



**Rapport annuel d'activité, année 2022**  
**Laboratoire National de Référence**  
**Pesticides par méthodes monorésidus**

**Nom du responsable du LNR**

Marine LAMBERT

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

Laboratoire de sécurité des aliments - site de Maisons-Alfort

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

Unité Pesticides et Biotoxines Marines (PBM)

## **Les faits marquants de l'année**

L'animation du groupe de travail (GT) portant sur la fiabilisation de l'analyse sélective des dithiocarbamates par classes, initié fin 2021, s'est poursuivie en 2022 avec l'ensemble des laboratoires agréés du réseau, ainsi que la DGAI et le Laboratoire d'Hydrologie de l'Anses de Nancy. L'avancée des travaux a été présentée sous forme d'un poster primé (mention "Challenge") lors du 14<sup>e</sup> congrès "European Pesticide Residue Workshop" (EPRW 2022 à Bologne en Italie), puis sous forme de communication orale invitée lors de l'atelier organisé par le laboratoire européen de référence (LRUE) à Almería (Espagne). Ces travaux et présentations ont également servi de support argumentaire par l'expert résidus de pesticides de la DGAI lors de la phase de commentaires de l'avis de l'EFSA portant sur la révision des Limites Maximales de Résidus (LMR) des dithiocarbamates. L'année 2022 a également été marquée par le démarrage de l'étude Chlorexplo, qui vise à évaluer l'exposition de la population antillaise (Martinique et Guadeloupe) à la chlordécone et au chlordécol au travers de l'alimentation. Dans le cadre de cette étude, l'unité Pesticides et Biotoxines Marines (PBM) a la charge de l'analyse des 800 échantillons constitués de denrées alimentaires tant d'origine végétale qu'animale, crues et/ou cuites. Les premiers essais de développement ont débuté au 2<sup>e</sup> semestre 2022.

## **Abréviations**

CL-SM/SM : Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem  
DAOA : Denrées Alimentaires d'Origine Animale  
DEPR : Direction de l'Evaluation des Produits Réglementés  
DER : Direction de l'Evaluation des Risques  
DGAJ : Direction Générale de l'Alimentation  
DSP : Direction de la Stratégie et des Programmes  
dSPE : Extraction en phase solide dispersive  
EFSA : Autorité européenne de sécurité des aliments  
EILA : Essai Inter Laboratoires d'Aptitude  
EUPT : European Union Proficiency Test  
LMR : Limite Maximale de Résidus  
LRUE : Laboratoire de Référence de l'Union Européenne  
MACP : Multi Annual Control Programme  
MRI/MRE : Matériau de Référence Interne/Externe  
PBM : Pesticides et Biotoxines Marines (unité)  
PSPC : Plan de Surveillance/Plan de Contrôle  
SCL : Service Commun des Laboratoires  
SRM : Single Residue Method

## **1. Méthodes développées ou révisées**

### **Activités relatives au développement de méthodes**

Révision de la méthode LSA-INS-1299 Dosage de pesticides polaires anioniques et de leurs métabolites dans les denrées d'origine animale par CL-SM/SM : Abaissement des limites de quantification du glyphosate, N-acetyl-glyphosate, N-acetyl-AMPA, glufosinate, N-acetyl-glufosinate, MPPA, Ethéphon, dans la matrice lait afin de pouvoir atteindre les LMR des composés ayant été introduits dans le MACP depuis la validation initiale de la méthode. Développement et validation d'une méthode rapide de dosage de chlordécone et chlordécol dans les matrices d'origine animale (muscle, oeufs, produits de la pêche, graisse - LSA-INS-1300) dans le but de remplacer, à terme, la méthode officielle LSA-INS-0164.

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

1 méthode(s)

### **Intitulé et brève description de chacune de ces méthodes**

Révision de la méthode LSA-INS-1299 Dosage de pesticides polaires anioniques et de leurs métabolites dans les denrées d'origine animale par CL-SM/SM : Abaissement des limites de quantification du glyphosate, N-acetyl-glyphosate, N-acetyl-AMPA, glufosinate, N-acetyl-glufosinate, MPPA, Ethéphon, dans la matrice lait afin de pouvoir atteindre les LMR des composés ayant été introduits dans le MACP depuis la validation initiale de la méthode. La méthode d'analyse est adaptée de la méthode QuPPE (Quick Polar Pesticides) du laboratoire européen de référence pour l'analyse de résidus de pesticides selon des méthodes mono-résidus dont la première étape consiste en une extraction solide-liquide (ou liquide-liquide pour le lait) suivie d'une étape de purification par SPE complétée par une étape d'ultrafiltration selon la matrice analysée. Le dosage s'effectue par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CL-SM/SM) en présence d'étalons internes marqués isotopiques.

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

0 méthode(s)

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

Information disponible auprès du LNR.

### **3. Activités d'analyse**

#### **3.1 Analyses officielles de première intention**

##### **Nombre d'analyses officielles de première intention réalisées dans l'année**

145 analyse(s)

##### **Détail par type d'analyse de première intention**

- PSPC glyphosate et glufosinate (et ses métabolites N-acetyl-glufosinate et MPPA) lait de vache : 72 analyses

- PSPC glyphosate et glufosinate (et ses métabolites N-acetyl-glufosinate et MPPA) graisse de porc : 73 analyses

Le nombre d'analyses officielles de première intention est en augmentation depuis 5 ans, puisque le LNR a commencé à prendre en charge des plans PSPC depuis 2019 seulement.

#### **3.2 Analyses officielles de confirmation**

##### **Nombre d'analyses officielles de seconde intention réalisées dans l'année**

0 analyse(s)

Le nombre d'analyses officielles de confirmation est stable depuis 5 ans.

##### **Détail par type d'analyse de confirmation**

Sans objet

#### **3.3 Autres analyses**

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

745 analyse(s)

##### **Détail par type d'autres analyses**

- European Union Proficiency Test – Single Residue Method (EUPT SRM-17) : 16 analyses (20 analytes recherchés)

- Thèse Food Processing & CLD : environ 375 analyses

- Etude Chlorexp : environ 300 analyses

- GT dithiocarbamates : 54 analyses

Depuis 6 ans, le nombre d'analyses non officielles en lien avec le mandat LNR fluctue entre 280 et 750 analyses et est directement lié à la thématique de chlordécone, pour laquelle plusieurs projets de recherche sont menés au sein du LNR.

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

Le LNR Pesticides mono-résidus a participé à l'essai interlaboratoires européen EUPT SRM 17 organisé par le Laboratoire Européen de Référence (LRUE) SRM sur la tomate.

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

**Le LNR produit des réactifs à usage du LNR uniquement**

Non

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

Non

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

Non

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

Oui

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

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

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

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

**Nombre de lots produits dans l'année**

0

**Nombre d'unités distribuées au plan national**

0

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

Diminution du nombre de matériaux de référence produits car le LNR n'a pas organisé d'EILA en 2022, contrairement à 2021.

## **Le LNR réalise des contrôles de réactifs commerciaux**

Non

## **5. Activités d'appui scientifique et technique**

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

#### **Nombre de demandes d'AST reçues dans l'année**

0 demande(s)

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

0 rapport(s)

## **5.2 Autres expertises**

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

- Expertise sur le volet pesticides de l'étude Anses PestiRiv (Etude d'exposition aux pesticides chez les riverains de zones viticoles et non-viticoles) (10 réunions d'1 h 30 environ en 2022)

- Animation d'un Groupe de Travail national sur l'analyse sélective des dithiocarbamates (3 réunions de 2 h en 2022)

À titre intuitu personae :

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

- 2 membres de CEN/TC 275/WG 4 Working group Pesticides in foods of plant origin, devenu " CEN/TC 275/WG 4 Working group Pesticides " depuis novembre 2017 (2 à 3 réunions par an)

- 1 membre du groupe de travail V03-110 "Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude" (environ 4 réunions par an)

- 1 expert au groupe de travail Phytopharmacovigilance (15 réunions en 2022)

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

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

- 1 expert au groupe de travail couvrant le thème du développement des analyses ciblées et non-ciblées en spectrométrie de masse haute résolution jusqu'au développement de la métabolomique (HRMET) : participation aux travaux du groupe (3 réunions en 2022). Ce GT a été créé dans le cadre de la transversalité " Exposition & Toxicologie des contaminants chimiques " (Anses).

- 1 expert au GT analytique de la 3<sup>e</sup> Etude de l'Alimentation Totale (EAT3) (10 réunions d'une journée en 2022)

- 1 membre du groupe de travail FD Terminologie V01-000 (une réunion par an)

- 1 membre du groupe Advisory Board du guide SANTE "Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed" et du Comité Scientifique des EUPT Pesticides : depuis le 14/12/2022 (pas de réunion en 2022)

### **5.3 Dossiers de demande d'agrément**

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

0 dossier(s)

### **5.4 Activités d'appui**

#### **Description de ces activités et estimation du temps consacré**

- Echanges téléphoniques et par courriels avec la DGAI (en général 3 à 4 fois par mois, en début et fin d'année principalement) : mise à jour Tableau A servant pour paramétrer SIGAL (BGIR, BAMRA) et du LabCam, relecture des instructions techniques de la DGAI, révision des fiches de plan dans le cadre des PSPC (BGIR, BAMRA), avis sur les méthodes analytiques, avis sur l'interprétation des référentiels pesticides (guide SANTE notamment).
- Projet QUALIPLAN : Ce projet porte sur le suivi et l'amélioration de la qualité des données des PS/PC DGAI dans le domaine des contaminants chimiques au moyen d'indicateurs mis à disposition (2 j par mois)
- Pas d'activités d'appui aux professionnels

### **6. Animation du réseau de laboratoires agréés ou reconnus**

#### **6.1 Description du réseau**

##### **Animation d'un réseau de laboratoires agréés**

Oui

##### **Nombre de laboratoires agréés dans le réseau**

8 laboratoires

##### **Animation d'un réseau de laboratoires reconnus**

Non

#### **6.2 Essais interlaboratoires d'aptitude**

##### **6.2.1 Organisation d'essais interlaboratoires d'aptitude**

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

0 EILA

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

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

Oui

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

1 EILA

##### **Nom de l'EILA organisé par un tiers**

EUPT SRM 17 (tomate)

##### **Nom de l'organisateur**

LRUE Single Residue Method (SRM) (Stuttgart)

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

Oui

**Nombre de laboratoires agréés participants**

8 laboratoire(s) agréé(s)

**Le LNR a-t-il participé à l'EILA?**

Oui

**Nombre de laboratoires participants en cours de demande d'agrément**

0 laboratoire(s) en demande d'agrément

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

5 laboratoire(s) agréé(s)

**Nature des écarts**

|z-scores| > 3 et/ou faux-négatifs

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

Les causes suivantes ont pu être identifiées :

- erreurs de transcription
  - problèmes de dégradation de l'échantillon
  - problème de stabilité des étalons
  - manque de robustesse de la méthode
- > mise en place d'une méthode alternative

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

**Suivi de décisions sur l'agrément**

Pas d'impact

**Evolution du réseau dans le temps**

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

**6.3 Autres actions visant à vérifier l'aptitude des laboratoires****Actions mises en œuvre**

Sans objet

**6.4 Formation, organisation d'ateliers****Nombre de journées d'échange et de restitution rassemblant les laboratoires agréés du réseau, organisées dans l'année**

1 journée(s)

(\*\*) Au sens de la norme 17043

### **Détail de ces activités et nombre de participants par journée**

L'atelier annuel de travail des 4 Laboratoires Nationaux de Référence (LNR) pour l'analyse de résidus de pesticides dans les denrées alimentaires s'est tenu le 17 janvier 2023 au titre de l'année 2022. Les 4 mandats étaient représentés par : le SCL Paris pour le mandat céréales et aliments pour animaux, le SCL Montpellier pour le mandat fruits et légumes et l'Anses (unité PBM) pour les deux mandats denrées d'origine animale et méthodes mono-résidus. Des représentants de la DGAI, de la Direction de l'Evaluation des Risques (DER), de la Direction de l'Evaluation des Produits Réglementés (DEPR), et de la Direction de la Stratégie et des Programmes (DSP) de l'Anses, et les laboratoires des différents réseaux étaient présents (40 participants environ). Comme chaque année, les résultats des EIL ont été présentés, ainsi qu'un retour sur le workshop des LRUE et les programmes de travail des LNR. Le LNR mono-résidus a présenté ses récents développements de méthode concernant l'analyse de chlordécone et chlordécol dans les DAOA ainsi que les travaux du groupe de travail sur l'analyse sélective des dithiocarbamates. La DGAI est intervenue pour présenter un point d'actualité sur la mise en place de la police sanitaire unique, et faire un retour sur la dernière réunion du groupe d'experts monitoring. Par ailleurs, un point particulier a été porté sur l'amélioration de la qualité des données issues des PS/PC (projet Qualiplan) et sur la transmission de ces données à l'EFSA (par l'unité CONTAMINE de l'Anses). Enfin, la DSP et la Direction de l'Appui au Pilotage, de la Qualité et de l'Audit de l'Anses ont présenté un point sur la rationalisation des essais interlaboratoires d'aptitude des laboratoires nationaux de référence.

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

0 session(s) de formation

### **Autres formations dans le cadre des activités du LNR**

Sans objet

### **6.5 Organisation d'autres essais interlaboratoires (EIL)**

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

0 EILV

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

0 EILT

### **7. Surveillance, alertes**

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

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

Oui

#### **7.2 Autres activités de surveillance**

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

Oui

### **Cadre de ces activités**

Biotox - Piratox



## Activités dans lesquelles le LNR a été impliqué dans le cadre de "Biotox - Piratox"

Réalisation d'analyses de première intention

### 7.3 Fiches d'alerte ou de signal

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

Non

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

| Acronyme                       | Titre   | Statut   |
|--------------------------------|---|----------|
| Food Processing et chlordécone | Food Processing et chlordécone  | en cours |
| ChlorExpo                      | Exposition alimentaire au chlordécone de la population des Antilles                                     | en cours |
| AMI FDEA                       | Etude de la Fiabilisation des analyses de Dithiocarbamates dans les matrices Eau et Alimentaires        | en cours |
| AMI CHLORDEMIP4FOOD            | Développement d'un polymère à empreinte moléculaire sélectif aux molécules de chlordécone et chlordécol | en cours |
| PARC                           | Partenariat européen pour l'évaluation des risques liés aux substances chimiques                        | en cours |

### 9. Relations avec le CNR

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

Non

### 10. Relations avec le LRUE

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

Non

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

Oui

**Intitulé du LRUE et nom de l'organisation détenant le mandat**

Residues of pesticides (single residues methods), Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA) Stuttgart, Allemagne.

**Le LNR a participé au Workshop organisé par le LRUE**

Oui

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

Oui

**Questions posées au LRUE par le LNR dans l'année**

Echanges (e-mails et réunions) sur la thématique de l'analyse sélective des dithiocarbamates  
Echanges au sujet des résultats obtenus pour 2 couples de composés problématiques dans l'EUPT SRM 17 de 2022.

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

Retrait d'agrément d'un des laboratoires agréés pour l'analyse de chlordécone dans les denrées alimentaires d'origine animale, à sa demande (trop peu d'échantillons reçus pour ces analyses).

**11. Détention d'autres mandats de référence au niveau international**  
**Autres mandats détenus par le LNR dans le même domaine de compétences**  
Aucun

## ANNEXES

### Liste des publications et communications 2022 dans le cadre du mandat de LNR Pesticides par méthodes mono-résidus

*Les noms des auteurs appartenant au LNR sont soulignés. Les publications de cette liste sont sous presse ou publiées.*

#### **Communications nationales** ('conference proceedings ou 'conference paper')

##### *Communication affichée*

Martin D., Y. Devriendt-Renault, T. Guérin, A. Baylet, F. Massat, et J. Parinet. 2022. « Mise en évidence de l'impact des traitements thermiques sur les teneurs en chlordécone contenues dans les aliments et les sols ». Colloque Rencontres Chlordécone 2022, Pointe à Pitre, France, 12-14 décembre 2022

#### **Communications internationales** ('conference proceedings ou 'conference paper')

##### *Communication orale*

Lambert M., A. Daguin, G. Quéré, A. Ducrocq, G. Morin, A. Brisard, C. Inthavong, F. Géralt, et G. Lavison-Bompard. 2022. « Selective analysis of dithiocarbamates by classes: overview of the French working group project ». Joint EURL/NRLs (SRM-FV) Pesticide Residue Workshop 2022, Almeria, Espagne, 13-14 octobre 2022.

##### *Communications affichées*

Lambert M., A. Daguin, G. Quéré, A. Ducrocq, G. Morin, A. Brisard, C. Inthavong, F. Géralt, et G. Lavison-Bompard. 2022. « Selective analysis of dithiocarbamates by classes: overview of the French working group project ». 14th European Pesticide Residue Workshop (EPRW 2022), Bologne, Italie, 19-23 septembre 2022.

Devriendt-Renault Y., F. Massat, T. Guérin, et J. Parinet. 2022. « Impact of Food processing on chlordecone and chlordecol content in animal products by QuEChERS extraction and ID-HPLC-MS/MS ». 18th Annual Workshop On Emerging High-Resolution Mass Spectrometry (HRMS) And LC-MS/MS Applications In Environmental Analysis And Food Safety, Barcelone, Espagne. 10-11 octobre 2022.

#### **Autres** (thèses, rapports de projets, d'expertise, et documents d'appui scientifique et technique)

##### *Brevet*

Bosman, P., A. Combès, M. Lambert, G. Lavison-Bompard, et V. Pichon. « Polymère à empreintes moléculaires, et son utilisation dans la quantification d'un pesticide dans un échantillon ». FR2108363. 30/07/2021.