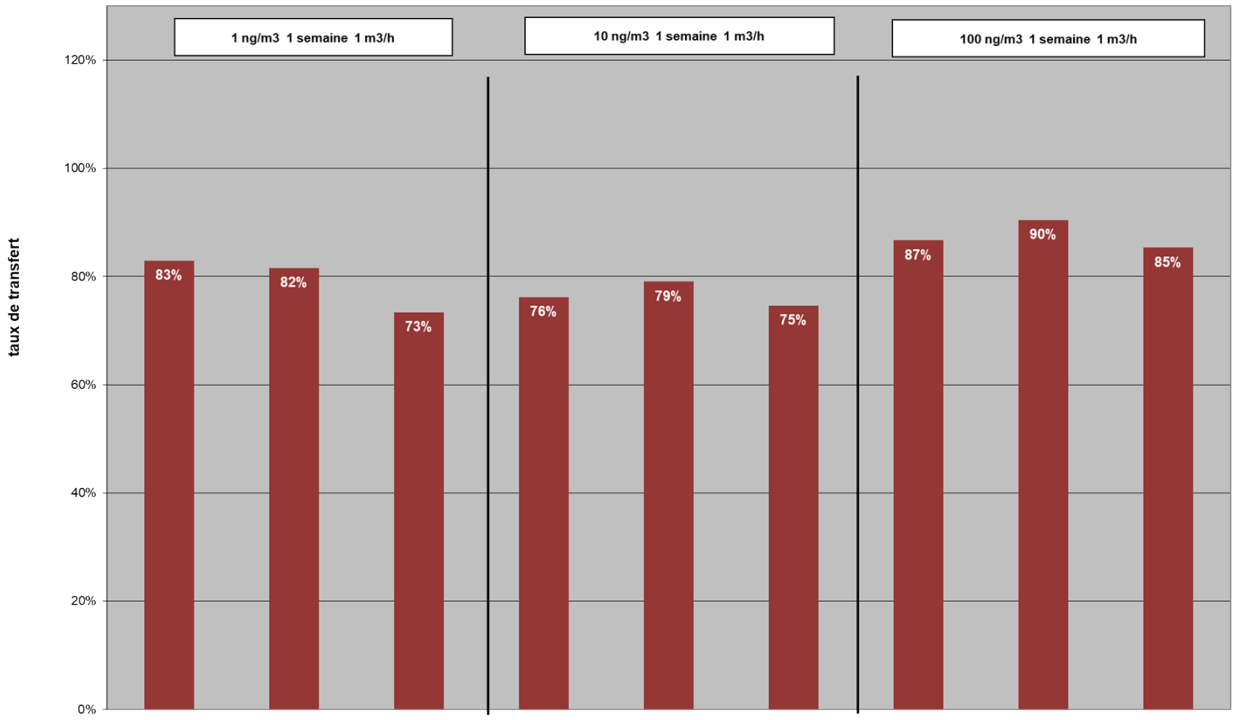
Glufosinate (ammonium) testé sur DA80 (filtre seul)

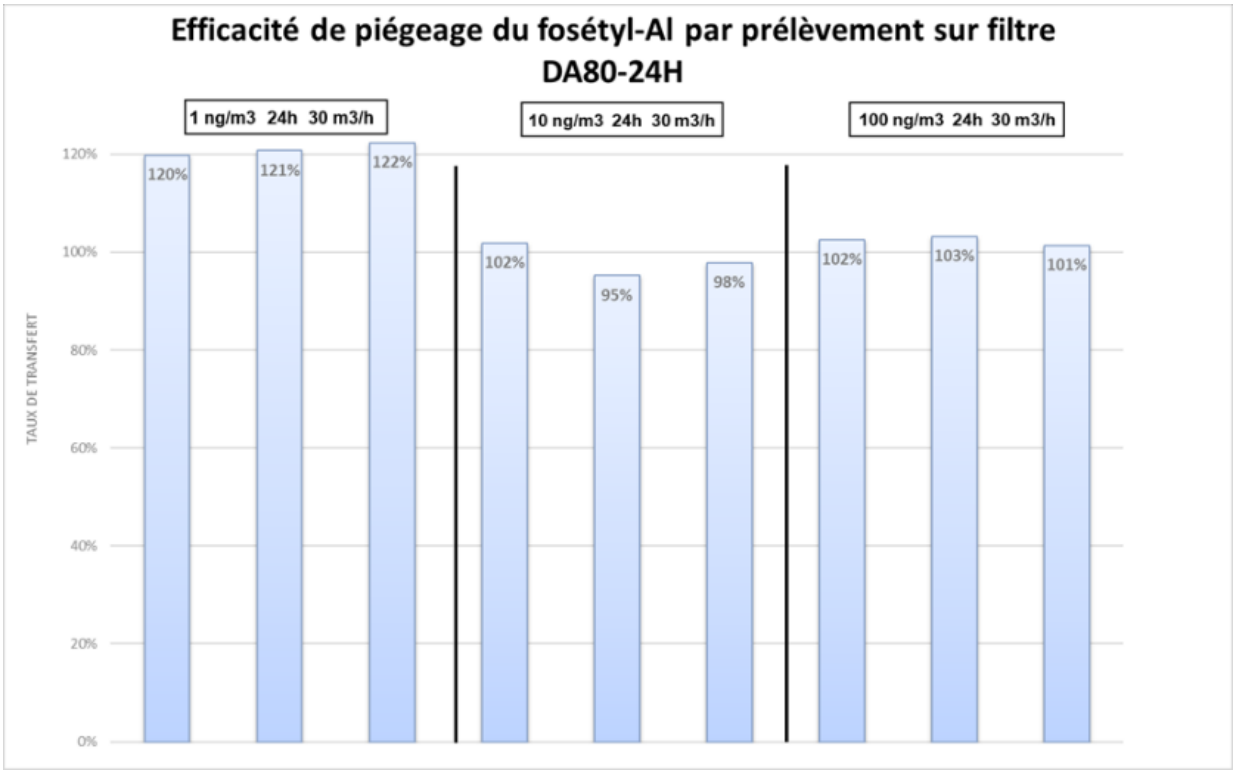


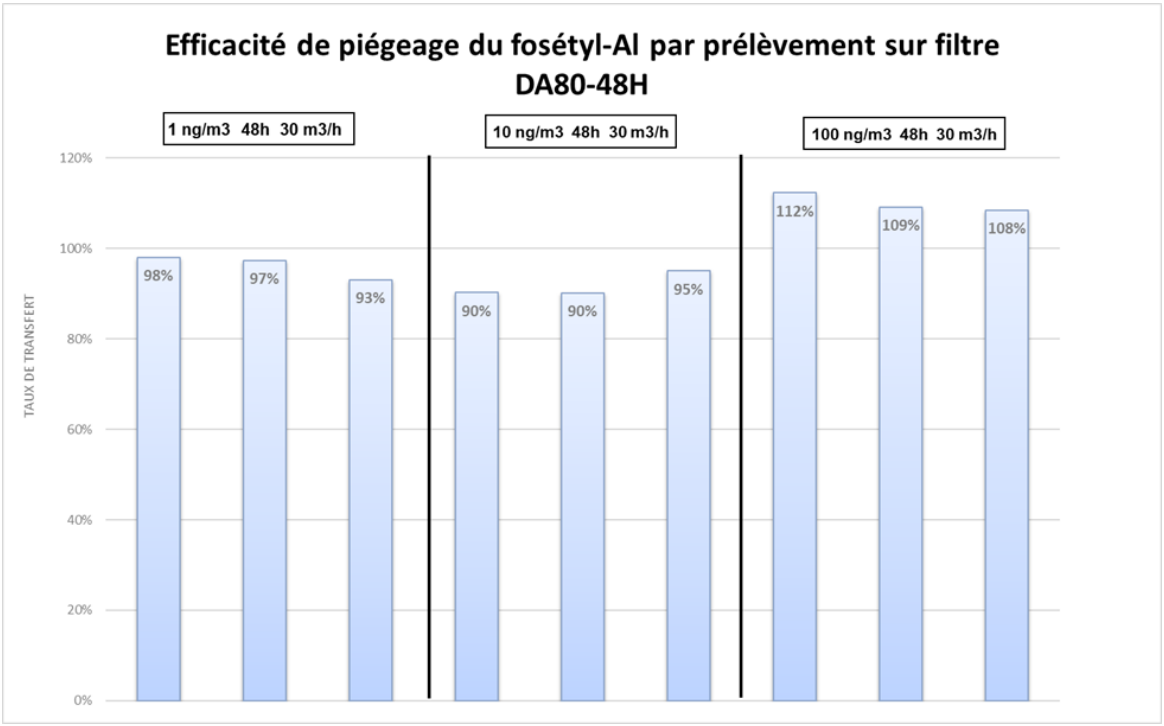
Glufosinate (ammonium) testé sur DA80 (filtre seul)

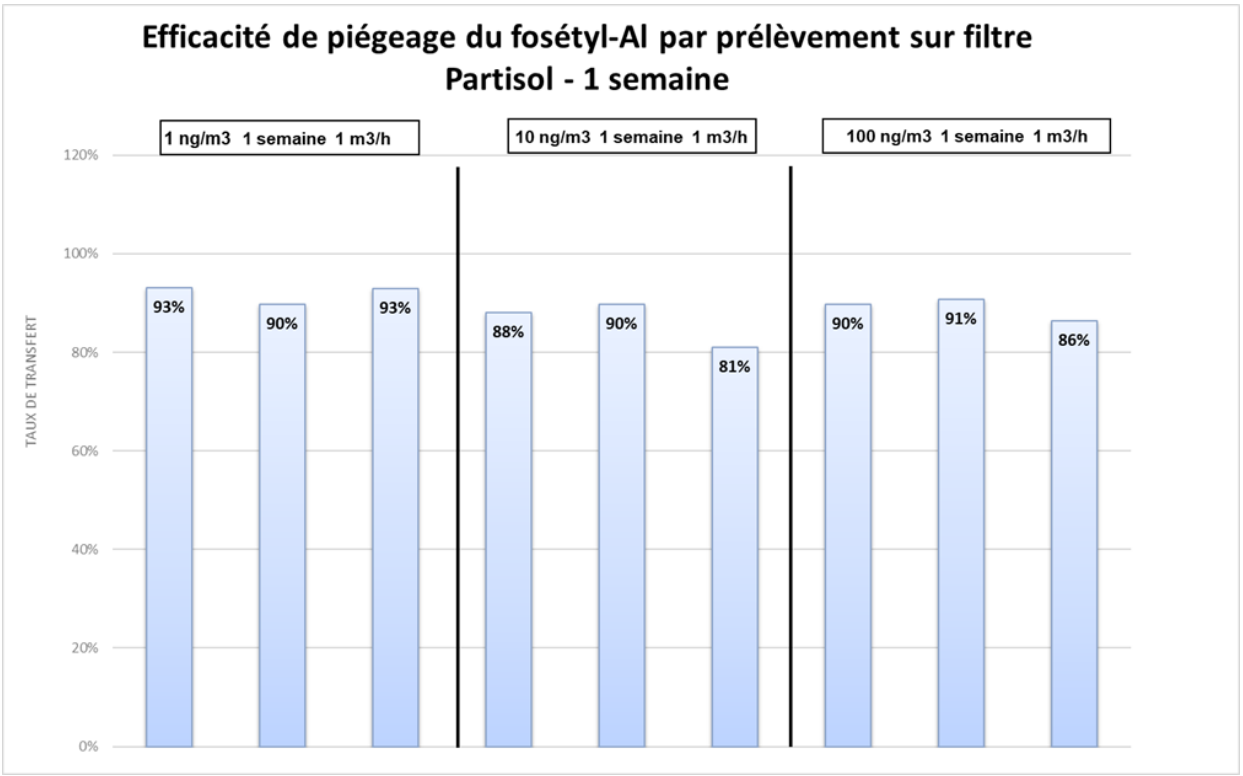


Glufosinate (ammonium) testé sur Partisol (filtre seul)

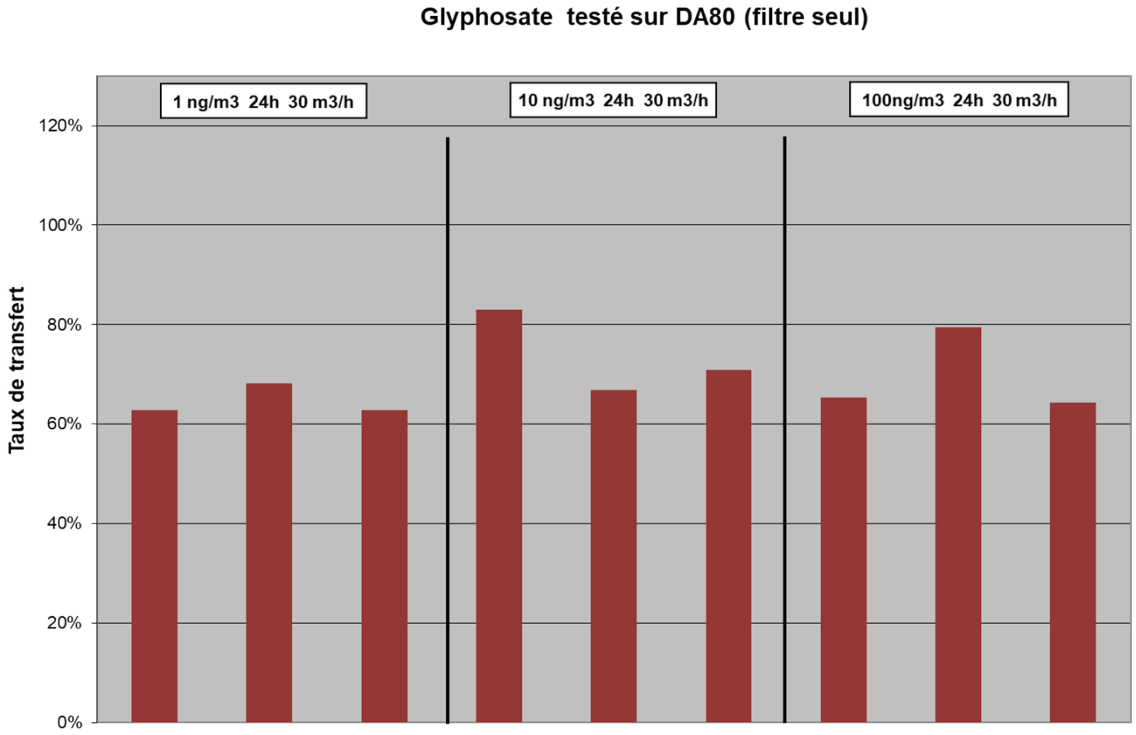


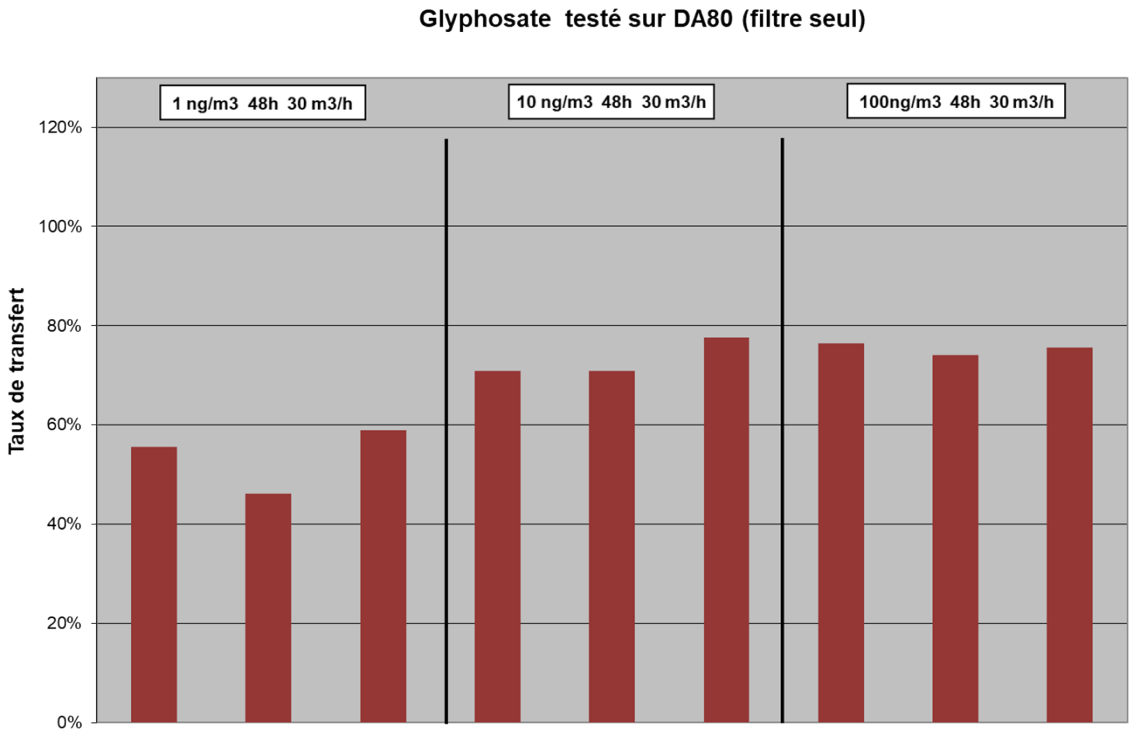



Efficacité de piégeage du fosétyl-Al par prélèvement sur filtre DA80-48H
1 ng/m3 48h 30 m3/h
10 ng/m3 48h 30 m3/h
100 ng/m3 48h 30 m3/h
TAUX DE TRANSFERT
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%
98%
97%
93%
90%
90%
95%
112%
109%
108%

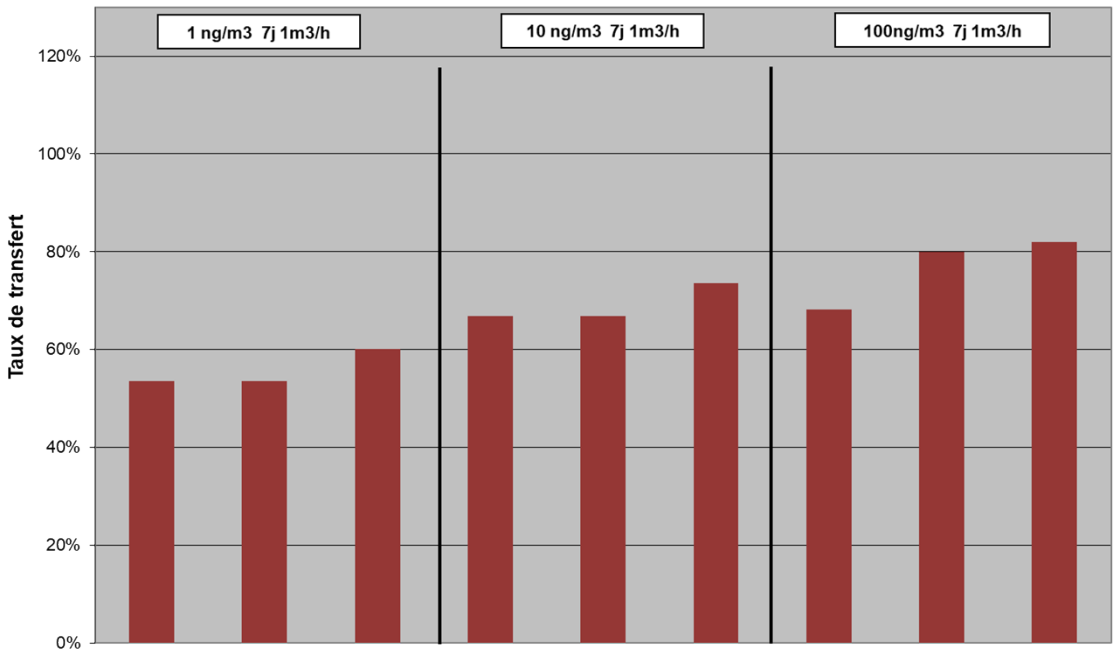

Efficacité de piégeage du fosétyl-Al par prélèvement sur filtre Partisol - 1 semaine
1 ng/m3 1 semaine 1 m3/h
10 ng/m3 1 semaine 1 m3/h
100 ng/m3 1 semaine 1 m3/h
TAUX DE TRANSFERT
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%
93%
90%
93%
88%
90%
81%
90%
91%
86%

Annexe 2 : Efficacité de piégeage (analyse après dérivatisation FMOC)

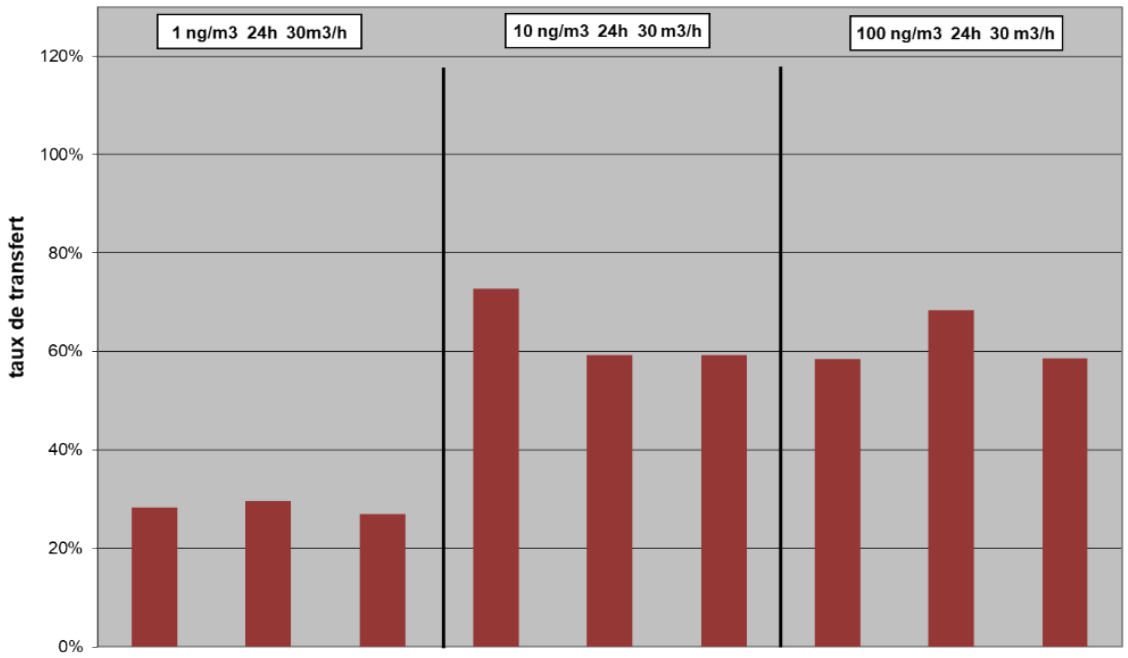




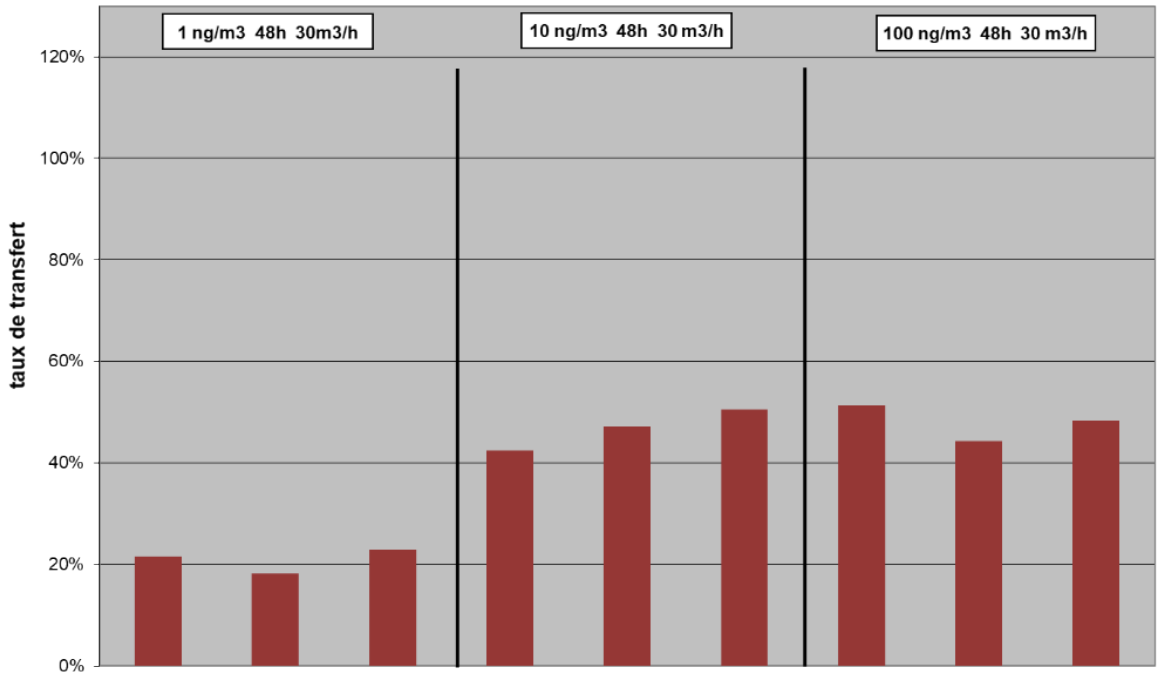
Glyphosate testé sur Partisol (filtre seul)



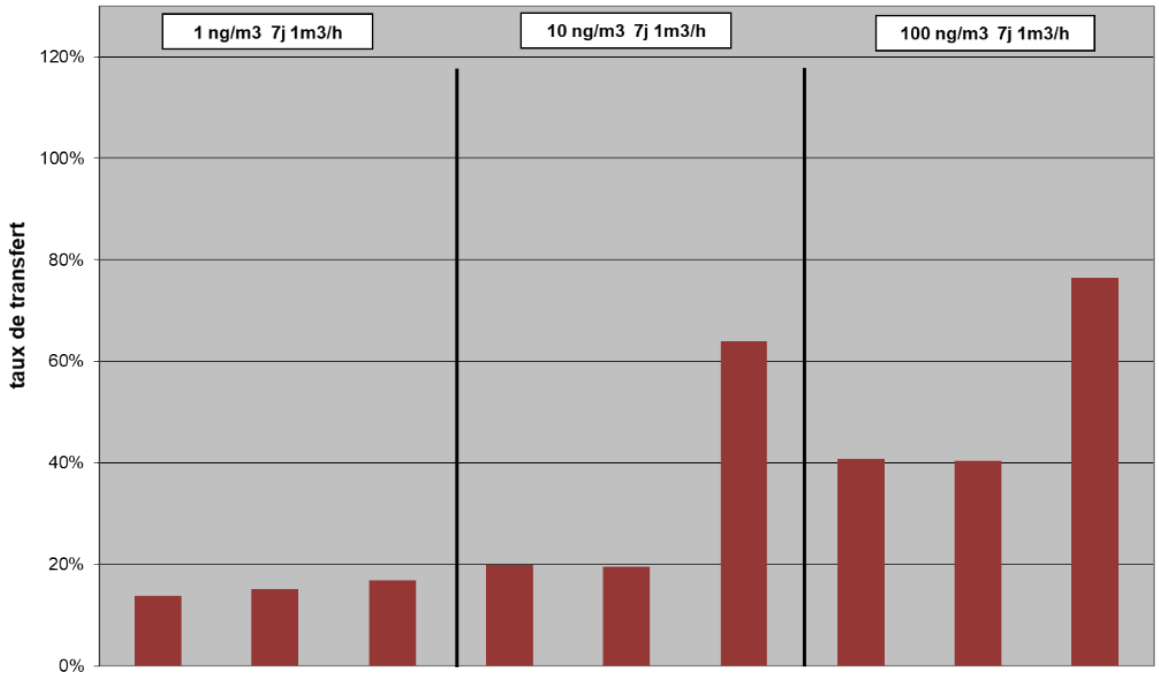
AMPA testé sur DA80 (filtre seul)

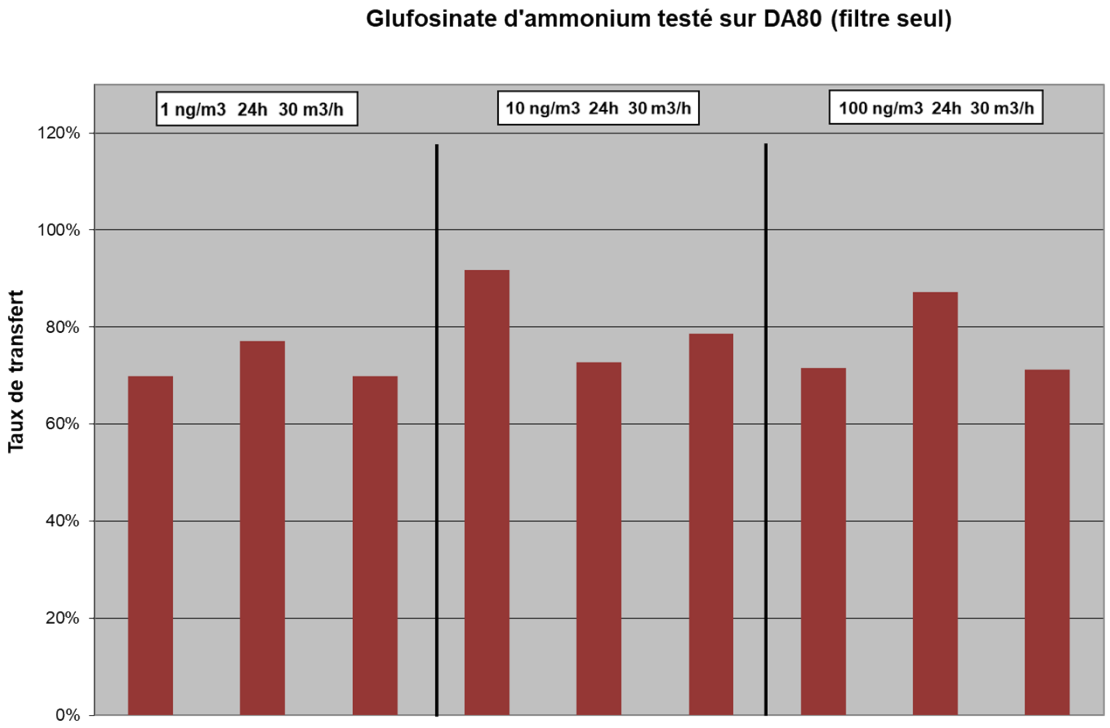


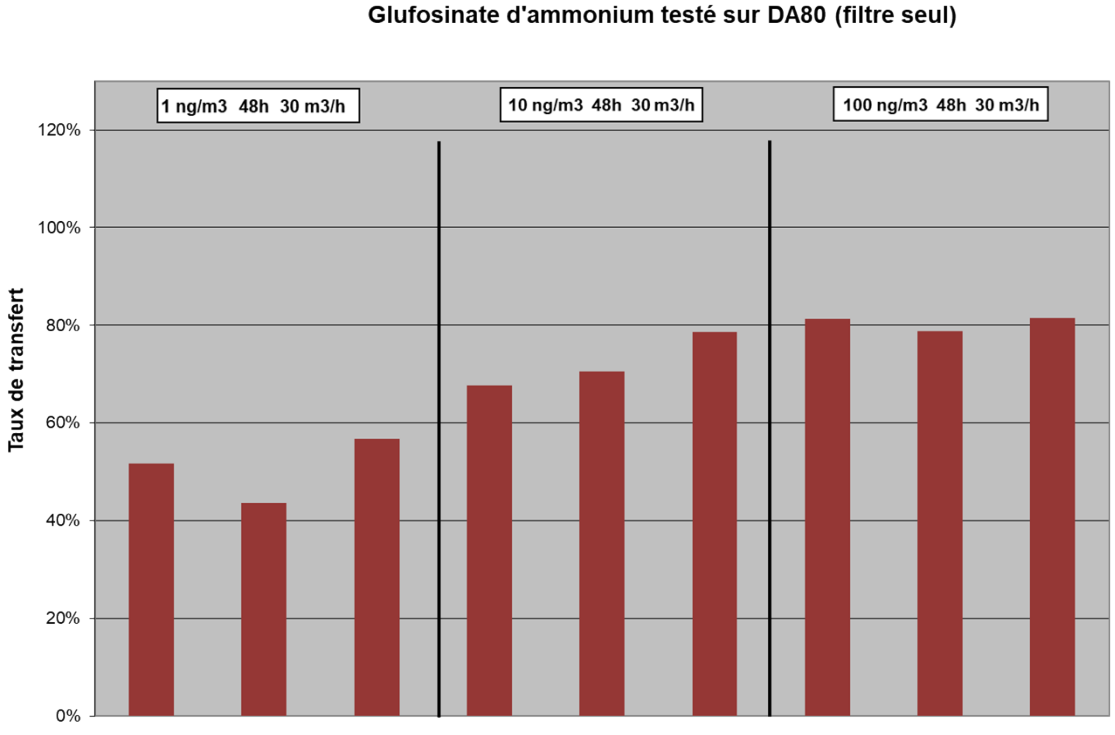
AMPA testé sur DA80 (filtre seul)

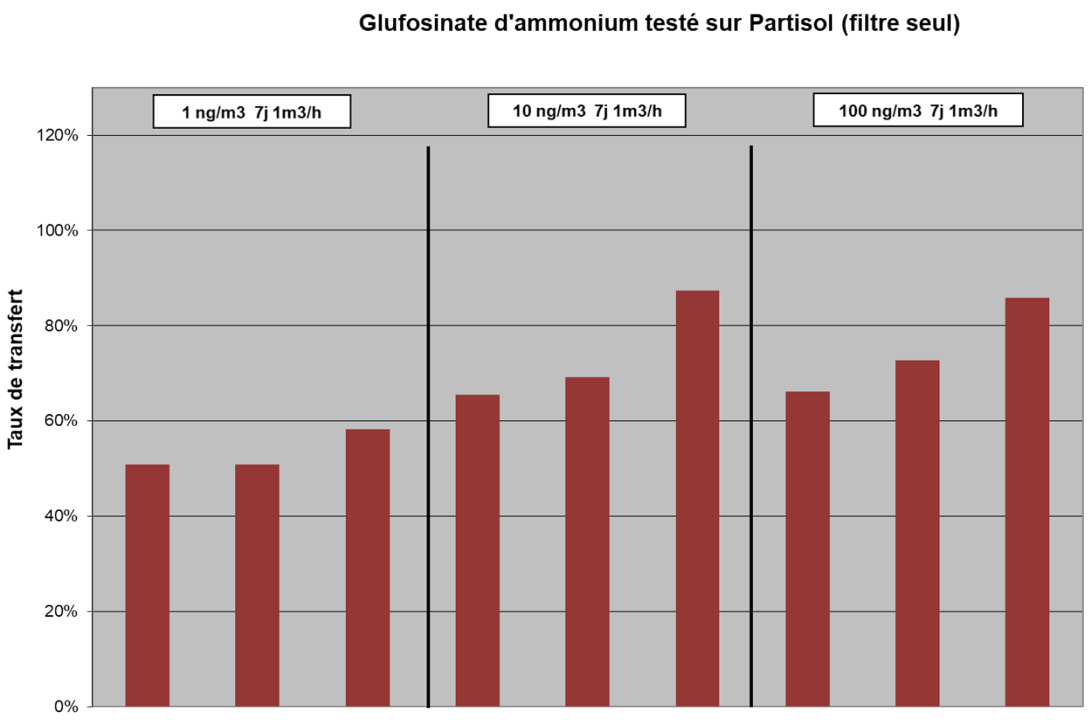


AMPA testé sur Partisol (filtre seul)



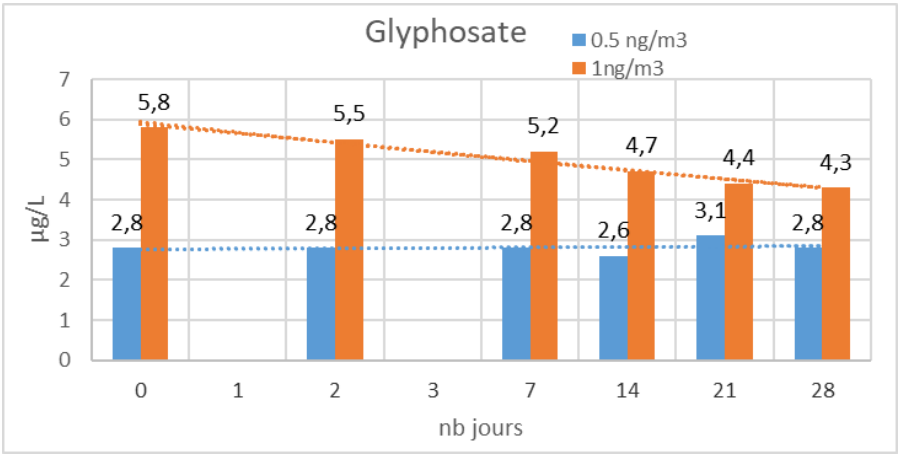

Glufosinate d'ammonium testé sur DA80 (filtre seul)
1 ng/m3 24h 30 m3/h
10 ng/m3 24h 30 m3/h
100 ng/m3 24h 30 m3/h
Taux de transfert
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%

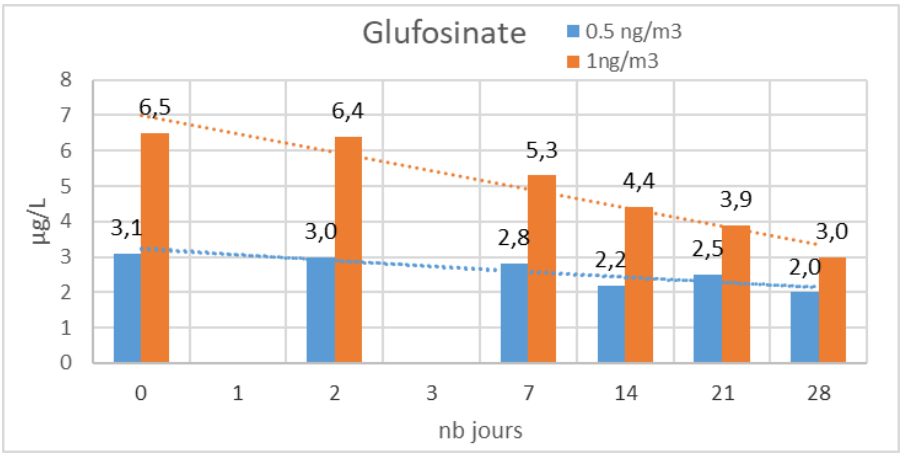

Glufosinate d'ammonium testé sur DA80 (filtre seul)
1 ng/m3 48h 30 m3/h
10 ng/m3 48h 30 m3/h
100 ng/m3 48h 30 m3/h
Taux de transfert
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%

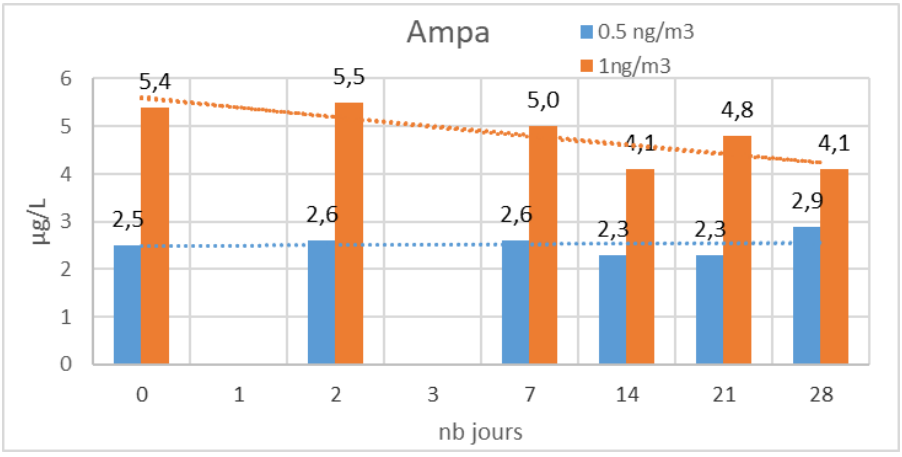

Glufosinate d'ammonium testé sur Partisol (filtre seul)
1 ng/m3 7j 1m3/h
10 ng/m3 7j 1m3/h
100 ng/m3 7j 1m3/h
Taux de transfert
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%

Annexe 3 : Stabilité des échantillons au congélateur

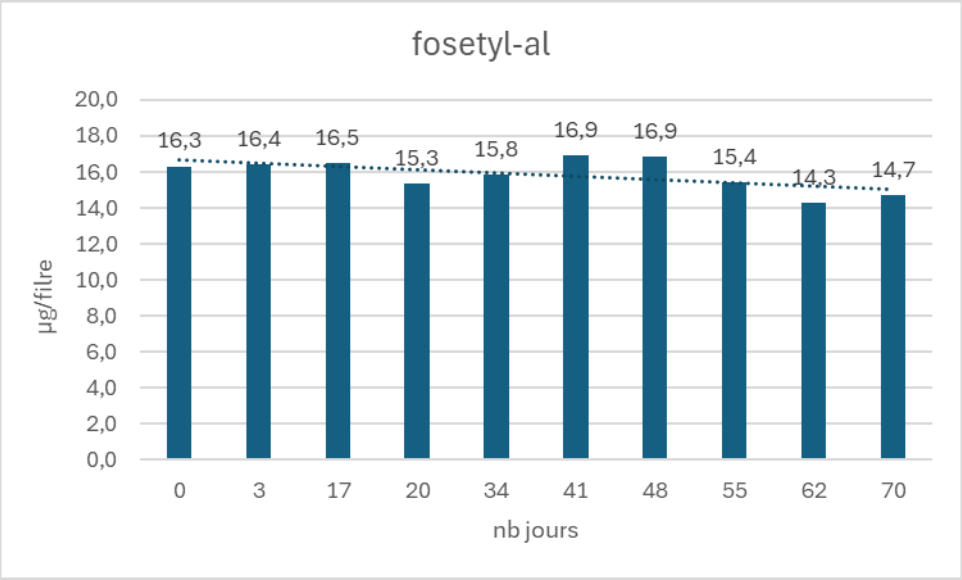
Sur les graphiques ci-dessous (glyphosate, glufosinate d'ammonium et AMPA), les ordonnées représentent la concentration de la substance dans l'extrait analysé et les abscisses le nombre de jours de conservation avant analyse. La légende indique les concentrations équivalentes en air ambiant pour un prélèvement de 24h à 30 $m^3.h^{-1}$.





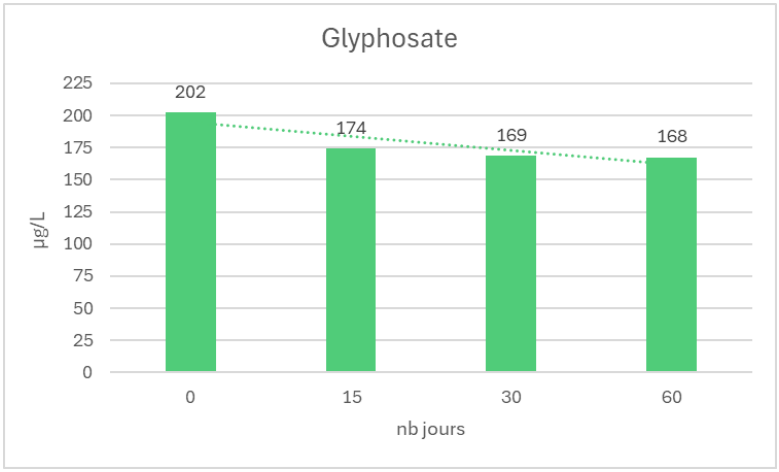


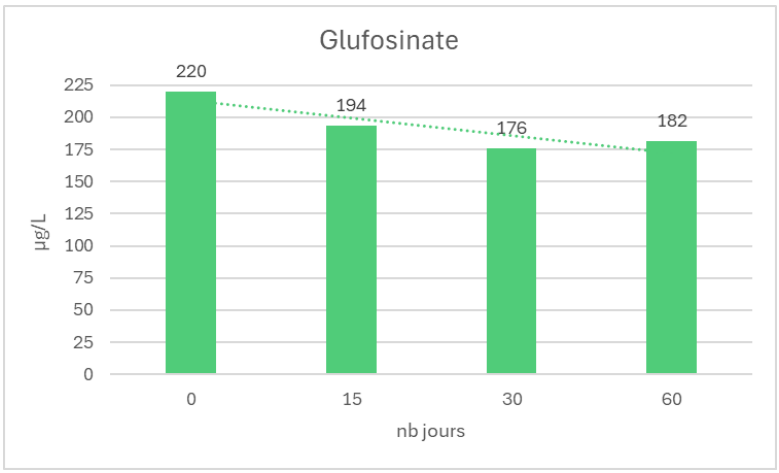
Pour le graphique ci-dessous (fosétyl-Al), l'ordonnée représente la quantité de substance mesurée sur le filtre, l'abscisse la durée de conservation en jour avant analyse. Ces essais ont été réalisés pour une concentration équivalente en air ambiant de l'ordre de 24 ng.m^{-3} (prélèvement de 24h à 30 m^{3}.h^{-1}), soit 17µg sur le filtre.

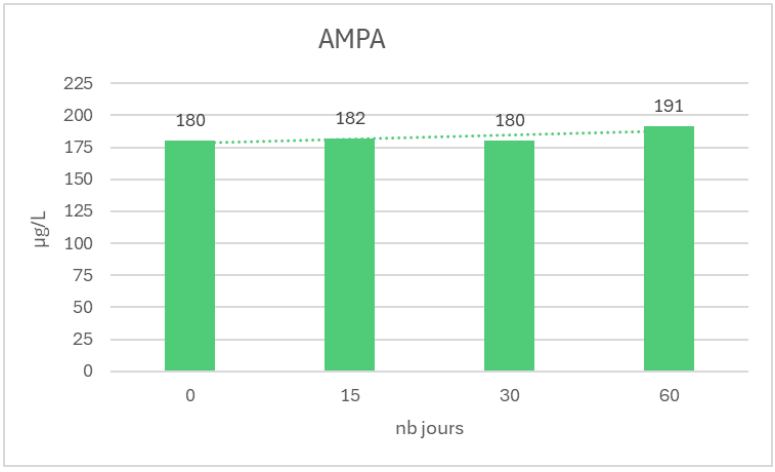


Annexe 4 : Stabilité des échantillons au réfrigérateur

Sur les graphiques ci-dessous, les ordonnées représentent la concentration de la substance dans l'extrait analysé et les abscisses le nombre de jours de conservation avant analyse. La concentration de dopage était équivalente à environ 14 $ng.m^{-3}$ en air ambiant pour un prélèvement de 24h à 30 $m^3.h^{-1}$.

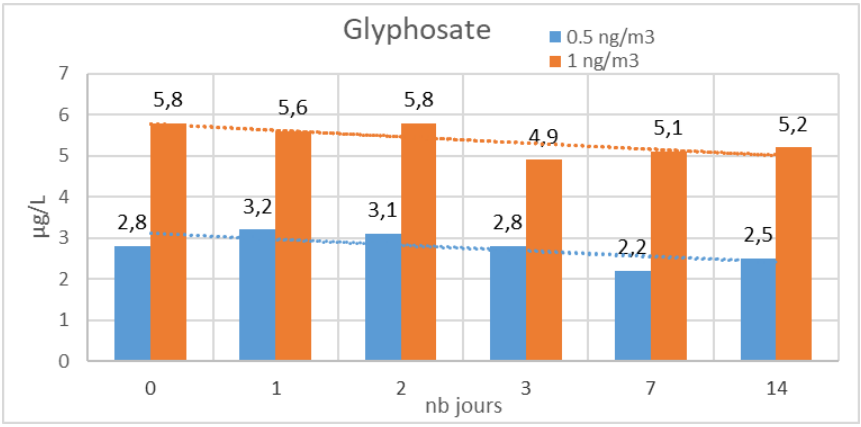


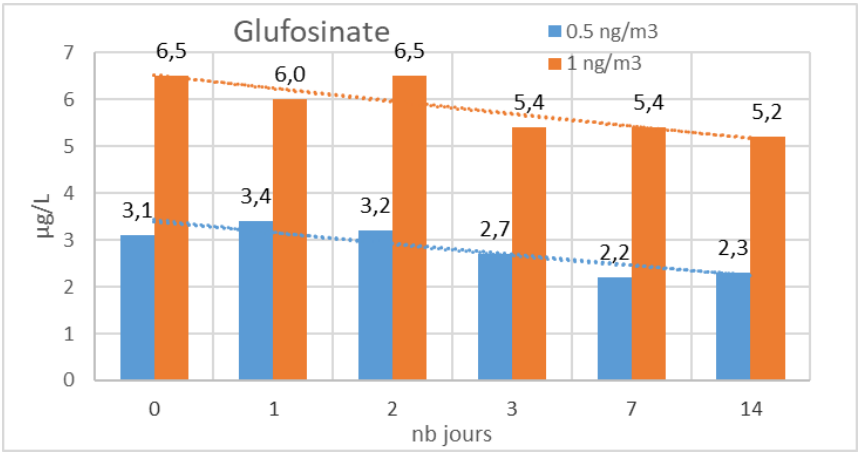


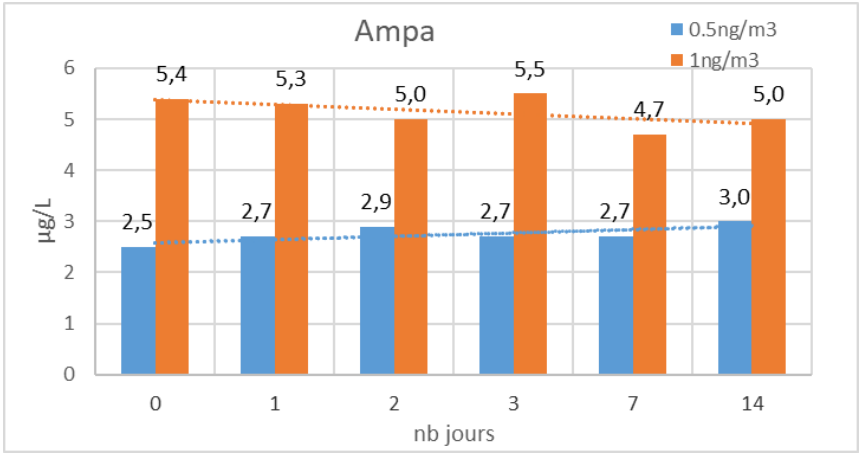


Annexe 5 : Stabilité des échantillons à température ambiante

Sur les graphiques ci-dessous, les ordonnées représentent la concentration de la substance dans l'extrait analysé et les abscisses le nombre de jours de conservation avant analyse. La légende indique les concentrations équivalentes en air ambiant pour un prélèvement de 24h à 30 $m^3.h^{-1}$.

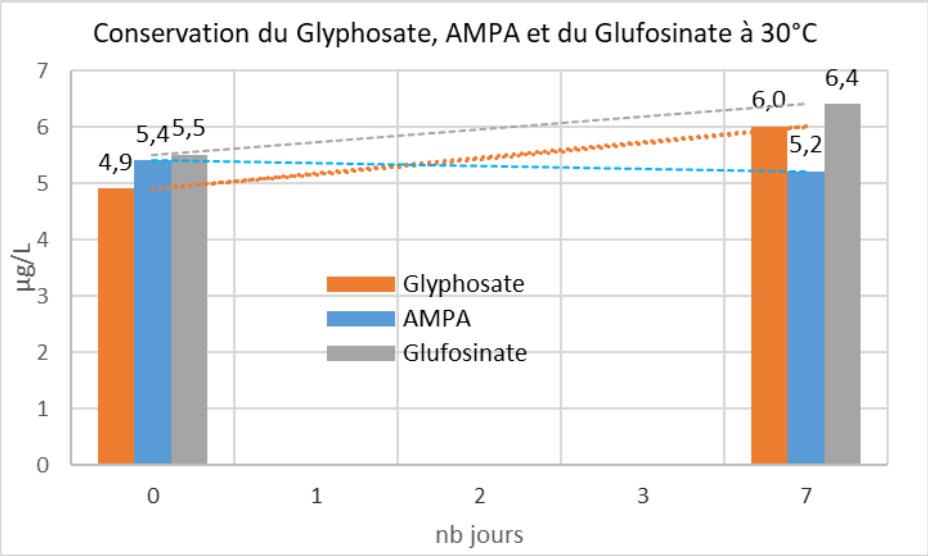






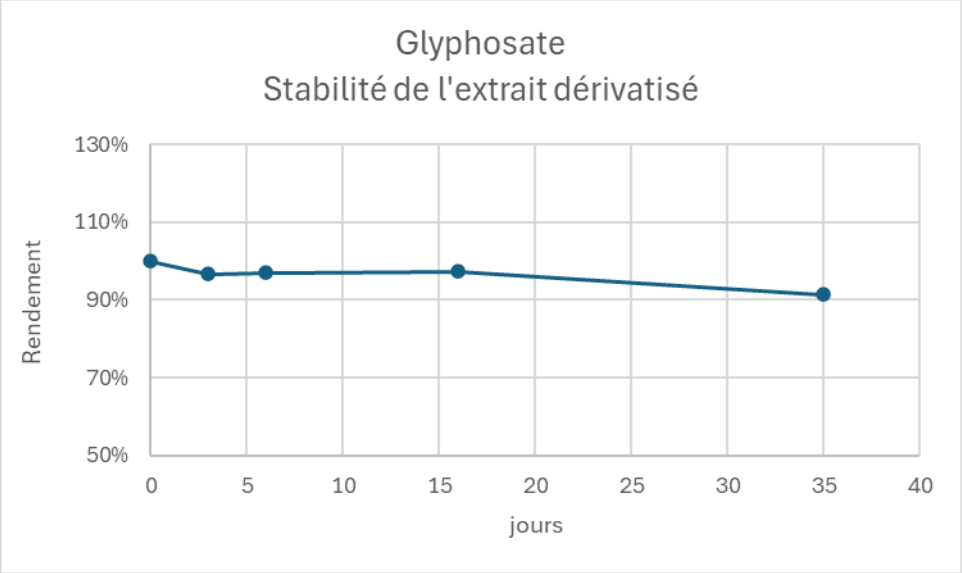
Annexe 6 : Stabilité des échantillons à 30°C

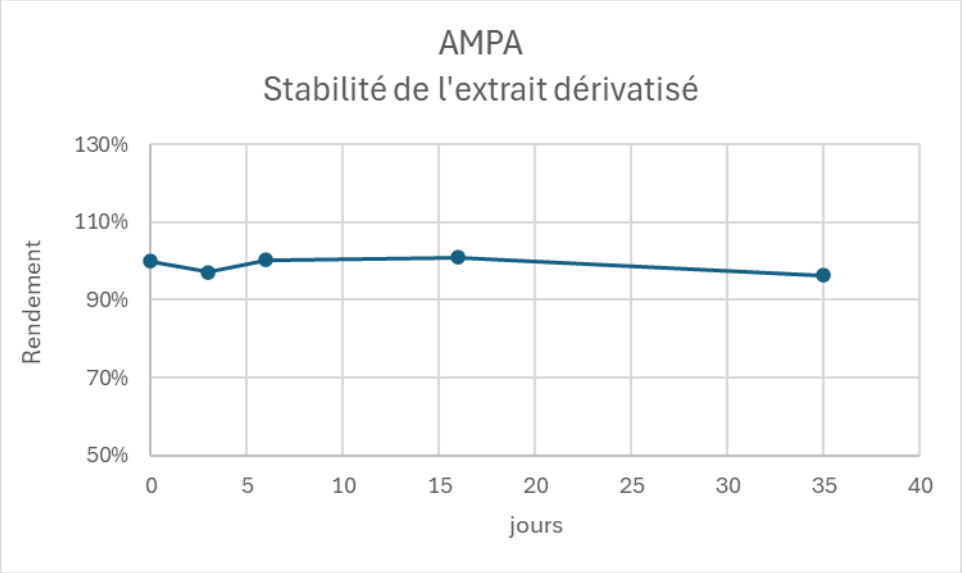
Sur le graphique ci-dessous, l'ordonnée représente la concentration de la substance dans l'extrait analysé et l'abscisse le nombre de jours de conservation avant analyse. La concentration de dopage était équivalente à environ 1 ng.m^{-3} en air ambiant pour un prélèvement de 24h à 30 m^{3}.h^{-1}.



Annexe 7 : Stabilité des extraits dérivatisés au réfrigérateur

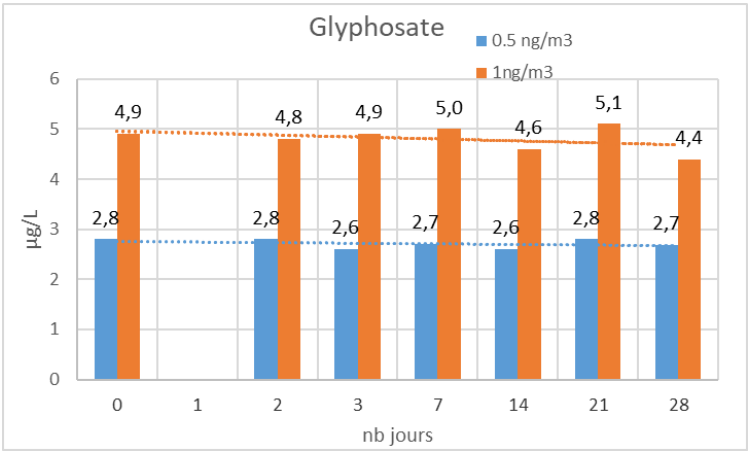
Sur les graphiques ci-dessous, les ordonnées représentent le rendement de conservation de la substance dans l'extrait dérivatisé analysé (résultat à Jx/J0 en %) et les abscisses le nombre de jours de conservation avant analyse.

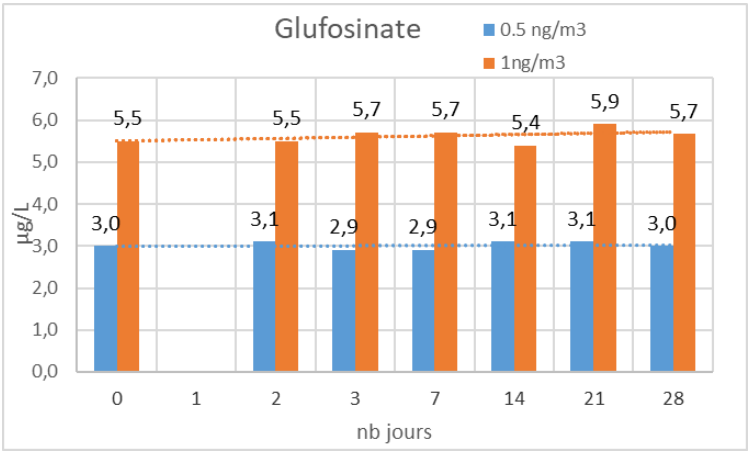


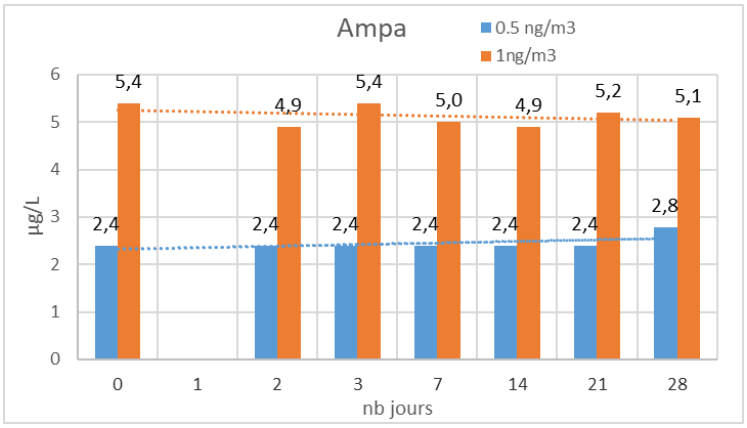


Annexe 8 : Stabilité des extraits dérivatisés au congélateur

Sur les graphiques ci-dessous, les ordonnées représentent la concentration de la substance dans l'extrait analysé et les abscisses le nombre de jours de conservation avant analyse. La légende indique les concentrations équivalentes en air ambiant pour un prélèvement de 24h à 30 $m^3.h^{-1}$.

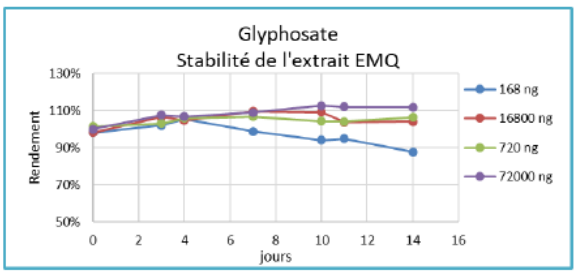


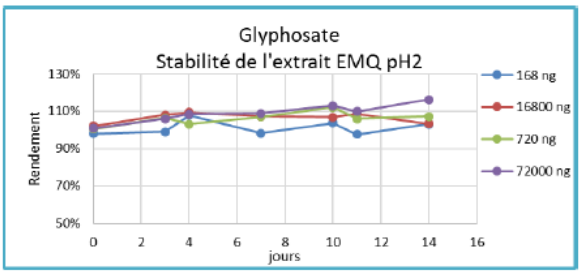


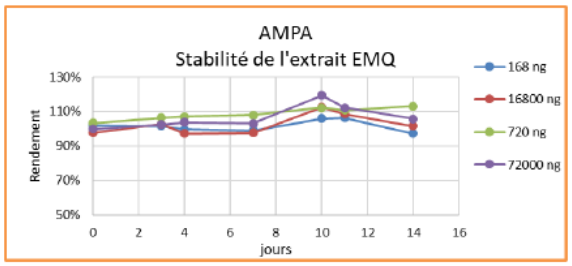


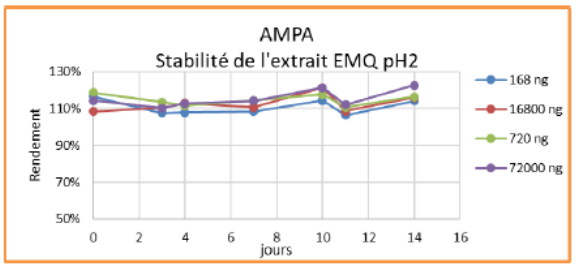
Annexe 9 : Stabilité des extraits pour injection directe au réfrigérateur

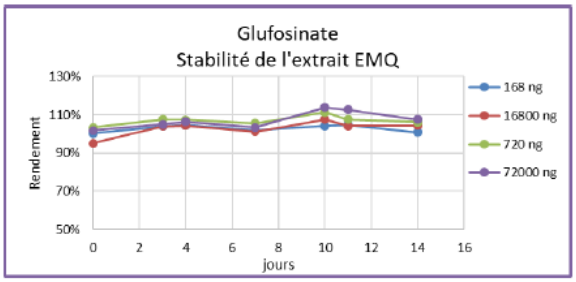
Sur les graphiques ci-dessous, les ordonnées représentent le rendement de conservation de la substance dans l'extrait analysé (résultat à Jx/J0 en %) et les abscisses le nombre de jours de conservation avant analyse. La légende indique les 4 niveaux de dopage testées (masse de substance sur le filtre) correspondant à concentrations équivalentes en air ambiant l'air ambiant de 1 et 100 ng.m^{-3} pour 2 configurations de prélèvement (7 jours à 1 m^3.h^{-1} et 24h à 30 m^3.h^{-1}).

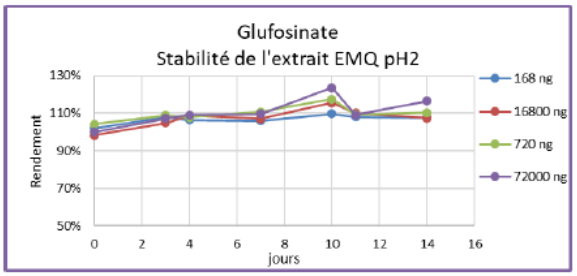


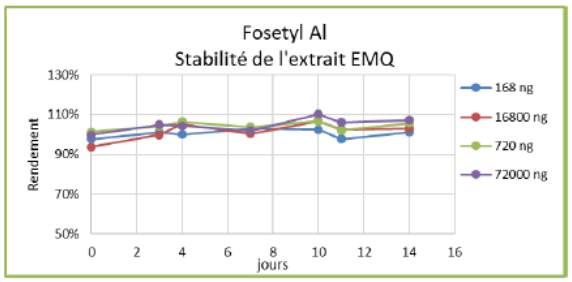


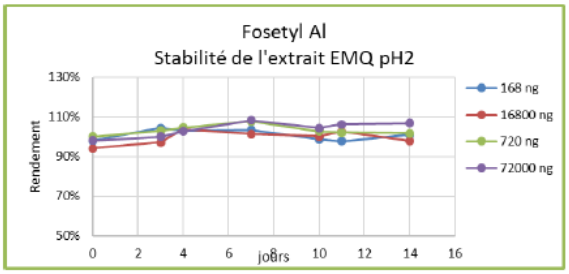












168 ng : concentration équivalente de 1 ng.m^{-3} pour un prélèvement de 7 jours à 1 m^3.h^{-1}
16800 ng : concentration équivalente de 100 ng.m^{-3} pour un prélèvement de 7 jours à 1 m^3.h^{-1}
720 ng : concentration équivalente de 1 ng.m^{-3} pour un prélèvement de 24h à 30 m^3.h^{-1}
72000 ng : concentration équivalente de 100 ng.m^{-3} pour un prélèvement de 24h à 30 m^3.h^{-1}

LCSQA
Laboratoire Central de
Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est un groupement d'intérêt scientifique créé en 2005 et constitué des laboratoires de l'IMT Nord Europe, de l'Ineris et du LNE. Depuis 1991, ses équipes d'experts mènent des études et des recherches sur la qualité de l'air, en appui au ministère chargé de l'environnement, et en étroite collaboration avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Le LCSQA est désigné par le ministère pour assurer la coordination technique nationale du dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France. Il est également l'organisme de référence requis par les directives européennes et ses missions sont définies par l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant.

L'objectif principal du LCSQA est ainsi de contribuer à l'amélioration continue du dispositif de surveillance en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

Ses travaux portent, d'une part, sur l'ensemble de la chaîne de surveillance : la qualité des mesures en air ambiant (du prélèvement à l'analyse), les inventaires d'émissions, la modélisation des concentrations et leur cartographie, la centralisation ainsi que le traitement et la mise à disposition des données, et d'autre part, sur les méthodes d'évaluation des plans d'actions. Cette action s'inscrit à la fois dans le cadre des réglementations nationales et européennes, et dans une démarche prospective visant à anticiper les besoins de la surveillance de demain.

Direction du LCSQA
Ineris - Parc technologique Alata 2 -
BP2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
Tél : 03 44 55 69 16
ww.lcsqa.org