

Dosage des Résidus de Pesticides dans les Céréales



Laurence DELAIRE

DGCCRF- Laboratoire de Massy

laurence.delaire@dgccrf.finances.gouv.fr



■ LES LABORATOIRES

7 laboratoires en charge de l'analyse des résidus de pesticides :

Lille, Strasbourg, Rennes, Bordeaux, Montpellier,
Massy, St Denis de La Réunion



■ DOMAINES D'APPLICATION

Produits d'origine Végétale :

- ❑ Fruits et légumes
- ❑ Céréales et Produits céréaliers
- ❑ Produits transformés : thé, café, épices, jus de fruits...
- ❑ Produits issus de l'Agriculture Biologique

Produits d'origine Animale : Miel



■ CEREALES ET PRODUITS CEREALIERS

□ Matières Premières :

Blé, Germe de Blé, Maïs, Orge, Seigle, Sarrazin,
Avoine, Sorgho, Triticale, Riz...

Graines oléagineuses : Soja, Colza

□ Mélanges de céréales pour l'alimentation humaine
ou l'alimentation animale



■ REGLEMENTATION

□ Alimentation Humaine :

Arrêté du 10 février 1989 modifié : [Directive 86-362 modifié]

□ Alimentation Animale :

Arrêté du 12 janvier 2001 modifié - substances et produits indésirables dans l'alimentation des animaux [...céréales : Arrêté du 10 février 1989 modifié...]

□ Agriculture Biologique : Règlement (CEE) n°2092/91 modifié



■ LES CONTRÔLES

Où :

- dans les coopératives,
- les organismes stockeurs,
- les minoteries et les meuneries.

A quel stade :

- lors du remplissage d'un silo,
- lors du transfert d'un silo à un autre,
- lors du chargement d'un navire.



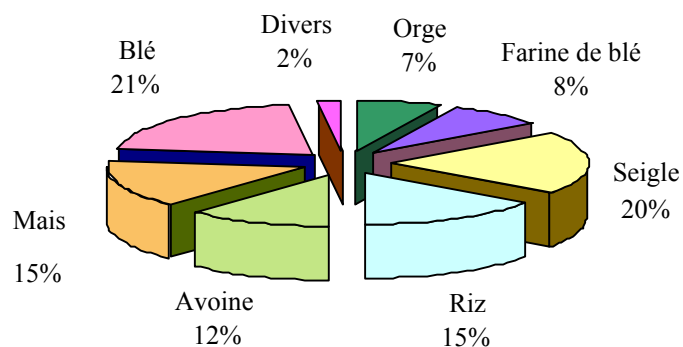
■ LES PRELEVEMENTS

La directive 2002-63 : Méthodes communautaires de prélèvements d'échantillons pour le contrôle officiel des résidus de pesticides sur et dans les produits d'origine animale et végétale

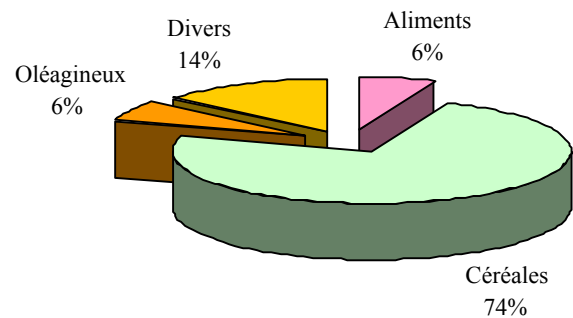
[... Les procédures d'échantillonnage doivent permettre d'obtenir un échantillon représentatif d'un lot à analyser pour déterminer les limites maximales de résidus...]

■ BILAN 2004 - Répartition des prélèvements

Alimentation humaine : 343 échantillons



Alimentation animale : 112 échantillons



■ ALIMENTATION HUMAINE

Résidu	Fréquence	Teneur Maximale (mg/kg)	LMR (mg/kg)
Pyrimiphos Méthyl	61	2,2	5
Chlorpyriphos Méthyl	35	0,13	2
Chlorpyriphos Ethyl	2	0,01	0,2 orge 0,05 autres céréales
Deltaméthrine	37	0,25	1
Dichlorvos	92	1,7	2
Malathion	84	4,1	8
Parathion Méthyl	1	0,01	0,02
Bifenthrine	8	0,28 (seigle)	0,5 froment, orge, avoine, triticales 0,05 autres céréales

■ ALIMENTATION ANIMALE

Résidu	Fréquence	Teneur Maximale (mg/kg)	LMR (mg/kg)
Malathion	18	3,4	8
Pyrimiphos Méthyl	11	5,3	5 (céréales) 10 (son de blé)
Dichlorvos	3	0,65	2
Chlorpyriphos Méthyl	2	0,62	3
Endosulfan	1	0,001	0,5
Heptachlore	1	0,003	0,01
Lindane	1	0,006	0,02
Deltaméthrine	1	0,25	1



■ METHODES D'ANALYSES

- NF 12393 - Méthode multirésidus de détermination par CPG de résidus de pesticides dans les aliments non gras (produits d'origine végétale)
- NF EN ISO 14181 et 14182 - Aliments des Animaux . Détermination des résidus de pesticides organochlorés et organophosphorés. Méthode par Chromatographie en phase gazeuse)
- NF EN 1528 - Recherche et dosage des PCB et des pesticides organophosphorés dans les aliments gras (produits d'origine animale)



■ DESCRIPTIF

- Extraction par solvant suivie d'une étape de partition liquide-liquide
- Séchage
- Purification
- Analyse par GC



■ INCONVENIENTS PHASE D'EXTRACTION

- Méthode manuelle
- Nombre d'étapes
- Consommatrice en solvant
- Qualité des essais...



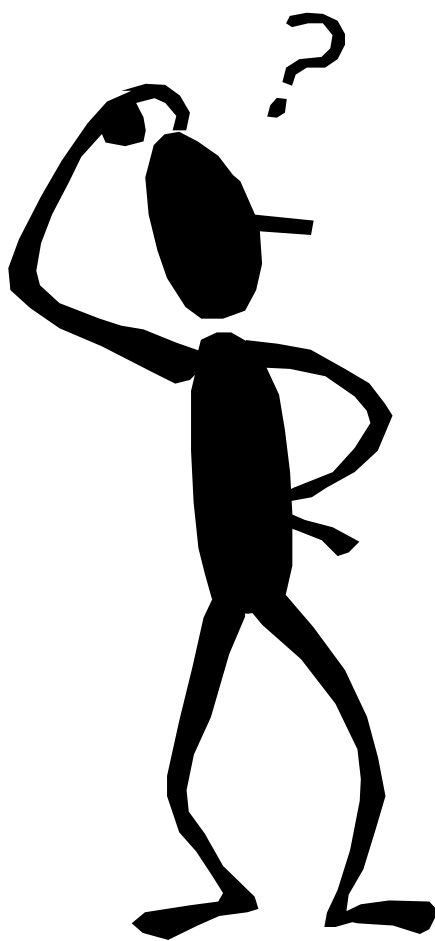
□ ...Qualité des essais...

Mais, Germe de blé, Sarrazin, oléagineux, mélanges...

Présence de résidu ou de matière grasse après
l'extraction incompatible avec une analyse en CPG



Étape supplémentaire pour éliminer la matière grasse





■ OBJECTIFS

- Améliorer la qualité des essais

- Diminuer le nombre d'étapes
 - ⊗ réduire les délais d'analyses
 - ⊗ réduire les coûts

- Automatiser l'extraction



■ CHOIX NOUVELLE METHODE

□ QuEChERS (Anastassiades et al, J.A.O.A.C, vol 86, n°2 (2003)

La méthode n'est pas adaptée aux produits ayant un taux de matière grasse supérieur à 2 % (germe de blé, oléagineux...)



L'EXTRACTION PAR SOLVANT A HAUTE
TEMPERATURE ET SOUS PRESSION (PFE)



- L'EXTRACTION PAR SOLVANT A HAUTE TEMPERATURE ET SOUS PRESSION

- La pression
- La température
- La nature du solvant



■ EFFET DE LA TEMPERATURE

Une augmentation de la température entraîne :

- ❑ L'amélioration de la cinétique d'extraction : une augmentation de 10°C accroît la cinétique d'un facteur compris entre 2 et 3
- ❑ Une diminution des interactions soluté-matrice
- ❑ Une meilleure solubilité des analytes dans le solvant d'extraction



■ ROLE DE LA PRESSION

- Maintenir le solvant à l'état liquide
- Assurer une bonne pénétration du solvant à l'intérieur de la matrice



■ EFFET DE LA TEMPERATURE

Taux de récupération sur un échantillon de blé

	50 °C	70 °C
Dichlorvos	68	71
Pirimiphos Méthyle	79	94
Chlorpyriphos Méthyle	84	99
Malathion	88	97
Parathion Ethyle	91	96



■ RESIDUS DE PESTICIDES DANS UNE FARINE - ESSAI INTER-LABORATOIRE

	Extraction à haute température sous pression par solvant	Méthode classique	Valeur de référence
Pyrimiphos Méthyle	0,19	0,19	0,19
Chlorpyriphos Méthyle	0,19	0,19	0,17
Malathion	0,32	0,28	0,30
Lindane	0,13	0,12	0,11
Deltaméthrine	0,23	0,18	0,21
Lambda-Cyhalotrine	0,17	0,16	0,15

Unités : mg/kg

■ TEST DE REPETABILITE

Résidus de pesticides sur un prélèvement de seigle composé de 8 échantillons primaires

	1	2	3	4	5	6	7	8	Moyenne	Ecart type	CV(r)
Bifenthrine	0,22	0,22	0,28	0,25	0,24	0,26	0,22	0,25	0,24	0,02	9 %
Malathion	1,6	1,6	2,4	2,1	2,1	2,0	1,6	1,9	1,9	0,29	15 %

Unités : mg/kg



■ BILAN

- ❑ diminution d'un facteur 7 de la quantité de solvant,
- ❑ diminution de 60% du temps d'extraction,
- ❑ amélioration de la qualité des extraits ,
- ❑ automatisation.



■ PERSPECTIVES

- ❑ à l'initiative du CETIOM – ITERG : création d'un groupe de travail dédié aux méthodes d'analyse de résidus de pesticides dans les oléagineux :
- ❑ objectif : élaboration d'un protocole commun d'analyse de résidus de pesticides sur graines oléagineuses et huiles végétales
- ❑ présentation de la méthode à la normalisation