

# Etat des lieux des pratiques des laboratoires pour les techniques d'extraction récentes

**L. Amalric**

Septembre 2017

Document final

Avec le soutien de



## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2017, au titre de l'action « Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques ».

Auteur :

*Laurence Amalric*  
*BRGM*  
*l.amalric@brgm.fr*

---

Vérification du document :

*Sophie Lardy-Fontan*  
*LNE*  
*sophie.lardy-fontan@lne.fr*

---

*Christelle Margoum*  
*Irstea*  
*christelle.margoum@irstea.fr*

## Les correspondants

---

AFB : Pierre-Francois Staub, *pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr*

Etablissement : Jean-Philippe Ghestem

Référence du document : Laurence Amalric - Etat des lieux des pratiques des laboratoires pour les techniques d'extraction récentes - BRGM/RP-67276 - Rapport AQUAREF 2017 - 35 p

|                           |                                |
|---------------------------|--------------------------------|
| Droits d'usage :          | <i>Accès libre</i>             |
| Couverture géographique : | <i>National</i>                |
| Niveau géographique :     | <i>National</i>                |
| Niveau de lecture :       | <i>Professionnels, experts</i> |
| Nature de la ressource :  | <i>Document</i>                |



|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Contexte .....</b>                                 | <b>13</b> |
| <b>2. Présentation des techniques d'extraction .....</b> | <b>15</b> |
| 2.1. LA TECHNIQUE D'EXTRACTION SUR DISQUE .....          | 15        |
| 2.2. LA TECHNIQUE D'EXTRACTION PAR SBSE.....             | 16        |
| 2.3. LA TECHNIQUE D'EXTRACTION QUECHERS.....             | 17        |
| <b>3. Résultats de l'enquête.....</b>                    | <b>19</b> |
| 3.1. L'EXTRACTION SUR DISQUE.....                        | 19        |
| 3.2. L'EXTRACTION SUR BARREAU AIMANTE .....              | 20        |
| 3.3. L'EXTRACTION PAR QUECHERS.....                      | 21        |
| 3.4. COMPLEMENT VIA LE SITE DU COFRAC .....              | 22        |
| <b>4. Synthèse et perspectives.....</b>                  | <b>23</b> |
| <b>5. Conclusion.....</b>                                | <b>29</b> |
| <b>6. Bibliographie .....</b>                            | <b>31</b> |

## RESUME

En 2008, la Commission Européenne avait mandaté le Comité Européen de Normalisation (CEN) pour le développement ou l'amélioration de méthodes normalisées en soutien aux exigences de surveillance de l'état écologique et chimique de la Directive Cadre sur l'Eau 200/60/CE car les méthodes européennes issues des groupes de normalisation CEN/TC230 « Analyse de l'eau » et ISO/TC147 « Qualité de l'eau » n'étaient pas toutes compatibles en termes de performance (LQ et incertitudes) et d'applicabilité à l'eau totale.

Ainsi, des groupes de travail internationaux ont élaboré des protocoles d'analyses pour les HAP, les pesticides organochlorés, le pentabromodiphényléther (PBDE) et les organoétains, tous basés sur un dispositif d'extraction en phase solide sur disque large (Speed disk). En 2014 des comparaisons interlaboratoires de validation des projets de normes ont eu lieu ; aucun laboratoire français n'y a contribué à l'exception des organismes d'Aquaref (BRGM, Ineris et LNE). Depuis la parution de ces normes en 2015, il semble qu'aucun laboratoire national ne les propose dans le suivi environnemental réglementaire, bien que ces normes aient démontré leur compatibilité aux exigences QA/QC (prise en compte des matières en suspension, atteinte des limites de quantification et incertitudes exigées). Aquaref a souhaité interroger les laboratoires sur ce constat et plus largement sur leur pratique des techniques d'extraction récentes que sont l'extraction sur barreau aimanté (SBSE Stir Bar Sorptive Extration) et l'extraction par QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged and Safe) bien connue du domaine alimentaire, pour le domaine environnemental. Ces 3 dispositifs d'extraction, Speed disk, SBSE et QuEChERS, peuvent en effet répondre aux exigences de la DCE en termes de limite de quantification et/ou de prise en compte de la fraction totale de l'eau. Plusieurs travaux Aquaref, essais techniques, fiches méthodes ou étude de faisabilité traitent de ces dispositifs.

Une enquête a été menée auprès des laboratoires en 2017, avec un mailing envoyé à 240 contacts dont un maximum de 70 organismes susceptibles d'intervenir dans le domaine environnemental. Un total de 26 laboratoires a fourni une réponse, dont 18 réponses détaillées au questionnaire. Il ressort que les dispositifs d'extraction Speed disk, SBSE ou QuEChERS sont peu utilisés dans le domaine environnemental par les laboratoires. Un maximum de 7 laboratoires pratique la SBSE ou la méthode QuEChERS. La méthode QuEChERS est répandue dans les laboratoires œuvrant également dans le domaine alimentaire/agroalimentaire.

Le faible taux d'utilisation est justifié par différents arguments. Selon leurs activités, les laboratoires connaissent plus ou moins bien ces dispositifs d'extraction. Ils sont satisfaits des performances de leurs méthodes d'analyse et par conséquent peu enclins à la mise en place de nouvelles méthodes notamment en raison du coût important que représentent les tests, le développement et la validation, et certains équipements (SBSE, Speed disk).

Aquaref pourrait appuyer les laboratoires sur différents points :

- des développements de méthodes d'analyse et l'élaboration des projets de normes afin de faciliter la mise au point de méthodes par les laboratoires et mettre à disposition des protocoles harmonisés et répondant aux exigences DCE. Les actions devraient concerner la technique SBSE pour l'analyse des eaux, la technique QuEChERS pour l'analyse des sédiments et du biote. Les paramètres sont ceux des textes réglementaires.
- encourager les laboratoires à tester leur éventuelle méthode QuEChERS lors de la comparaison interlaboratoires prospective sur le biote (gammare) prévue en 2018.
- proposer une comparaison interlaboratoires sur sédiments, pour les paramètres les plus récents non encore couverts par les OCILs.

**Mots clés** (thématique et géographique) : enquête - monitoring environnemental - laboratoires d'analyse - extraction - SBSE - Speed disk - QuEChERS

|                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>FRENCH LABORATORY PRACTICES FOR RECENT EXTRACTION TECHNIQUES</b><br><b>AMALRIC L.</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------|

## ABSTRACTS

In 2008, the European Commission mandated CEN to develop or improve standardized methods in support of the ecological and chemical monitoring requirements of the Water Framework Directive 200/60 /EC as European methods from the CEN / TC230 "Water Analysis" and ISO / TC147 "Water Quality" standardization groups were not all compatible in terms of performance (LOQ and uncertainties) and applicability to whole water.

Therefore, international working groups developed analytical protocols for PAHs, organochlorine pesticides, pentabromodiphenyl ether (PBDE) and organotin, based on a large disk extraction device (Speed disk). In 2014, interlaboratory tests of the draft standards took place; no French laboratory contributed to this, except Aquaref members (BRGM, Ineris and LNE).

Since the publication of these standards in 2015, it appears that no national laboratory offers them in environmental monitoring. Aquaref wished to interview the laboratories on this finding and more broadly on their practice of recent extraction techniques such as stir bar sorptive extraction (SBSE) and QuEChERS (well known in the food industry), for the environmental monitoring. These 3 extraction devices, Speed disk, SBSE and QuEChERS, can indeed meet the requirements of the WFD in terms of limit of quantification and fraction of water.

A survey was carried out at the laboratories in 2017, with a mailing sent to 240 contacts including a maximum of 70 organisms working in environmental monitoring. A total of 26 laboratories provided a response, and 18 replied the questionnaire.

This study shows that Speed disk, SBSE or QuEChERS are little used in the environmental field by laboratories. A maximum of 7 laboratories practice the SBSE or the QuEChERS methods. The QuEChERS method is widely used in laboratories working in the food / agri-food sector.

The poor utilization rate is justified by different arguments. According to their activities, laboratories are more or less familiar with these extraction devices. They are satisfied with the performance of their analytical methods and consequently are reluctant to implement new methods in particular because of the high cost involved in testing, development and validation.

Aquaref could support the laboratories on various points:

- development of analytical methods and development of draft standards in order to facilitate the development of methods by laboratories and make available harmonized protocols that meet WFD requirements. It should concern SBSE for water analysis, QuEChERS for sediment analysis and QuEChERS for biota analysis, for the regulatory parameters.
- encourage laboratories to test their own QuEChERS method in the Aquaref interlaboratory comparison on biota (gammarus) planned for 2018.
- propose an interlaboratory comparison on sediments, for the most recent parameters not yet covered by the ILCOs.

**Key words** (thematic and geographical area) :

French environmental monitoring - laboratories - sample extraction - Stir Bar Sorptive Extraction - Speed disk - QuEChERS

**Etat des lieux des pratiques des laboratoires pour les techniques d'extraction récentes**

Rapport final  
**BRGM/RP-67276-FR**  
septembre 2017

89 3740 46 -625.5

**BRGM/RP-67276-FR**  
septembre 2017

Document public

# Etat des lieux des pratiques des laboratoires pour les techniques d'extraction récentes

Rapport final

**BRGM/RP-67276-FR**  
septembre 2017

Étude réalisée dans le cadre des opérations  
de Service public du BRGM 2015-2017

**L. Amalric**

**Vérificateur :**

Nom : BRISTEAU Sébastien

Fonction : Ingénieur technique

Date : 23/10/2017

Signature : **original signé**

**Approbateur :**

Nom : GABORIAU Hervé

Fonction : Directeur

Date : 25/10/2017

Signature : **original signé**

Le système de management de la qualité et de l'environnement  
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

**Mots-clés** : enquête –laboratoires d’analyse - extraction – SBSE – Speed disk - QuEChERs

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**Amalric L.** (2017) – Etat des lieux des pratiques des laboratoires pour les techniques d’extraction récentes. Rapport final. BRGM/RP-67276-FR, 34 p., 9 ill.

© BRGM, 2017, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l’autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

En 2008, la Commission Européenne avait mandaté le Comité Européen de Normalisation (CEN) pour le développement ou l'amélioration de méthodes normalisées en soutien aux exigences de surveillance de l'état écologique et chimique de la Directive Cadre sur l'Eau 200/60/CE car les méthodes européennes issues des groupes de normalisation CEN/TC230 « Analyse de l'eau » et ISO/TC147 « Qualité de l'eau » n'étaient pas toutes compatibles en termes de performance (LQ et incertitudes) et d'applicabilité à l'eau totale.

Ainsi, des groupes de travail internationaux ont élaboré des protocoles d'analyses pour les HAP, les pesticides organochlorés, le pentabromodiphényléther (PBDE) et les organoétains, tous basés sur un dispositif d'extraction en phase solide sur disque large (Speed disk). En 2014 des comparaisons interlaboratoires de validation des projets de normes ont eu lieu ; aucun laboratoire français n'y a contribué à l'exception des organismes d'Aquaref (BRGM, Ineris et LNE). Depuis la parution de ces normes en 2015, il semble qu'aucun laboratoire national ne les propose dans le suivi environnemental réglementaire, bien que ces normes aient démontré leur compatibilité aux exigences QA/QC (prise en compte des matières en suspension, atteinte des limites de quantification et incertitudes exigées). Aquaref a souhaité interroger les laboratoires sur ce constat et plus largement sur leur pratique des techniques d'extraction récentes que sont l'extraction sur barreau (SBSE Stir Bar Sorptive Extration) et l'extraction par QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged and Safe) bien connue du domaine alimentaire, pour le domaine environnemental. Ces 3 dispositifs d'extraction, Speed disk, SBSE et QuEChERS, peuvent en effet répondre aux exigences de la DCE en termes de limite de quantification et/ou de prise en compte de la fraction totale de l'eau. Plusieurs travaux Aquaref, essais techniques, fiches méthodes ou étude de faisabilité traitent de ces dispositifs.

Une enquête a été menée auprès des laboratoires en 2017, avec un mailing envoyé à 240 contacts dont un maximum de 70 organismes susceptibles d'intervenir dans le domaine environnemental. Un total de 26 laboratoires a fourni une réponse, dont 18 réponses détaillées au questionnaire.

Il ressort que les dispositifs d'extraction Speed disk, SBSE ou QuEChERS sont peu utilisés dans le domaine environnemental par les laboratoires. Un maximum de 7 laboratoires pratique la SBSE ou la méthode QuEChERS. La méthode QuEChERS est répandue dans les laboratoires œuvrant également dans le domaine alimentaire/agroalimentaire.

Le faible taux d'utilisation est justifié par différents arguments. Selon leurs activités, les laboratoires connaissent plus ou moins bien ces dispositifs d'extraction. Ils sont satisfaits des performances de leurs méthodes d'analyse et par conséquent peu enclins à la mise en place de nouvelles méthodes notamment en raison du coût important que représentent les tests, le développement et la validation, et certains équipements (SBSE, Speed disk).

Aquaref pourrait appuyer les laboratoires sur différents points :

- des développements de méthodes d'analyse et l'élaboration des projets de normes afin de faciliter la mise au point de méthodes par les laboratoires et mettre à disposition des protocoles harmonisés et répondant aux exigences DCE. Les actions devraient concerner la technique SBSE pour l'analyse des eaux, la technique QuEChERS pour l'analyse des sédiments et la technique QuEChERS pour l'analyse du biote. Les paramètres sont ceux des textes réglementaires.

- encourager les laboratoires à tester leur éventuelle méthode QuEChERS lors de la comparaison interlaboratoires prospective sur le biote (gammare) prévue en 2018.
- proposer une comparaison interlaboratoires sur sédiments, pour les paramètres les plus récents non encore couverts par les OCILs.

# Sommaire

|                                                         |           |
|---------------------------------------------------------|-----------|
| Sommaire.....                                           | 3         |
| <b>1. Contexte.....</b>                                 | <b>13</b> |
| <b>2. Présentation des techniques d'extraction.....</b> | <b>15</b> |
| 2.1. LA TECHNIQUE D'EXTRACTION SUR DISQUE .....         | 15        |
| 2.2. LA TECHNIQUE D'EXTRACTION PAR SBSE.....            | 16        |
| 2.3. LA TECHNIQUE D'EXTRACTION QUECHERS.....            | 17        |
| <b>3. Résultats de l'enquête .....</b>                  | <b>19</b> |
| 3.1. L'EXTRACTION SUR DISQUE.....                       | 19        |
| 3.2. L'EXTRACTION SUR BARREAU AIMANTE .....             | 20        |
| 3.3. L'EXTRACTION PAR QUECHERS.....                     | 21        |
| 3.4. COMPLEMENT VIA LE SITE DU COFRAC .....             | 22        |
| <b>4. Synthèse et perspectives.....</b>                 | <b>23</b> |
| <b>5. Conclusion.....</b>                               | <b>29</b> |
| <b>6. Bibliographie .....</b>                           | <b>31</b> |

## Liste des figures

|                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Illustration 1 – Exemples de dispositifs d'extraction en phase solide sur disque, automatisé (à gauche) ou manuel (en bas à droite).....                                   | 16 |
| Illustration 2 – Barreau magnétique aimanté (SBSE) et exemple de dispositif automatisé de désorption thermique pour analyse par GC/MS (en bas à droite). .....             | 17 |
| Illustration 3 – Tubes QuEChERS et exemple d'automate d'extraction (en bas). .....                                                                                         | 18 |
| Illustration 4 : Pourcentage de laboratoires utilisant actuellement les dispositifs d'extraction Speed disk, QuEChERS ou SBSE (parmi les 26 réponses).....                 | 23 |
| Illustration 5 : Nombre de laboratoires ayant déclaré avoir un projet d'équipement Speed disk, SBSE ou QuEChERS d'ici 5 ans, parmi les 26 réponses. ....                   | 24 |
| Illustration 6 : Principales raisons sélectionnées parmi 9 propositions, invoquées par les laboratoires n'employant pas les dispositifs Speed disk, QuEChERS ou SBSE. .... | 24 |
| Illustration 7 : Proportion de laboratoires ayant indiqué avoir un besoin de norme, par dispositif d'extraction.....                                                       | 25 |
| Illustration 8 : Matrices et paramètres pour lesquels les laboratoires ont exprimé un besoin en normes d'analyse.....                                                      | 26 |
| Illustration 9 : Proportion de laboratoires ayant indiqué avoir un besoin d'essai interlaboratoires, immédiat ou d'ici 2 à 5 ans, par dispositif d'extraction .....        | 27 |



# 1. Contexte

Pour la recherche des composés organiques présents dans les échantillons d'eaux, les teneurs extrêmement faibles imposent une étape d'extraction et de concentration avant la mesure analytique. Ce prétraitement consiste à extraire les molécules à analyser de leur matrice aqueuse pour les concentrer dans un solvant organique.

Les méthodes d'extraction les plus employées sont :

- l'extraction liquide-liquide qui consiste à transférer, par agitation de l'échantillon avec un solvant non miscible, les polluants de l'eau dans un solvant adapté ;
- l'extraction liquide-solide sur cartouche (SPE : Solid Phase Extraction) où l'échantillon percole à travers une poudre compacte adsorbante (cartouche) qui fixe les polluants. Ces derniers sont ensuite désorbés et concentrés par élution de la cartouche avec un solvant adapté.

L'extraction liquide/liquide est la plus ancienne des méthodes ; l'extraction sur phase solide (extraction liquide-solide) a été développée pour répondre aux besoins de recherche des composés de plus en plus polaires, qui sont mal (voire pas du tout) récupérés par une extraction au solvant. D'autres dispositifs d'extraction pour les matrices liquides ont ensuite été développés telles que l'extraction sur disque large (Speed disk) ou l'extraction sur barreau aimanté recouvert d'absorbant (SBSE : stir bar sorptive extraction).

Pour les matrices solides tels que les sédiments ou les sols, l'extraction se fait généralement à chaud, avec des solvants. Des procédés couplant la mise sous pression (PLE), ou les micro-ondes existent également. Depuis peu, la technique QuEChERS (**Q**uick, **E**asy, **C**heap, **E**fficient, **R**ugged and **S**afe), initialement développé pour les matrices alimentaires, est décliné pour les matrices solides.

Ces dispositifs Speed disk, SBSE et QuEChERS sont susceptibles d'être utilisés par les laboratoires prestataires pour le suivi environnemental national car ils sont, suivant les cas, plus rapides, automatisés, moins gourmands en solvant, moins coûteux, et permettent d'atteindre une limite de quantification très basse.

En 2014, lorsque des membres d'Aquaref ont contribué à la validation de nouvelles normes d'analyses européennes employant la méthode Speed disk pour répondre aux besoins de la DCE, la question de la connaissance de ces dispositifs d'extraction récents par les laboratoires nationaux prestataires s'est posée. Au regard des données disponibles sur le site du Cofrac à cette époque (recherche 2014-2015), les dispositifs Speed disk, SBSE et QuEChERS ne faisaient pas l'objet de pratiques accréditées dans les laboratoires pour les analyses environnementales.

Ainsi, pour connaître le degré d'utilisation de ces dispositifs, la réalisation d'une enquête concernant leur implantation dans les laboratoires a été proposée en 2016, afin de statuer sur la nécessité de

- les inclure dans la liste des méthodes du guide analyse Aquaref (*Opérations d'analyse physico-chimique des eaux et des sédiments en milieu continental dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques*),
- prioriser le soutien des travaux techniques Aquaref,
- identifier des besoins en normalisation,
- prévoir des journées techniques spécifiques,

- se prononcer sur le besoin de comparaisons interlaboratoires.

Cette même année, une journée technique Aquaref autour de la présentation et des avantages apportés par ces outils a été réalisée.

L'enquête a finalement été menée en 2017, les données Cofrac ont été actualisées par interrogation du site public ; les conclusions de cette étude sont détaillées dans le présent rapport. Au préalable, une brève présentation des dispositifs d'extraction est proposée.

## 2. Présentation des techniques d'extraction

### 2.1. LA TECHNIQUE D'EXTRACTION SUR DISQUE

L'extraction en phase solide (SPE) a été découverte en 1974 et est utilisée depuis 1980. Elle permet la récupération des composés présents dans un liquide par adsorption sur des particules solides à base de silice ou de polymères souvent fonctionnalisés. Ces particules solides constituent la phase stationnaire qui est proposée en cartouche (de la forme d'un corps de seringue) ou en disque.

L'échantillon d'eau est percolé sur la cartouche ou le disque et les composés retenus sur le support solide sont ensuite récupérés par un solvant qui les désorbe.

Cette technique est rapidement devenue la plus répandue pour l'extraction des échantillons liquides en raison de sa grande facilité d'utilisation, de la faible quantité de solvant, des phases de natures très variées et dédiées permettant une large application (composés et échantillons très différents), ainsi qu'une évolution rapide des formats disponibles (cartouches de différentes capacités, disques, plaques à 96-puits) et l'existence d'automates de grande capacité adaptés à ces différents formats. L'extraction en phase solide employant des disques est dénommée Speed Disk.

L'extraction en phase solide peut être utilisée pour de nombreux types d'échantillons liquides tels que l'eau, l'urine, le sang, des boissons.

Les cartouches ont un volume de 1 à 5 ml avec une quantité de phase de 30 à 500 mg. Des échantillons trop chargés en MES produisent un colmatage de la cartouche et le plus souvent l'échantillon est filtré au préalable. Cependant, les disques, de par leur diamètre (47 ou 90 mm), permettent une surface de contact plus importante et un débit très élevé (jusqu'à 200 ml/min) même en présence de particules en suspension ; ils peuvent ainsi être utilisés pour des eaux chargées, selon les fournisseurs. Cela en ferait un dispositif très pratique pour les laboratoires dans le cadre de la DCE pour la prise en compte de l'eau totale

L'illustration 1 présente le dispositif d'extraction en phase solide sur disque, dont un automate dénommé SPE-DEX®.

Un rapport Aquaref présente des tests réalisés avec un système d'extraction sur disque automatisé pour les PCB et les pesticides organochlorés dans des eaux chargées [Amalric, 2012]. La fiche méthode Aquaref MA-68 utilise ce dispositif pour l'analyse des hormones de la liste de vigilance européenne.

Au niveau de la normalisation européenne, pour le domaine environnemental, il existe 3 normes et un fascicule documentaire spécialement élaborées sur financement européen pour répondre aux exigences de la DCE, et parus en 2015. Ces documents couvrent les HAP [NF EN 16691], les pesticides organochlorés [NF EN 16193], le pentabromodiphényléther (PBDE) [NF EN 16194] et le tributylétain (TBT) [FD CEN/TS 16692]. Ils ont été développés en vue de l'analyse des composés comme spécifié dans l'Annexe A de la Directive 2008/105/CE, qui depuis a été modifiée par la Directive 2013/39/EU. De très nombreuses normes américaines (EPA methods) utilisent ce dispositif et couvrent l'ensemble des composés organiques pour l'analyse de l'eau potable, tels que les phtalates [EPA method 506], les composés semi-volatils [EPA method 525.3], les pesticides et les retardateurs de flamme [EPA method 527] ou les pesticides azotés et phosphorés [EPA method 507].



*Illustration 1 – Exemples de dispositifs d'extraction en phase solide sur disque, automatisé (à gauche) ou manuel (en bas à droite).*

## 2.2. LA TECHNIQUE D'EXTRACTION PAR SBSE

La technique d'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE Stir bar sorptive extraction) a été présentée dès 1999 [Baltussen, 1999]. Elle est venue compléter les techniques de microextraction telles que l'extraction sur fibre (SPME Solid Phase Micro Extraction) en apportant une quantité de sorbant plus importante pour l'extraction de composés organiques semi-volatils dans l'eau (pesticides, hormones, explosifs, composés odorants) augmentant ainsi la capacité d'extraction pour ces composés.

Un rapport Aquaref [Togola, 2013] présente les potentialités de cette technique pour l'analyse des eaux.

Le principe consiste à plonger dans l'échantillon liquide (eau par exemple) un barreau magnétique enrobé d'un polymère servant de résine absorbante qui va piéger les composés présents, pendant un temps de contact de plusieurs dizaines de minutes, voir quelques heures. Le barreau est retiré de l'échantillon, puis désorbé soit par voie thermique (directement dans le chromatographe en phase gazeuse, GC/MSMS) soit par voie chimique (solvant) préalablement à une analyse par chromatographie en phase liquide (LC/MSMS). Il existe quelques phases absorbante, à choisir selon le type de molécules à rechercher mais la résine de polydiméthylsiloxane (PDMS) est la plus répandue.

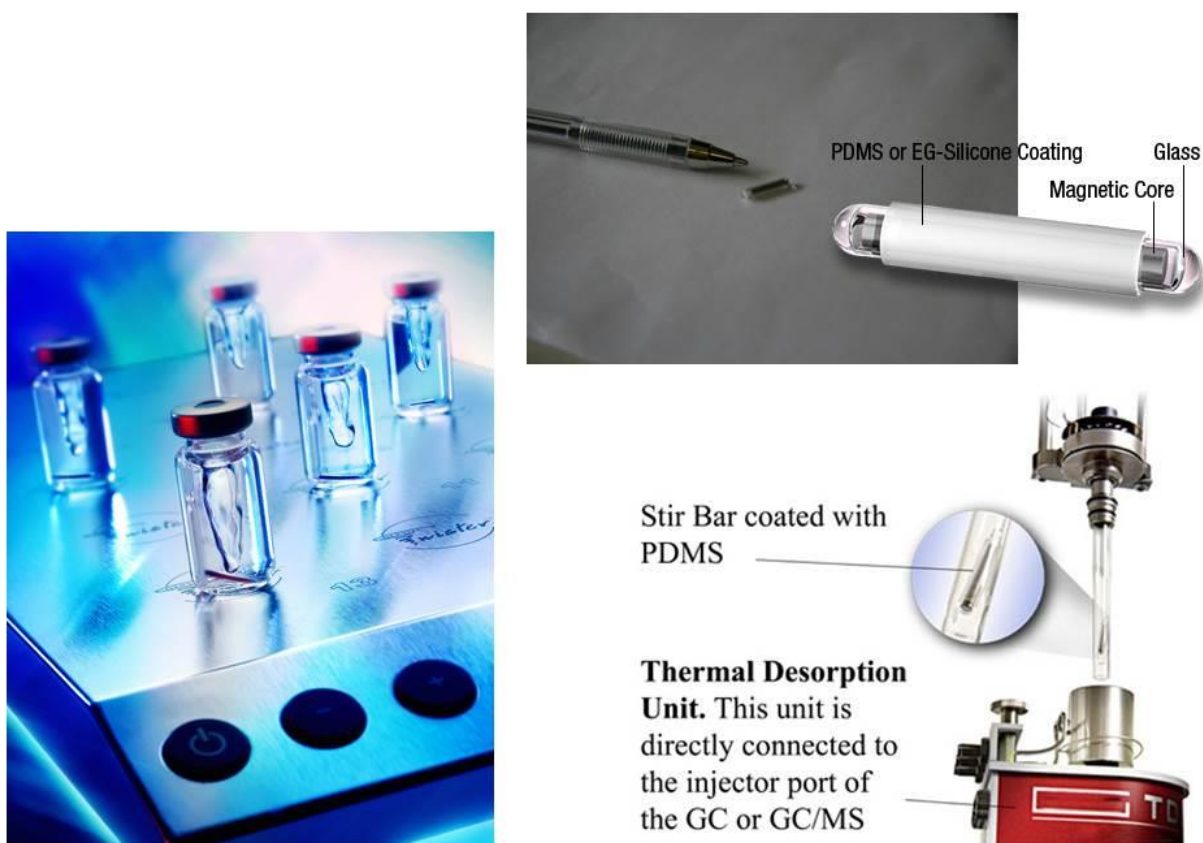
Cette technique permet de réduire largement les volumes de solvants et de descendre à des limites de quantification très basses. En revanche elle demande un certain nombre de manipulations très soignées et présente un coût un peu élevé. Les variables qui influencent l'extraction sont nombreuses (durée, pH, addition de sel inerte, addition d'une substance

organique, vitesse du barreau magnétique, température) et la mise au point d'une méthode est complexe.

Une limitation de la SBSE est le faible degré de connaissance concernant sa capacité à extraire les composés de la phase particulaire, notamment pour les eaux riches en matières en suspension. En effet, l'équilibre établi entre le barreau et le milieu aqueux peut être impacté par l'équilibre existant entre la phase dissoute et la phase particulaire. Il n'est pas encore clairement établi si ce dispositif permet une analyse de la fraction totale de l'eau au sens de la DCE (fraction dissoute et fraction particulaire).

Aquaref a produit des rapports présentant différentes applications et mises au point de méthodes [Amalric, 2014 ; Gonzales 2014 ; Clisson 2015] ainsi que des fiches méthodes [MA15, MA-32 et MA-62].

L'illustration 2 présente l'extraction SBSE.



*Illustration 2 – Barreau magnétique aimanté (SBSE) et exemple de dispositif automatisé de désorption thermique pour analyse par GC/MS (en bas à droite).*

### 2.3. LA TECHNIQUE D'EXTRACTION QUECHERS

La technique de QuEChERS a été créée en 2001-2002 pour l'analyse de médicaments vétérinaires dans les tissus animaux. Elle a rapidement été appliquée à la recherche de pesticides dans les fruits et légumes (2003) avec les travaux de M. Anastassiades.

Elle permet de réduire les coûts liés à l'extraction des différents pesticides, la main-d'œuvre et l'espace nécessaire à l'exécution des manipulations, les déchets générés durant les manipulations, et d'augmenter le rendement de l'extraction. Elle a été nommée en fonction des avantages qu'elle apporte : rapide, facile, abordable, efficace, robuste et sécuritaire (Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged and Safe). L'illustration 3 présente l'extraction QuEChERS.

Aujourd'hui elle est largement utilisée pour le criblage rapide des résidus de pesticides dans les aliments et les produits agricoles (fruits, légumes, miel, tabac, céréales). Une norme européenne est disponible pour les aliments d'origine végétale [NF EN 15662].

Sa simplicité de mise en œuvre ne doit pas cependant occulter le fait qu'elle doit être adaptée selon la matrice et les composés recherchés.

Le principe consiste à centrifuger quelques minutes l'échantillon solide (10 g) avec des réactifs variés selon le besoin (sels, tampons) en présence d'un solvant (10 mL), dans un tube. La phase organique est ensuite analysée par GC ou LC/MSMS après avoir subi une étape de purification sur cartouche.

L'extraction QuEChERS peut également être appliquée aux sédiments. Des travaux Aquaref présentent des applications dans les sédiments pour les pesticides et les PBDE [Lestremau, 2012 ; Riem, 2017] et une étude de faisabilité pour les HAP dans le biote [Cabillic, 2015].



*Illustration 3 – Tubes QuEChERS et exemple d'automate d'extraction (en bas).*

### 3. Résultats de l'enquête

L'enquête a été adressée à tous les laboratoires d'analyses inscrits sur le site Aquaref, dont les laboratoires agréés par le ministère de l'environnement, par mail, soit un listing de 240 adresses représentant 70 organismes.

Les questions, identiques pour les 3 dispositifs d'extraction, permettent aux laboratoires d'indiquer dans quel(s) cadre(s) ils utilisent ces dispositifs, pour quels paramètres et quelles matrices, et de préciser leurs difficultés, leurs besoins et, le cas échéant, les raisons pour lesquelles ils n'emploient pas ces dispositifs dans le domaine environnemental.

Au total, 18 laboratoires ont renseigné le questionnaire et 8 autres ont simplement indiqué par mail qu'ils n'utilisent aucun de ces 3 dispositifs.

L'exploitation des réponses est présentée par dispositif, puis synthétisée pour en dégager les perspectives. Les constats sont faits :

- sur la base du total des 26 réponses (utilisation ou pas),
- sur la base des 18 laboratoires ayant renseigné le questionnaire,
- ou sur la base des réponses positives ou négatives (variables selon les dispositifs) parmi les 18 réponses au questionnaire.

#### 3.1. L'EXTRACTION SUR DISQUE

Seuls 2 laboratoires sur les 26 utilisent la technique d'extraction sur large disque, soit 7% des réponses.

L'intérêt porté à cette technique d'extraction est extrêmement faible ; sur les 16 réponses détaillées, 3 laboratoires seulement ont indiqué y porter un intérêt mais leurs commentaires ne sont pas positifs.

Les raisons pour lesquelles les laboratoires n'emploient pas cette technique sont les suivantes (issues des 16 réponses détaillées) :

- 25% par manque de connaissance de cette technique (4 laboratoires) ;
- 37% des laboratoires estiment que leurs performances actuelles sont suffisantes (6 laboratoires) ;
- 25% (4 laboratoires) évoquent le coût élevé du développement des méthodes ;
- 18% (3 laboratoires) estiment le coût du matériel trop élevé, et notamment l'automatisation en comparaison aux automates d'extraction sur cartouches ;
- 37% (6 laboratoires) reprochent à cette technique son manque de performance, son manque d'automatisation, son manque de robustesse ou sa difficulté d'utilisation, son application limitée à certains types d'eau. Parmi ces laboratoires, 2 ont effectivement réalisé des essais et 1 se base sur des avis extérieurs. Les essais infructueux réalisés par les 2 laboratoires portaient sur les PCDD/F, les PCB et les PBDE ; des faibles rendements d'extraction pour certains paramètres ont été constatés sur eaux chargées. La difficulté de trouver une phase adsorbante qui couvre l'ensemble des paramètres nécessaires est également mentionnée.
- 1 seul laboratoire par manque de normes notamment pour l'analyse «multirésidus de pesticides». Ce faible taux de réponse n'est pas surprenant puisqu'il existe déjà 3 normes européennes et un fascicule documentaire couvrant les HAP [NF EN 16691], les

pesticides organochlorés [NF EN 16193], le pentabromodiphényléther (PBDE) [NF EN 16194] et le tributylétain [FD CEN/TS 16692].

La très grande majorité des laboratoires non équipés de la technique d'extraction Speed disk (16 laboratoires parmi les 18 réponses au questionnaire) n'a pas l'intention de s'équiper. On peut très vraisemblablement y ajouter les 8 laboratoires ayant répondu par mail, vu leur manque d'intérêt pour le questionnaire. En effet, très peu de laboratoires envisage l'achat d'un système d'extraction sur disque, d'ici 2 ans (2 réponses) ou d'ici 2 à 5 ans (1 réponse).

En ce qui concerne les besoins des laboratoires relatifs à ce dispositif d'extraction :

- un besoin de normes est exprimé majoritairement (10 laboratoires sur 18) ; compte tenu du très petit nombre de laboratoires équipés de cette technique, le besoin est issu de laboratoires ne la pratiquant pas. Les demandes concernent les eaux naturelles (douces et salines) et les eaux résiduaires pour les paramètres HAP et PCB en simultané, les pesticides en « multirésidus », les médicaments en « multirésidus », les alkylphénols, les chloroanilines, les hydrocarbures, les PBDE, les PCB.
- il n'y a pas de demande immédiate pour l'organisation d'une comparaison interlaboratoires dédiée, ce qui est attendu compte tenu du très petit nombre de laboratoires équipés. Un intérêt pour participer à une comparaison interlaboratoire dans les 2 à 5 ans est exprimé par 2 laboratoires, l'un méconnaît la technique, l'autre s'interroge sur un projet de développement. La demande concerne les pesticides, les HAP, les PCB, les médicaments, les alkylphénols et les chloroanilines dans les eaux résiduaires.

### **3.2. L'EXTRACTION SUR BARREAU AIMANTE**

Moins de 30% des laboratoires utilisent la technique SBSE (7 laboratoires sur 26).

Le manque d'intérêt pour la technique SBSE est revendiqué par presque 40% des participants (10 laboratoires). D'après les réponses détaillées de 11 laboratoires, cette technique n'est pas utilisée en raison :

- d'un manque de connaissance de cette technique pour presque 30% (3 laboratoires) ;
- de performances actuelles suffisantes par d'autres techniques pour presque 30% (3 laboratoires) ;
- du coût trop élevé que représenterait le développement des méthodes par SBSE pour 20% (2 laboratoires) ou du coût du matériel pour 10% (1 laboratoire) ;
- d'un défaut de performance pour 2 laboratoires qui ont effectivement réalisé des essais non concluants sur les organoétains dans les eaux résiduaires ou sur des approches multi-résidus (20% des laboratoires). L'absence d'adsorbants de nature et de taille différentes est déplorée, ainsi que le fait que ce ne soit pas applicable à toutes les matrices ;
- de l'absence de normes pour presque 40% (4 laboratoires) dont une norme pour l'analyse «multirésidus de pesticides».

Aucun laboratoire parmi les 11 non dotés de cette technique n'a l'intention de s'équiper à l'exception d'1 qui envisage l'acquisition du dispositif d'ici 2 à 5 ans. On peut très vraisemblablement y ajouter les 8 laboratoires ayant répondu par mail, vu leur manque d'intérêt pour le questionnaire.

En ce qui concerne les besoins des laboratoires relatifs à l'extraction SBSE :

Les 2/3 des laboratoires n'ont pas de besoin de normes d'analyse. Le tiers des laboratoires exprimant ce besoin est constitué pour moitié de laboratoires utilisant déjà cette technique. Les demandes concernent les eaux naturelles (douces et salines) et les eaux résiduaires pour les paramètres HAP et PCB en simultané, les pesticides en « multirésidus », les médicaments en « multirésidus », les alkylphénols, les chloroanilines, les PBDE, les PCB.

Concernant les comparaisons interlaboratoires, 2 laboratoires expriment leur intérêt immédiat pour des paramètres qu'ils pratiquent déjà dans les eaux. 4 autres laboratoires utilisant cette technique expriment leur intérêt dans les 2 à 5 ans à venir. La demande concerne les HAP, PCB, pesticides, médicaments, alkylphénols et chloroanilines dans les eaux douces, salines et résiduaires.

Concernant les pratiques actuelles, les 7 laboratoires qui mettent en œuvre cette technique le font essentiellement pour la surveillance environnementale (6 laboratoires sur 7) et le contrôle sanitaire - eau d'alimentation (5 laboratoires sur 7). Un laboratoire réalise ponctuellement des expertises sur la matrice eau. Deux laboratoires sont actuellement en cours de développement de leurs méthodes par SBSE.

Deux populations quasi égales de laboratoires se dégagent, l'une (3 laboratoires) utilisant cette technique pour une famille ou application très ciblée, l'autre (4 laboratoires) l'utilisant pour un large spectre de composés (pesticides, HAP, PCB, PBDE).

**3.3. L'EXTRACTION PAR QUECHERS**

6 laboratoires sur 26 utilisent cette technique, soit un peu plus de 20%.

Les raisons invoquées par les laboratoires qui n'utilisent pas cette technique (12 sur les 18 ayant renseigné le questionnaire) sont les suivantes :

- le manque de connaissance de cette technique pour 40% (5 laboratoires) ;
- des performances actuelles suffisantes avec d'autres techniques (micro-ondes, extraction à chaud sous pression) pour 40% (5 laboratoires).

La très grande majorité de ces laboratoires non équipés (12 laboratoires) n'a pas l'intention de s'équiper. On peut très vraisemblablement y ajouter les 8 laboratoires ayant répondu par mail, vu leur manque d'intérêt pour le questionnaire.

En ce qui concerne les besoins des laboratoires pour l'extraction QuEChERS :

60% des laboratoires n'a pas de besoin normatif. Les 7 laboratoires formulant ce besoin sont majoritairement ceux qui utilisent déjà de la technique (5 laboratoires). Leurs demandes concernent d'une part les sédiments pour l'analyse des HAP et PCB en simultané, des pesticides, du glyphosate et de l'AMPA, des médicaments, des alkylphénols, des chloroanilines, des PFC et d'autre part le biote pour l'analyse des HAP et des pesticides.

La demande pour des comparaisons interlaboratoires, est formulée par 7 laboratoires dont 5 qui pratiquent déjà cette technique. 5 laboratoires expriment leur intérêt dans les 2 à 5 ans à venir et 2 laboratoires expriment leur intérêt immédiat pour des paramètres qu'ils analysent. La demande concerne les sédiments (HAP, PCB, pesticides, glyphosate et AMPA, médicaments, alkylphénols, chloroanilines, PBDE, PFC), le biote (PBDE) et les eaux douces et résiduaires (HAP, PCB, pesticides).

Concernant les pratiques actuelles, les 6 laboratoires pratiquant la technique QuEChERS le font principalement pour le domaine de l'alimentaire (5 laboratoires) pour la recherche de pesticides mais la moitié a étendu sa pratique à la surveillance environnementale (dont 1 en cours de développement) pour la recherche de pesticides et autres composés organiques dont les PBDE.

Parmi ces 6 laboratoires, certains mentionnent quelques points faibles pour cette technique :

- manque d'automatisation (1 laboratoire),
- absence de norme d'analyse (1 laboratoire),
- faible reproductibilité (1 laboratoire pour des essais sur les moules).

### **3.4. COMPLEMENT VIA LE SITE DU COFRAC**

Pour préciser la liste des laboratoires employant ces dispositifs d'extraction sous accréditation, les données de 2014 issues de la consultation du site du Cofrac ont été mises à jour. Le site public a été interrogé le 7 août 2017 par la recherche dans les portées d'accréditation, des 3 dispositifs d'extraction.

Pour l'extraction sur disque large, l'information ne peut pas être connue car l'intitulé est *extraction en phase solide (SPE)* qui ne permet pas de faire la distinction entre disque ou cartouche.

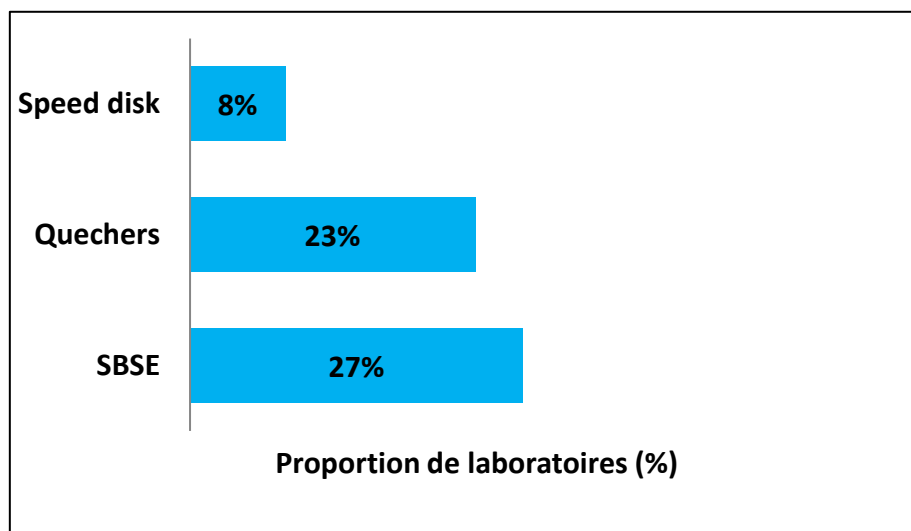
Deux laboratoires proposent des méthodes utilisant l'extraction SBSE, respectivement pour l'analyse des phénols et chlorophénols dans les eaux douces et les eaux résiduaires, et pour l'analyse des pesticides, HAP, PCB, PBDE, chlorobenzènes et chloronitrobenzènes dans les eaux douces. Cette technique est plus répandue dans les portées d'accréditation pour les matrices vins et spiritueux (4 laboratoires).

Aucune méthode mentionnant le QuEChERS pour l'analyse des eaux ou des sédiments (ou des sols) n'a été identifiée. En revanche 7 laboratoires proposent des méthodes QuEChERS pour l'analyse de résidus de pesticides et de contaminants organiques dans les denrées alimentaires destinées à l'homme ou aux animaux et les matrices biologiques d'origine animale.

## 4. Synthèse et perspectives

### ***Présence des techniques SBSE, QuEChERS et Speed disk dans les laboratoires***

On constate, sur la base des réponses des 26 laboratoires qui ont répondu à l'enquête (dont 18 réponses détaillées), que les techniques d'extraction des échantillons par QuEChERS et SBSE sont utilisées par environ 25% d'entre eux (illustration 4). Le dispositif sur disque large est en revanche très peu répandu (8%).



*Illustration 4 : Pourcentage de laboratoires utilisant actuellement les dispositifs d'extraction Speed disk, QuEChERS et SBSE (parmi les 26 réponses).*

La très grande majorité des laboratoires qui ne disposent pas de ces techniques d'extraction (de 11 à 16 laboratoires parmi les 18 ayant répondu au questionnaire) n'a pas l'intention de s'équiper dans un avenir proche (2-5 ans) (illustration 5).

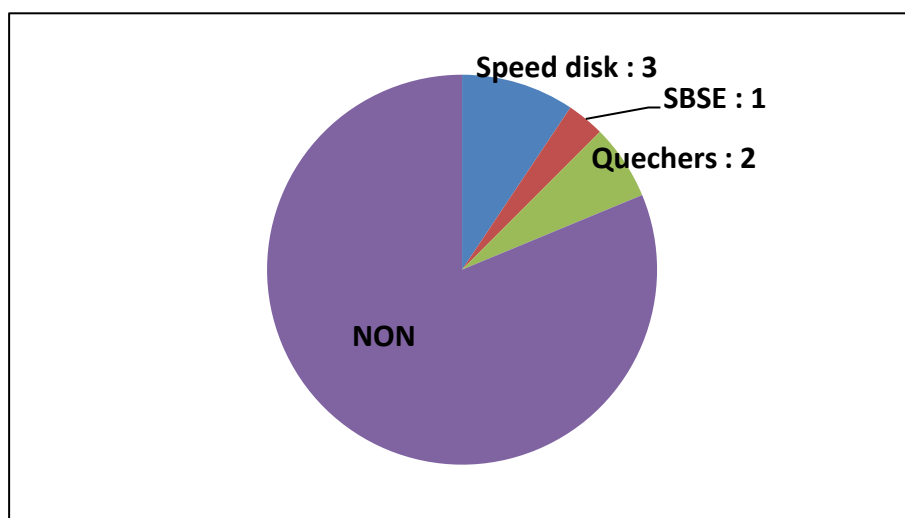


Illustration 5 : Nombre de laboratoires ayant déclaré avoir un projet d'équipement Speed disk, SBSE ou QuEChERS d'ici 5 ans, parmi les 26 réponses.

Cette faible pratique pour le domaine environnemental se justifie principalement par une méconnaissance des 3 dispositifs pour 25 à 38 % des laboratoires selon les techniques, et par des performances actuelles suffisantes pour 27 à 38% des laboratoires (illustration 6). Le coût élevé nécessaire à la réalisation des développements avec ces nouveaux dispositifs est également mis en avant par 10 à 25% des laboratoires (illustration 6). Enfin, l'absence de normes de référence est préjudiciable uniquement pour la technique SBSE (illustration 6).

Des performances insuffisantes (illustration 6) sont soulignées pour le dispositif sur disque large (pour le dispositif automatisé SPE-DEX® principalement) par 28% des laboratoires (6) et pour la SBSE 18% des laboratoires (2).

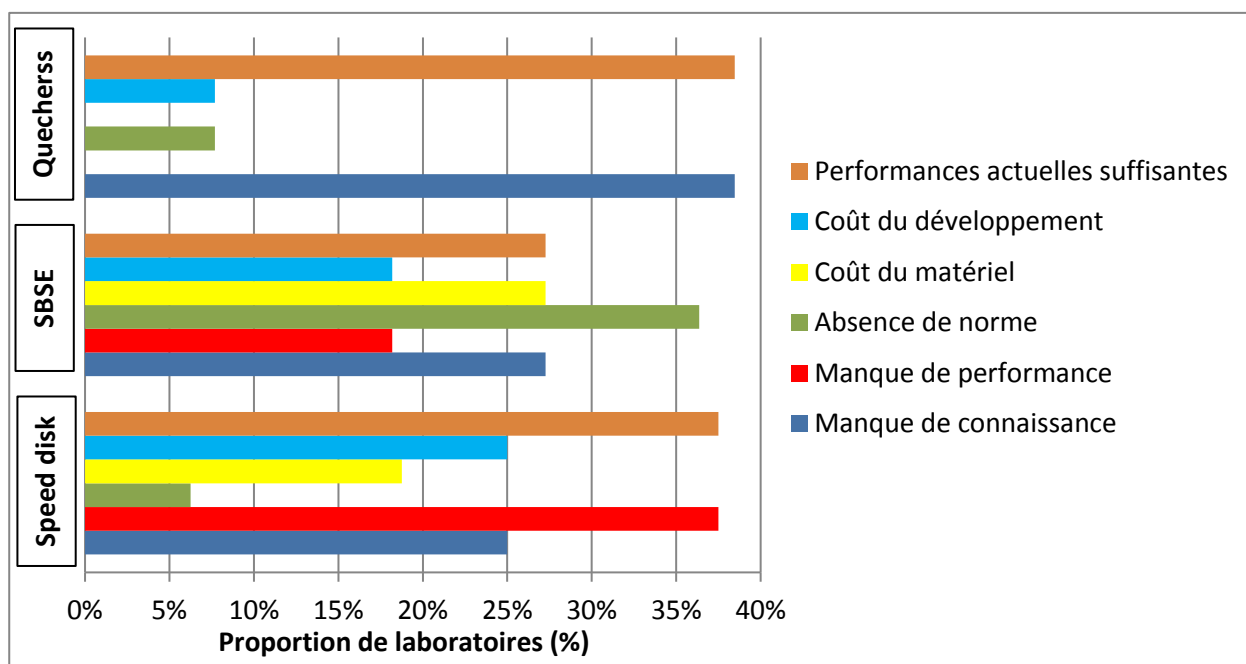


Illustration 6 : Principales raisons sélectionnées parmi 9 propositions, invoquées par les laboratoires n'employant pas les dispositifs Speed disk, QuEChERS ou SBSE.

Ainsi, il semble qu'Aquaref puisse encore avoir un petit rôle à jouer pour faire mieux connaître ces techniques d'extraction, mais une journée technique dédiée aux méthodes d'extraction a déjà eu lieu en 2016. Cela peut se faire au moyen des documents existants, fiches méthodes ou documents techniques présentant les avantages et limites de ces techniques, et par le relais de l'AFNOR pour la diffusion large des normes en préparation afin d'inciter les laboratoires à contribuer au plus tôt à la mise en place de nouveaux dispositifs. En revanche, pour la SBSE il semble que la préparation d'un document normatif ou d'un protocole d'utilisation puisse aider les laboratoires à déployer cette technique.

### Besoin normatif : substances et matrices

Les laboratoires n'identifient pas l'absence de normes comme la raison principale de la non utilisation de ces techniques, à l'exception de la technique SBSE (40% des laboratoires).

Cependant, en ce qui concerne le besoin des laboratoires à disposer de normes d'analyse, les réponses sont partagées (illustration 7). La majorité n'exprime pas de besoin pour les techniques SBSE et QeChERS. Pour le dispositif Speed-disk le besoin de norme est majoritaire ; il est issu de laboratoires ne pratiquant pas cette technique. Ce score est surprenant au vu du manque d'intérêt prononcé par les laboratoires et de l'existence de 3 normes [NF EN 16191, NF EN 16193, NF EN 16194]. Cela peut peut-être provenir d'une plus grande complexité de mise en œuvre de l'extraction en phase solide avec les disques par rapport aux cartouches (choix du disque, des différents solvants, du temps de contact sur le disque ...).

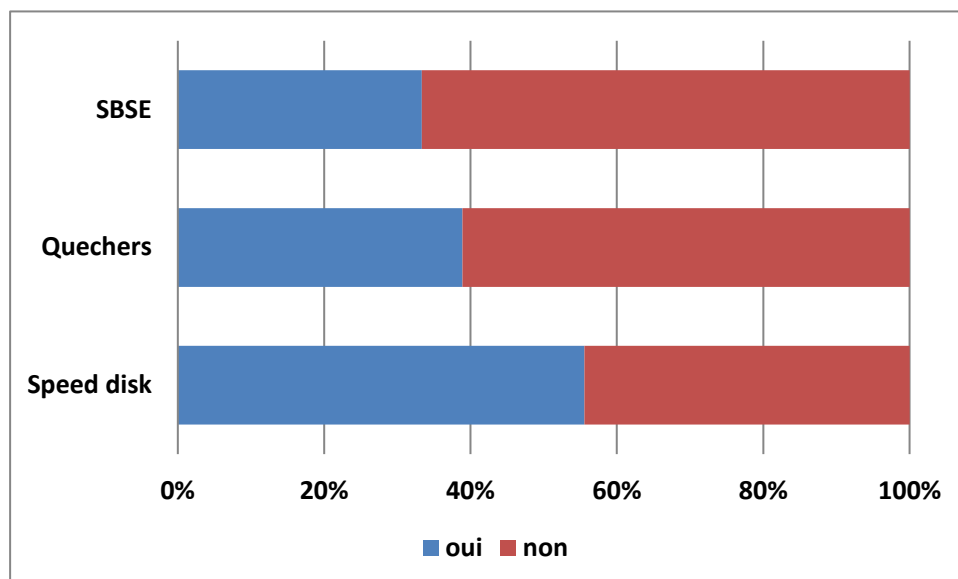


Illustration 7 : Proportion de laboratoires ayant indiqué avoir un besoin de norme, par dispositif d'extraction.

Les besoins en normes d'analyse exprimés concernent différents compartiments environnementaux selon les techniques (illustration 8).

Pour les eaux, il s'agit d'analyses multirésidus pour les HAP et PCB, les pesticides, les médicaments, les alkylphénols, les chloroanilines et les PBDE, dans les eaux douces, salines et résiduelles, par SBSE et Speed disk.

Pour les sédiments, la demande concerne la technique QuEChERS pour l'analyse des HAP et PCB en simultané, des pesticides, du glyphosate et de l'AMPA, des médicaments, des alkylphénols, des chloroanilines et des PFC.

Pour le biote un besoin de normes pour l'analyse des HAP et des pesticides par QuEChERS est mentionné.

|                  | SBSE                                                                                                                                                                                 | Speed disk                                                                                                                                                                                 | QuEChERS                                                                                                                                                                                                               |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Eaux douces      | Alkylphénols (1 laboratoire)<br>Chloroanilines (1 laboratoire)<br>HAP et PCB (5 laboratoires)<br>Médicaments (2 laboratoires)<br>PBDE (1 laboratoire)<br>Pesticides (4 laboratoires) | Alkylphénols (1 laboratoire)<br>Chloroanilines (1 laboratoire)<br>HAP et PCB (5 laboratoires)<br>Médicaments (2 laboratoires)<br>PBDE (1 laboratoire)<br>Pesticides (4 laboratoires)       | -                                                                                                                                                                                                                      |
| Eaux résiduaires | Alkylphénols (1 laboratoire)<br>Chloroanilines (1 laboratoire)<br>HAP et PCB (5 laboratoires)<br>Médicaments (2 laboratoires)<br>PBDE (1 laboratoire)<br>Pesticides (4 laboratoires) | Alkylphénols (1 laboratoire)<br>Chloroanilines (1 laboratoire)<br>HAP et PCB (5 laboratoires)<br>Médicaments (2 laboratoires)<br>PBDE (1 laboratoire)<br>Pesticides (4 laboratoires)       | -                                                                                                                                                                                                                      |
| Eaux salines     | Alkylphénols (1 laboratoire)<br>Chloroanilines (1 laboratoire)<br>HAP et PCB (1 laboratoire)<br>Médicaments (1 laboratoire)<br>Pesticides (1 laboratoire)                            | Alkylphénols (1 laboratoire)<br>Chloroanilines (1 laboratoire)<br>HAP et PCB (1 laboratoire)<br>Hydrocarbures (1 laboratoire)<br>Médicaments (1 laboratoire)<br>Pesticides (1 laboratoire) | -                                                                                                                                                                                                                      |
| Sédiments        | -                                                                                                                                                                                    | -                                                                                                                                                                                          | Alkylphénols (1 laboratoire)<br>Chloroanilines (1 laboratoire)<br>Glyphosate, AMPA (1 laboratoire)<br>HAP et PCB (2 laboratoires)<br>Médicaments (1 laboratoire)<br>Pesticides (2 laboratoires)<br>PFC (1 laboratoire) |
| Biote            | -                                                                                                                                                                                    | -                                                                                                                                                                                          | HAP (3 laboratoires)<br>Pesticides (3 laboratoires)                                                                                                                                                                    |

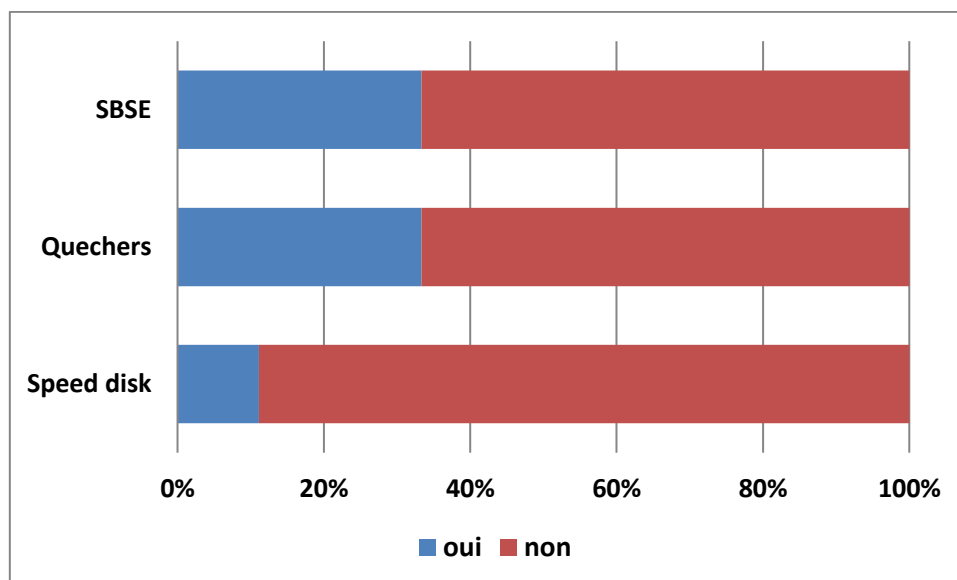
*Illustration 8 : Matrices et paramètres pour lesquels les laboratoires ont exprimé un besoin en normes d'analyse..*

De plus, les quelques laboratoires qui prévoient l'acquisition de ces dispositifs (1 à 3, soit 5 à 10% ; illustration 5) envisagent des applications pour les sédiments avec le QuEChERS, pour les eaux résiduaires avec la SBSE et pour les eaux douces avec le large disque (Speed disk).

**L'élaboration de projets de normes par Aquaref pourrait permettre d'initier le processus de normalisation, d'une part de la technique SBSE pour l'analyse des eaux et d'autre part de la technique QuEChERS pour l'analyse des sédiments et du biote et répondre ainsi au besoin des laboratoires pour le domaine environnemental.**

### **Besoin en comparaisons interlaboratoires (CILs)**

Bien évidemment, compte tenu du grand nombre de laboratoires ne pratiquant pas ces techniques ou ne les jugeant pas utiles pour leurs applications, le nombre de réponses négatives à cette question est le plus important (illustration 9). Néanmoins on peut constater deux positions.



*Illustration 9 : Proportion de laboratoires ayant indiqué avoir un besoin d'essai interlaboratoires, immédiat ou d'ici 2 à 5 ans, par dispositif d'extraction*

Pour les 2 techniques les plus répandues dans les laboratoires, SBSE et QuEChERS, un besoin immédiat de disposer de comparaisons interlaboratoires est exprimé respectivement par 2 laboratoires, pour des paramètres qu'ils pratiquent déjà dans les eaux. Des besoins d'ici 2 à 5 ans, exprimés pour 4 ou 5 laboratoires, concerne :

- les HAP, PCB, pesticides, médicaments, alkylphénols et chloroanilines dans les eaux douces, salines et résiduaires pour la SBSE et le QuEChERS ;
- les PBDE dans les eaux résiduaires pour la SBSE.
- les HAP, PCB, pesticides dans les sédiments pour le QuEChERS ;
- les PBDE dans le biote pour le QuEChERS.

Pour la technique Speed disk il n'y a pas de demande immédiate d'EIL. Un intérêt à participer à un EIL avec cette technique dans les 2 à 5 ans est exprimé par 2 laboratoires, l'un méconnaît la technique, l'autre s'interroge sur un projet de développement ce qui rend ce constat fragile. La demande concerne les pesticides, HAP, PCB, pesticides, médicaments, alkylphénols, chloroanilines dans les eaux résiduaires.

Les paramètres réglementés dans les eaux douces et résiduaires sont couverts par les 2 OCILs nationaux ; les laboratoires ont donc la possibilité d'évaluer toutes leurs méthodes lors de ces essais, dont ces 3 techniques d'extraction. C'est effectivement le cas avec un maximum de 1 ou 2 laboratoires selon les paramètres, qui pratiquent la méthode SBSE dans ces essais dans les eaux.

Pour les sédiments, des essais sont disponibles au niveau national (AGLAE et Bipéa) et au niveau international (EPTIS). En revanche, tous les paramètres actuellement réglementés ne sont pas couverts.

Pour le biote, les essais interlaboratoires sont à ce jour inexistantes au niveau national (source EPTIS au 07/08/2017 [EPTIS]). Une comparaison interlaboratoires exploratoire Aquaref est prévue en 2018 sur le gammare (crustacé), en vue de son transfert auprès des OCILs nationaux. Des comparaisons interlaboratoires sur le biote sont disponibles en Europe ; on peut disposer

d'essais sur le muscle de poisson, le foie de poisson ou le tissu de coquillage pour les métaux, les pesticides organochlorés, les chlorobiphényles, les dioxines et PCB-like, les HAP, les organoétains et les PBDE (organisme Quasimeme, source EPTIS au 07/08/2017 [EPTIS]). Les laboratoires peuvent donc évaluer leurs méthodes d'analyse et démontrer leur aptitude sur ces matrices et paramètres.

Il faut ajouter qu'il existe, pour le biote et les sédiments, des matériaux de référence certifiés (MRC) que les laboratoires peuvent utiliser pour valider leurs méthodes.

**Ainsi, une éventuelle CIL Aquaref, spécifiquement dédiée aux techniques d'extraction pour les eaux douces et résiduaire, ne se justifie pas. Pour le biote, un essai prospectif sur gammare sera organisé en 2018 avec pour objectif d'évaluer l'aptitude des laboratoires sur ce type d'analyse. Pour les sédiments, tous les paramètres réglementaires ne sont pas actuellement couverts par les OCILs. Une CIL prospective sur cette matrice pourrait permettre, d'une part aux laboratoires de tester plusieurs de leurs techniques, et d'autre part de disposer des données de performance de la profession au niveau national pour les paramètres les plus récents.**

## 5. Conclusion

Il ressort de cette enquête, à l'examen des 26 réponses reçues, que les techniques d'extraction sur disque large Speed disk, par SBSE ou par QuEChERS sont utilisées dans le domaine environnemental par un tout petit nombre de laboratoires. Ces dispositifs d'extraction sont plus ou moins bien connus des laboratoires, selon leurs activités. La méthode QuEChERS est très commune dans les laboratoires œuvrant dans le domaine alimentaire/agroalimentaire.

Les laboratoires sont satisfaits des performances de leurs méthodes d'analyse pour le domaine environnemental et ils sont réticents à la mise en place de nouveaux dispositifs en raison du coût important que représentent les tests, le développement et la validation de nouvelles méthodes.

Les matériaux de référence certifiés sont disponibles pour les matrices sédiment et biote ; les laboratoires peuvent en disposer pour valider leurs méthodes utilisant ces dispositifs d'extraction.

Des normes d'analyses décrivant l'emploi de ces différents dispositifs pour un large spectre de composés organiques leur seraient utiles pour réduire le temps et le budget dédiés aux développements.

Ainsi, pour Aquaref, l'élaboration des projets de normes pourraient permettre d'initier le processus de normalisation. Les actions devraient concerner la technique SBSE pour l'analyse des eaux, la technique QuEChERS pour l'analyse des sédiments et pour l'analyse du biote.

Compte tenu des CIL existantes sur le plan national et international, une CIL spécifiquement dédiée aux techniques SBSE ou Speed disk pour les eaux ne se justifie pas. Ces méthodes lorsqu'elles sont pratiquées par les laboratoires peuvent déjà être évaluées dans les essais inter laboratoires nationaux qui couvrent tous les paramètres actuellement réglementés. Pour le biote, l'organisme néerlandais Quasimeme et dans une moindre mesure l'espagnol ielab proposent des CIL sur le muscle et le foie de poisson, et le tissu de coquillage. En revanche, pour les sédiments, tous les paramètres réglementaires ne sont pas actuellement couverts par les OCILs. Une CIL prospective sur cette matrice pourrait permettre, d'une part aux laboratoires de tester plusieurs de leurs techniques, et d'autre part de disposer des données de performance de la profession au niveau national pour les paramètres les plus récents.



## 6. Bibliographie

Amalric L. (BRGM) - Applicabilité et performances de la technique SPE-DEX® pour les polychlorobiphényles et les pesticides organochlorés – Rapport AQUAREF 2012

Amalric Laurence – SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) et capacité de récupération des composés présents sur les particules – étude sur les composés phénoliques – Rapport AQUAREF 2014 – BRGM/RP-65454-FR.

Baltussen, E., Sandra, P., Cramers, C., David, F. (1999) Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. Journal of Microcolumn Separations 11, 737-747

Cabillic J. et al. (LNE) - Rapport d'étape sur l'Etude de faisabilité de l'extraction et/ou de la purification par QuEChERS pour l'analyse des HAP dans le biote – Rapport AQUAREF 2015

Clisson C et al. (INERIS) – Evaluation de la méthode de traitement d'échantillon par extraction sur barreau absorbant (SBSE) pour la mesure de pesticides à des niveaux traces dans les eaux brutes des milieux aquatiques – Rapport AQUAREF 2015

EPTIS <https://www.eptis.bam.de/en/index.htm>

EPA Method 506 Determination of phthalate and adipate esters in drinking water by liquid-liquid extraction or liquid-solid extraction and gas chromatography with photoionization detection - Revision 1.1.

EPA Method 507 Determination of Nitrogen- and Phosphorus-Containing Pesticides in Water by Gas Chromatography with a Nitrogen-Phosphorus Detector - Revision 2.1.

EPA Method 525.3 Determination of semivolatile organic chemicals in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS) - Revision 1.0.

EPA Method 527 Determination of Selected Pesticides and Flame Retardants in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column and Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry.

FD CEN/TS 16692 Mai 2015 Qualité de l'eau - Dosage du tributylétain (TBT) dans la totalité des échantillons d'eau - Méthode par extraction sur phase solide (SPE) avec disques SPE et chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse triple quadrupôle, AFNOR

Gonzalez Jean-Louis et al. (IFREMER) - Développement de la technique SBSE: automatisation, extension de la technique aux composés polaires («valise SBSE») – Rapport Final AQUAREF 2014

NF EN 15662 Janvier 2009 - Aliments d'origine végétale - Méthode polyvalente de détermination des résidus des pesticides par CG-SM et SL/SM/SM avec extraction/partition avec de l'acétonitrile et nettoyage par SPE dispersés - Méthode QuEChERS, AFNOR

NF EN 16691 Novembre 2015 Qualité de l'eau - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sélectionnés dans des échantillons d'eau totale - Méthode par extraction en

phase solide (SPE) avec disques SPE, avec couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM), AFNOR

NF EN 16693 Novembre 2015 Qualité de l'eau - Dosage des pesticides organochlorés (POC) dans la totalité de l'échantillon d'eau - Méthode par extraction en phase solide (EPS) avec disques SPE, avec couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM), AFNOR

NF EN 16694 Novembre 2015 Qualité de l'eau - Dosage du pentabromodiphényléther (PBDE) dans des échantillons d'eau totale - Méthode par extraction en phase solide (SPE) avec disques SPE, avec couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM), AFNOR

Lestremau François, Application de la méthodologie Quechers sur l'extraction des pesticides et des polybromodiphényléthers (PBDE) dans les sédiments - Evaluation préliminaire - Rapport AQUAREF 2012

MA15 Produits phytosanitaires - Méthode d'analyse dans les eaux - Phase dissoute SBSE-LC-MSMS, Fiche méthode Aquaref  
*Aquaref\_2013\_D1b\_Irstea\_MA15-Produits\_phytosanitaires\_Phase\_dissoute\_VF.pdf*

MA-32 Produits phytosanitaires - Méthode d'analyse dans les eaux - Phase dissoute SBSE-GC-MS, Fiche méthode Aquaref

MA-62 Phénols, triclosan et méthyltriclosan - Méthode d'analyse dans les eaux - fraction dissoute SBSE-GC-MS, Fiche méthode Aquaref  
*Fiche méthode Aquaref MA-62*

MA-68 Hormones naturelles et synthétiques - Méthode d'analyse dans les eaux- Eau brute- par extraction sur phase solide et chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

Riem N. et al. (INERIS) - Evaluation de la méthodologie QuEChERS pour des analyses multirésidus - Rapport AQUAREF 2014

Togola Anne, Etude bibliographique: Potentialités et limites de la technique SBSE pour l'analyse de substances organiques dans les eaux Rapport AQUAREF 2013



**Centre scientifique et technique**  
**Direction des Laboratoires (LAB/ENV)**  
3, avenue Claude-Guillemain  
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34  
[www.brgm.fr](http://www.brgm.fr)