

APPLICABILITE DE SOLUTIONS ANALYTIQUES ALTERNATIVES POUR L'ANALYSE DE POLLUANTS ORGANIQUES DANS LE CADRE DES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE DANS LES DOM

**IIB01- Développement et optimisation des
technologies innovantes de prélèvement et d'analyse**

**E. Mathon, A. Togola, L. Amalric, JP Ghestem (BRGM),
C. Guillemain, C. Margoum (Cemagref)**

DECEMBRE 2011

**Programme scientifique et technique
Année 2011**

Document final

En partenariat avec



Avec l'approbation et le soutien de



et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2011.

Auteur (s) :

E. Mathon, A. Togola, L. Amalric, JP Ghestem
BRGM
a.togola@brgm.fr

C. Guillemain, C. Margoum
CEMAGREF
christelle.margoum@cemagref.fr

Vérification du document :

C Berho
BRGM
c.berho@brgm.fr

Francois Lestremeau
INERIS
Francois.LESTREMAU@ineris.fr

S. Lardy Fontan
LNE
Sophie.Lardy-Fontan@lne.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, Pierre-françois.staub@onema.fr

Etablissement : JP Ghestem, jp.ghestim@brgm.fr

Référence du document : MATHON E., TOGOLA A., GUILLEMAIN C. MARGOUM C., AMALRIC L., GHESTEM (2011) - Applicabilité de solutions analytiques alternatives pour l'analyse de polluants organiques dans le cadre des programmes de surveillance DCE dans les DOM, Rapport RP-60415-FR, 38 pages, 2 annexes.

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

APPLICABILITE DE SOLUTIONS ANALYTIQUES ALTERNATIVES POUR L'ANALYSE DE POLLUANTS ORGANIQUES DANS LE CADRE DES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE DANS LES DOM.

**E. MATHON, A. TOGOLA, L. AMALRIC, JP GHESTEM (BRGM)
C. GUILLEMAIN, C. MARGOUM (CEMAGREF)**

RESUME

La mise en place des programmes de surveillance DCE dans les départements d'outre-mer présente certaines difficultés liées au manque de potentiels analytiques sur place et à l'éloignement géographique. Les échantillons d'eaux prélevés dans les DOM sont le plus souvent envoyés pour analyse en métropole. La durée du transport et les conditions de conservation des échantillons sont des éléments importants pour la fiabilité des résultats pour beaucoup de substances.

Dans le cadre de ce rapport, une série d'essais a été réalisée afin de tester l'applicabilité de solutions analytiques alternatives. Ces solutions alternatives pourraient consister à réaliser l'étape la plus critique d'extraction des échantillons sur place avant d'envoyer les extraits en métropole si besoin. Afin de tester la pertinence de cette option, la stabilité de pesticides après deux types d'extraction sur phase solide (SBSE ou SPE) a été étudiée dans l'optique de proposer une extraction des échantillons d'eaux dans les DOM et l'envoi en métropole des supports solides. Différentes conditions et durées de stockage des cartouches SPE et des barreaux SBSE ont été testées.

Les résultats montrent qu'une extraction sur place avant envoi en métropole est envisageable pour la majorité des substances en utilisant l'extraction sur phase solide (SPE). Les pesticides testés restent stables compte-tenu des incertitudes analytiques, après un délai entre extraction et élution/analyse correspondant à un aller-retour dans les DOM. Pour la majorité des composés, une instabilité inférieure à 15% est mise en évidence lorsque les cartouches sont stockées à 4°C pendant 7 jours. Les essais effectués en laboratoire sont comparables aux résultats obtenus après transport dans les DOM ce qui valide la faisabilité de tester en laboratoire pour chaque molécule d'intérêt cette approche. Cette approche semble donc pertinente.

Les performances de l'extraction des pesticides sur barreaux SBSE suivie d'un envoi en métropole semble en revanche beaucoup plus sensible aux variations de conditions de transport des barreaux (température). Pour certains composés, les pertes sont de l'ordre de 50 % (diflufénicanil, fénitrothion) sur une semaine lorsque les températures dépassent 20°C pendant plus de 24 h. La dégradation observée en conditions optimales (4°C, 7 jours) est néanmoins modérée (de l'ordre de 4% pour la majorité des composés). Pour les SBSE, Cette dégradation s'accroît avec le temps et surtout la température de stockage pour atteindre jusqu'à 50% dans le pire cas (15 jours, 20°C).

Mots clés :

DOM; analyse chimique; surveillance; SPE; SBSE; extraction; qualité

CANDIDATES WFD PRIORITY SUBSTANCES: METHODS OF ANALYSIS AND ANALYTICAL CAPACITY OF LABORATORIES

E. MATHON, L. AMALRIC, J.P. GHESTEM (BRGM)

S. SCHIAVONE, M. COQUERY (CEMAGREF)

ABSTRACTS

The implementation of the WFD in French overseas departments presents some difficulties connected to the lack of local analytical laboratories and to the geographical isolation. The water sampled in french overseas department are mostly sent for analysis in mainland France. The duration of the transport and the conditions of preservation of samples are contributive factors for the reliability of the results for a lot of substances. Within the framework of this report, a trial was realized to test the applicability of alternative analytical solutions. These solutions consist in realizing the most critical stage of extraction of the spot samples before sending extracts in mainland France for analysis. To test the relevance of this option, the stability of pesticides after two types of extraction on solid phase (SBSE or SPE) was studied in the optics to propose an extraction of the water samples in French Overseas Department before the sending of solid phase for analysis.

Various conditions and durations of storage of SPE cartridges and SBSE bars were tested. The results show that an extraction before sending in mainland France is available for the majority of substances by using the extraction on solid phase (SPE). Tested pesticides remain stable (taking into account the analytical uncertainties) after a period of 7 days between extraction and elution / analyze. Instability lower than 15 % is revealing when cartridges are stored in 4°C during 7 days. The assays made in laboratory are comparable to those obtained after transport in french overseas department what confirms the feasibility to test in laboratory for every molecule of interest this approach. This approach seems thus relevant.

The performances of the extraction of pesticides on SBSE bars seem much more sensitive to the variations of conditions of transport (temperature). For some compounds, the losses are around 50 % (diflufenicanil, fenitrothion) over a week when the temperatures overtake 20°C during more than 24h. The degradation observed in optimal conditions (4°C, 7 days) is nevertheless moderated (around 4 % for the majority of compounds) .For the SBSE, this degradation increase with time and especially with the temperature of storage to achieve until 50 % in the worst case (15 days, 20°C).

Key words :

French overseas department; chemical analysis; monitoring; SPE; SBSE; extraction; quality

Applicabilité de solutions analytiques alternatives pour l'analyse de polluants organiques dans le cadre des programmes de surveillance DCE dans les DOM

Rapport final

BRGM/RP-60415-FR

Décembre 2011

2113 21 6766 13 0

89 3740 46 625.5

BRGM/RP-60415-FR
 Décembre 2011

Applicabilité de solutions analytiques alternatives pour l'analyse de polluants organiques dans le cadre des programmes de surveillance DCE dans les DOM

Rapport final

BRGM/RP-60415-FR
Décembre 2011

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM

E. Mathon

Avec la collaboration de

**A. Togola (BRGM), C. Guillemain (Cemagref), C. Margoum (Cemagref), L.
Amalric, J.P. Ghestem (BRGM)**

Vérificateur :

Nom : BERHO Catherine

Date : 24/02/2012

Signature :

Approbateur :

Nom : HERVOUET Gilles

Date : 07/03/2012

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008

Mots clés : DOM; analyse chimique; surveillance; SPE; SBSE; extraction; qualité

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

MATHON E., TOGOLA A., GUILLEMAIN C. MARGOUM C., AMALRIC L., GHESTEM (2011) - Applicabilité de solutions analytiques alternatives pour l'analyse de polluants organiques dans le cadre des programmes de surveillance DCE dans les DOM, Rapport RP-60415-FR, 42 pages, 2 annexes.

Synthèse

La mise en place des programmes de surveillance DCE dans les départements d'outre-mer présente certaines difficultés liées au manque de potentiels analytiques sur place et à l'éloignement géographique. Les échantillons d'eaux prélevés dans les DOM sont le plus souvent envoyés pour analyse en métropole. La durée du transport et les conditions de conservation des échantillons sont des éléments importants pour la fiabilité des résultats pour beaucoup de substances.

Dans le cadre de ce rapport, une série d'essais a été réalisée afin de tester l'applicabilité de solutions analytiques alternatives. Ces solutions alternatives pourraient consister à réaliser l'étape la plus critique d'extraction des échantillons sur place avant d'envoyer les extraits en métropole si besoin. Afin de tester la pertinence de cette option, la stabilité de pesticides après deux types d'extraction sur phase solide (SBSE ou SPE) a été étudiée dans l'optique de proposer une extraction des échantillons d'eaux dans les DOM et l'envoi en métropole des supports solides. Différentes conditions et durées de stockage de cartouches SPE et de barreaux SBSE ont été testées.

Le transport vers les DOM (trajet aller-retour, entre 4 et 7 jours) a entraîné des fluctuations de températures (jusqu'à plus de 30°C mesuré), malgré le conditionnement en glacière et la présence de packs réfrigérants, exposant de ce fait les deux systèmes d'extractions à des conditions extrêmes.

Malgré ces conditions, les résultats montrent qu'une extraction sur place avant envoi en métropole est envisageable pour la majorité des substances en utilisant l'extraction sur phase solide (SPE). Les pesticides neutres testés restent stables après un délai entre extraction et élution/analyse correspondant à un aller-retour dans les DOM. Pour la majorité des composés, une instabilité inférieure à 15% est mise en évidence lorsque les cartouches sont stockées à 4°C pendant 7 jours. Les essais effectués en laboratoire sont comparables aux résultats obtenus après transport dans les DOM ce qui valide la faisabilité de tester en laboratoire pour chaque molécule d'intérêt cette approche. Cette approche semble donc pertinente.

Les performances de l'extraction des pesticides sur barreaux SBSE suivie d'un envoi en métropole semble en revanche beaucoup plus sensible aux variations de conditions de transport des barreaux (température). Pour certains composés, les pertes sont de l'ordre de 50 % (diflufénicanil, fénitrothion) sur une semaine lorsque les températures dépassent 20°C pendant plus de 24 h. La dégradation observée en conditions optimales (4°C, 7 jours) est néanmoins modérée (de l'ordre de 4% pour la majorité des composés).

Pour les SBSE, Cette dégradation s'accroît avec le temps et surtout la température de stockage pour atteindre jusqu'à 50% dans le pire cas (15 jours, 20°C).

Sommaire

1. Introduction	7
2. Liste des abréviations.....	9
3. Etude expérimentale	11
3.1. BUT DE L'ESSAI.....	11
3.2. DESCRIPTION DE L'ESSAI.....	11
3.2.1. Types de composés	12
3.2.2. Chargement des cartouches SPE	14
3.2.3. Chargement des barreaux SBSE	14
3.2.4. Envoi dans les DOM.....	15
3.2.5. Echantillons conservés au laboratoire	15
3.2.6. Traitement des cartouches SPE.....	15
3.2.7. Traitement des barreaux SBSE	16
3.2.8. Incertitudes de mesure.....	16
4. Résultats et discussions	17
4.1. EXPERIMENTATION AU LABORATOIRE	17
4.1.1. Cartouches SPE.....	17
4.1.2. SBSE	20
4.2. TRANSPORT DANS LES DOM	21
4.2.1. Relevé de température dans les glacières.....	21
4.2.2. Cartouches SPE.....	25
4.2.3. Barreaux SBSE	28
4.3. COMPARAISON ENTRE LES CARTOUCHES SPE ET LES BARREAUX SBSE	29
5. Conclusion	31

Liste des illustrations

Illustration 1 : Caractéristiques de l'eau employée pour les essais.....	11
Illustration 2 : Plan d'expérience général.....	12
Illustration 3 : Composés sélectionnés pour le test avec les cartouches SPE (http://www.srcinc.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=386)	13
Illustration 4 : Composés sélectionnés pour le test avec les barreaux SBSE.....	14
Illustration 5 : Influence de la température et de la durée sur la stabilité des molécules, liste PN1.....	18
Illustration 6 : Influence de la température et de la durée sur la stabilité des molécules, liste PN1.....	19
Illustration 7 : Influence de la température et de la durée sur la stabilité des molécules, liste PN3.....	20
Illustration 8 : Influence de la température et de la durée de stockage sur la stabilité des polluants sur les barreaux SBSE stockés au laboratoire.	21
Illustration 9 : Relevé de température dans la glacière envoyée en Guyane.....	22
Illustration 10 : Relevé de température dans la glacière envoyée à la Réunion	23
Illustration 11 : Relevé de température dans la glacière envoyée en Guadeloupe.....	24
Illustration 12 : Influence du transport en DOM sur la stabilité des molécules, liste PN1	26
Illustration 13 : Influence du transport en DOM sur la stabilité des molécules, liste PN2	26
Illustration 14 : Influence du transport en DOM sur la stabilité des molécules, liste PN3	27
Illustration 15 : taux de conservation des composés sur les barreaux soumis au transport dans les DOM, comparaison aux conditions de laboratoire.....	28
Illustration 16 : Comparaison entre les barreaux SBSE et les cartouches SPE pour le métolachlore	29
Illustration 17 : Comparaison entre les barreaux SBSE et les cartouches SPE pour l'acétochlore.....	29

Liste des annexes

Annexe 1 Etudes de stabilité en laboratoire	33
Annexe 2 Résultats pour essais DOM.....	37

1. Introduction

Ce rapport a été élaboré dans le cadre du programme AQUAREF pour l'année 2011 et dans le cadre des conventions de partenariat ONEMA-BRGM 2011 et ONEMA-Cemagref. Il a été rédigé par le BRGM en collaboration avec le Cemagref.

La mise en place des programmes de surveillance dans les DOM présente certaines difficultés liées notamment à l'éloignement et au manque de potentiel analytique disponible sur place. Actuellement, les échantillons prélevés dans les DOM sont pour la plupart envoyés en métropole pour analyse. La durée et les conditions de conservation des échantillons durant le transport sont des éléments importants pour la fiabilité des données, notamment pour la matrice eau considérée dans ce rapport.

Actuellement, les échantillons sont envoyés en métropole où sont réalisées l'extraction et l'analyse. Une solution alternative serait d'extraire les échantillons d'eaux dans les DOM et d'envoyer les extraits ou les supports solides avant extraction en métropole. Des cartouches d'extraction en phase solide (SPE) ou des systèmes de type SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) pourraient être utilisés. Si cette première étape, effectuée rapidement sur place, permet de stabiliser les composés d'intérêt la qualité des analyses serait augmentée, par la limitation de l'impact potentiel des conditions de transport (en terme de durée, de température...) sur le résultat. Ce type de solutions alternatives pourrait également permettre d'éviter l'envoi en métropole de nombreux litres d'eaux et ainsi de réduire les coûts de transports et le risque de pertes d'échantillons (casse).

L'objet de ce rapport est de tester une partie de la faisabilité technique de ces solutions en étudiant dans des conditions proches des conditions réelles de transport la stabilité de pesticides après extraction SBSE ou SPE dans différentes conditions afin de voir si ces solutions sont envisageables. L'étude présentée dans ce rapport se focalise sur la stabilité des polluants organiques, représentés ici par des pesticides présentant diverses propriétés physico-chimiques.

2. Liste des abréviations

- DOM : département d'outre-mer
- GUA : Guadeloupe
- GUY : Guyane
- PN : pesticides neutres
- REU : Réunion
- SBSE : stir bar sorptive extraction (microextraction sur barreau)
- SPE : extraction sur phase solide
- PDMS : Polydimethylsiloxane,

3. Etude expérimentale

3.1. BUT DE L'ESSAI

Actuellement, la majorité des échantillons d'eau prélevés dans les Départements et Région d'Outre-Mer est envoyée en métropole où sont réalisées les étapes d'extraction et d'analyse. L'essai réalisé a pour but de tester des méthodes alternatives à cette organisation. L'extraction des échantillons d'eau sur place est une solution envisagée. Parmi les substances organiques surveillées dans les DOM, plusieurs pesticides ont été sélectionnés. Dans cette étude, deux méthodes d'extraction ont été retenues pour comparaison : une méthode classique, l'extraction sur phase solide (SPE) et une méthode nouvelle et non normalisée, la technique d'extraction sur barreau (SBSE).

L'extraction sur barreau aimanté (Stir Bar Sorptive Extraction – SBSE, Twister®, Gerstel) est une technique d'extraction de composés organiques moyennement hydrophobes à hydrophobes, dans les matrices aqueuses ou dans l'air. L'extraction d'un échantillon d'eau est réalisée grâce à un barreau constitué d'un aimant enfermé dans une tige en verre recouverte d'un film de polydiméthylsiloxane (PDMS). Les principaux intérêts de cette technique sont (i) d'utiliser peu ou pas de solvant organique, (ii) de pouvoir être couplée à une désorption thermique avec un dosage par chromatographie en phase gazeuse – généralement GC-MS ou MS/MS ou à une désorption chimique avec un dosage par chromatographie liquide (LC-MS/MS).

3.2. DESCRIPTION DE L'ESSAI

Une eau souterraine (eau de Theuriet, spécification dans l'illustration 1) est dopée à une concentration voisine de 100 ng/L. Des cartouches SPE et des barreaux SBSE sont utilisés pour extraire les composés de cette eau dopée. Une partie de ceux-ci est envoyée dans des glaciers dans les DOM puis retournée pour analyse afin de simuler le transport d'échantillon (température, durée...). Ces conditions sont maximisées puisqu'elles correspondent à un aller-retour. Dans le même temps, des cartouches sont conservées au laboratoire dans des conditions de température différentes (à 4°C ou 20°C) et élués après 0, 7 ou 15 jours de stockage.

Toutes les conditions sont réalisées en triplicat.

	COT	Ca	Cl	K	MES	Mg	NO3	Na	SO4	CO3	HCO3
teneur en mg/L	1,7	52,4	18,5	3,4	< 2	6,3	18,8	11,8	19	< 5	157

Illustration 1 : Caractéristiques de l'eau employée pour les essais.

Trois DOM ont été sélectionnés pour cet essai. Les glaciers ont ainsi été envoyées dans les services géologiques régionaux du BRGM de la Réunion (REU), la Guyane (GUY) et la Guadeloupe (GUA).

Le plan d'expérience peut être synthétisé par le tableau suivant.

support	Type d'échantillon	Température de stockage	Durée de stockage
SPE	REUNION (DOM 1R)	Variable (glacière)	trajet aller-retour
	GUYANE (DOM 2Gy)	Variable (glacière)	trajet aller-retour
	GUADELOUPE (DOM 3Gd)	Variable (glacière)	trajet aller-retour
	Conservés au laboratoire	A 4 et 20°C	0, 7 et 15 jours
SBSE	REUNION (DOM 1R)	Variable (glacière)	trajet aller-retour
	GUYANE (DOM 2Gy)	Variable (glacière)	trajet aller-retour
	GUADELOUPE (DOM 3Gd)	Variable (glacière)	trajet aller-retour
	Conservés au laboratoire	A 4 et 20°C	0, 7 et 15 jours

Illustration 2 : Plan d'expérience général

3.2.1. Types de composés

Pour le test sur les cartouches SPE, des pesticides régulièrement intégrés aux programmes de surveillance notamment des eaux souterraines ont été sélectionnés. Ils ont été séparés en trois groupes en fonction du mode opératoire d'extraction et d'analyse. Le détail de substances choisies est indiqué dans l'illustration 3. Les molécules des listes PN1 et PN2 correspondent à celles classiquement analysées dans les eaux de surface et eaux souterraines. La liste PN3 correspond à des molécules spécifiquement recherchées dans les DOM.

L'isoproturon-CH₃ ou 1-(4-isopropylphenyl)-3-méthylurée et l'isoproturon-2CH₃ ou 1-(4-isopropylphenyl)urée sont des produits de dégradation de l'isoproturon formés par perte d'un ou deux groupements méthyls. La déséthylatrazine (DEA) et la désisopropylatrazine (DIA) sont les principaux métabolites de l'atrazine. La déséthylterbutylazine (DET) et l'hydroxy-terbutylazine (OH-Terb) sont les principaux métabolites de la terbutylazine. Ces métabolites sont régulièrement suivis et peuvent s'avérer plus sensibles à la dégradation que les composés parent.

Pesticides neutres 1 (PN1)				Pesticides neutres 2 (PN2)				Pesticides neutres 3 (PN3)			
molécules	Numéro CAS	Sandre		molécules	Numéro CAS	Sandre	LogKow	molécules	Numéro CAS	Sandre	Log Kow
Acétochlore	34256-82-1	1903		Azacornazole	60207-31-0	2014	2,32	Azoxystrobine	131860-33-8	1951	2,5
Alachlore	15972-60-8	1101		Momuron	150-68-5	1228	1,94	Penconazole	66246-88-6	1762	3,72
Améthryne	834-12-8	1104		Bifentanol	55179-31-2	1529	4,16	Prochloraze	67747-09-5	1253	4,1
Atrazine	1912-24-9	1107		Boscalide	188425-85-6	5526	2,96	Propiconazole	60207-90-1	1257	3,72
Chlorofluron	15545-48-9	1136		Chloroxuron	1982-47-4	1683	3,7	Prosulfocarbe	52888-80-9	1092	4,65
Cyanazine	21725-46-2	1137		Métoluron	19937-59-8	1222	1,64	Tébuconazole	107534-96-3	1694	3,7
Déséthylatrazine	30125-63-4	1108		Cyprodinil	121552-61-2	1359	4	Tétraconazole	112281-77-3	1660	3,56
Déséthylterbutylazine	30125-63-4	2045		Epoxiconazole	106325-08-0	1744	3,44	Trifloxystrobine	141517-21-7	2678	4,5
Désisopropylatrazine	1007-28-9	1109		Napropamide	15299-99-7	1519	3,36	Imazaméthabenz-CH3	81405-85-8	1911	1,68
Desmétryne	1014-69-3	1155		Fluzilazole	85509-19-9	1194	3,7	Méthabenzthiazuron	18391-97-9	1216	2,64
Diuron	330-54-1	1177		Hexaconazole	79983-71-4	1405	3,9	Métobromuron	3060-89-7	1515	2,38
Hexazinon	51235-04-2	1673		Imazail	35554-44-0	1704	3,82	Fenpropimorph	67564-91-4	1189	4,93
Isoproturon	34123-59-6	1208		Propanil	709-98-8	1532	3,07	Diméthénamide	87674-68-8	1678	2,15
Isoproturon-1CH ₃	34123-57-4	2738		Isoxaben	82558-50-7	1672	3,94	Difénoconazole	119446-68-3	1905	4,3
Isoproturon-2CH ₃	56046-17-4	2847		Métalaxyl	57837-19-1	1705	1,65	Cyproconazole	94361-06-5	1680	2,9
Linuron	330-55-2	1209		Métamitron	41394-05-2	1215	0,83				
Métazachlore	67129-08-2	1670		Metconazole	125116-23-6	1879	3,85				
Métolachlore	51218-45-2	1221		Néburon	555-37-3	1520	4,1				
Prométhryne	7287-19-6	1254		Métrubuzine	21087-64-9	1225	1,7				
Propazine	139-40-2	1256		Monolinuron	1746-81-2	1227	2,3				
Propyzamide	23950-58-5	1414									
Sébutylazine	7286-69-3	1923									
Simazine	122-34-9	1263									
Terbutylazine	5915-41-3	1268									
Terbutryne	886-50-0	1269									

Illustration 3 : Composés sélectionnés pour le test avec les cartouches SPE (<http://www.srcinc.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=386>)

Les composés sélectionnés pour l'essai avec les barreaux SBSE sont listés dans l'illustration 4. Ils correspondent aux molécules pour lesquelles la technique SBSE a été développée au CEMAGREF (fiche méthode Aquaref MA32).

Composé	Numéro CAS	Code Sandre	Log Kow
Acétochlore (ACT)	34256-82-1	1903	4,14
Chlorpyrifos méthyl (CPM)	5598-13-0	1540	4,0
Chlorpyrifos éthyl (CPE)	39475-55-3	1083	4,7
Diflufénicanil (DFF)	83164-33-4	1814	4,2
Fénitrothion (FNT)	122-14-5	1187	3,32
Métolachlore (MTC)	51218-45-2	1221	3,4
Procymidone (PCM)	32809-16-8	1664	3.3

Illustration 4 : Composés sélectionnés pour le test avec les barreaux SBSE

3.2.2. Chargement des cartouches SPE

Les chargements et les éluions des cartouches SPE ont été réalisés dans les laboratoires du BRGM d'Orléans.

Les eaux sont dopées flacon par flacon (contrôle gravimétrique de l'ajout) à 100 ng/L pour chaque pesticide. Des traceurs (permettant de vérifier la qualité de l'extraction) sont introduits dans les échantillons avant extraction.

Les molécules des listes PN1 et PN2 sont extraites en utilisant des cartouches OASIS HLB (Waters, 500 mg, 6cc) en polypropylène. Les molécules de la liste PN3 sont extraites sur des cartouches OASIS MCX (500 mg/ 6 cc). Les eaux sont extraites à pH neutre (pour les molécules (PN1 et PN2) ou à pH acide (méthode interne BRGM, MO151, MO128).

3.2.3. Chargement des barreaux SBSE

Les chargements et les extractions des barreaux SBSE (Twister, 20mm, 1 mm d'épaisseur de phase PDMS, Gerstel®) ont été effectués dans les laboratoires du Cemagref de Lyon.

2,00 g de chlorure de sodium sont ajoutés à 20 mL d'eau dopée en pesticides et en traceur analytique (Chlorpyrifos éthyl (CPE) d10). L'agitation est maintenue 3h à 800 tours/min à température ambiante (environ 20°C) dans des flacons en verre brun de 30 mL. Les barreaux SBSE sont ensuite retirés, rincés à l'eau ultra-pure et séchés avec

un papier d'essuyage non pelucheux (type Kimwipes®) puis congelés 24h avant la thermo-désorption et l'analyse (méthode AQUAREF MA32).

3.2.4. Envoi dans les DOM

Les cartouches SPE et les barreaux SBSE ont été envoyés un jour après leur préparation. Les deux types de support sont envoyés dans une même glacière pour chaque DOM.

L'envoi a été effectué dans des glacières contenant deux packs réfrigérant ainsi qu'un enregistreur de température (Tynitag®). Les supports solides ont été emballés dans des sachets en plastique puis placés dans des boîtes étanches contenant du desséchant. Dès réception dans les services géologiques régionaux du BRGM, les glacières sont ouvertes, les packs froids sont changés et la glacière est renvoyée au BRGM d'Orléans.

Pour les trois DOM sélectionnés, l'aller-retour a duré 6 jours. A réception au BRGM, les SBSE ont été renvoyés au CEMAGREF après changement des packs réfrigérants. En parallèle des blancs ont été effectués.

3.2.5. Echantillons conservés au laboratoire

Les cartouches SPE conservées au laboratoire ont été stockées dans les mêmes conditions que les échantillons envoyés aux DOM puis stockées au réfrigérateur à une température de 4°C ou dans une étuve à 20°C.

Les barreaux SBSE ont été stockés sans desséchant à température ambiante du labo et à 4°C, puis congelés 24h avant thermo-désorption et analyse.

3.2.6. Traitement des cartouches SPE

Les cartouches HLB (molécules PN1 et PN2) sont éluées dès réception avec de l'acétonitrile (10 mL) et les cartouches MCX (molécules PN3) avec du méthanol (10 mL). Les extraits sont ensuite reconcentrés à 1 mL avant analyse. Un traceur analytique est introduit dans chaque extrait. L'analyse des pesticides (PN1, PN2 et PN3) est réalisée par chromatographie en phase liquide à ultra haute performance couplée à un spectromètre de masse en tandem (Quatro premier XE).

L'analyse se fait en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) en ionisation électrospray, mode positif (ESI+). La quantification se fait par étalonnage interne sur la transition de quantification.

L'ensemble des analyses a été effectué dans une même série, afin de minimiser la dispersion des résultats et dans un ordre aléatoire afin de limiter les effets liés à une éventuelle dérive de l'appareillage.

3.2.7. Traitement des barreaux SBSE

Chaque barreau SBSE est désorbé 10 minutes à 300°C sous balayage d'hélium à 75 mL/min (TDAS CTC).

La séparation des composés recherchés est réalisée sur colonne 5-MS (Zebron®) 30m x 0.25mm x 0.25 µm et le dosage par spectrométrie de masse (GCMSMS, Varian 4000). Le barreau est ensuite reconditionné pendant 50 minutes à 300°C. La quantification est faite en étalonnage interne (en utilisant l'Hexabromobenzène) avec une gamme extraite pour chaque série.

3.2.8. Incertitudes de mesure

L'incertitude de mesure ($k=2$) varie entre 15 et 20 % pour les pesticides neutres de catégorie 1 et 2 pour une concentration de l'ordre de 100 ng/L. Pour les PN3, l'incertitude est de 30% pour une concentration de l'ordre de 100 ng/L.

Pour les SBSE, les incertitudes ont été évaluées selon la norme AFNOR T90-220 (2003) (approche expérimentale à 3 niveaux de concentrations en conditions de reproductibilité sur des matrices différentes : eaux de surface et eau Evian® ; facteur d'élargissement $k=2$). Elles sont comprises entre 15 et 20% selon les composés pour le niveau de dopage testé (100 ng/L).

Pour l'interprétation des résultats (comparaison des moyennes de chaque triplicat), les barres d'erreur sur les graphiques correspondent à un intervalle de confiance de 95 %.

4. Résultats et discussions

L'ensemble des résultats est exprimé en % par rapport à la concentration moyenne à t_0 pour chaque composé. L'intégralité des supports ayant été chargée en même temps, dans les mêmes conditions, les essais sont comparés en relatif par rapport aux mesures à $T=0$, supprimant ainsi les différences de rendement entre les molécules.

Pour l'interprétation des résultats (comparaison des moyennes de chaque triplicat), les barres d'erreur sur les graphiques correspondent à un intervalle de confiance de 95 %.

Compte tenu du grand nombre de molécules, seuls des exemples sont présentés dans cette partie, l'intégralité des données étant présentée dans les annexes.

4.1. EXPERIMENTATION AU LABORATOIRE

4.1.1. Cartouches SPE

La conservation des pesticides neutres de catégorie PN1 et PN2 est présentée dans les illustrations 5 et 6 (complément dans l'annexe 1).

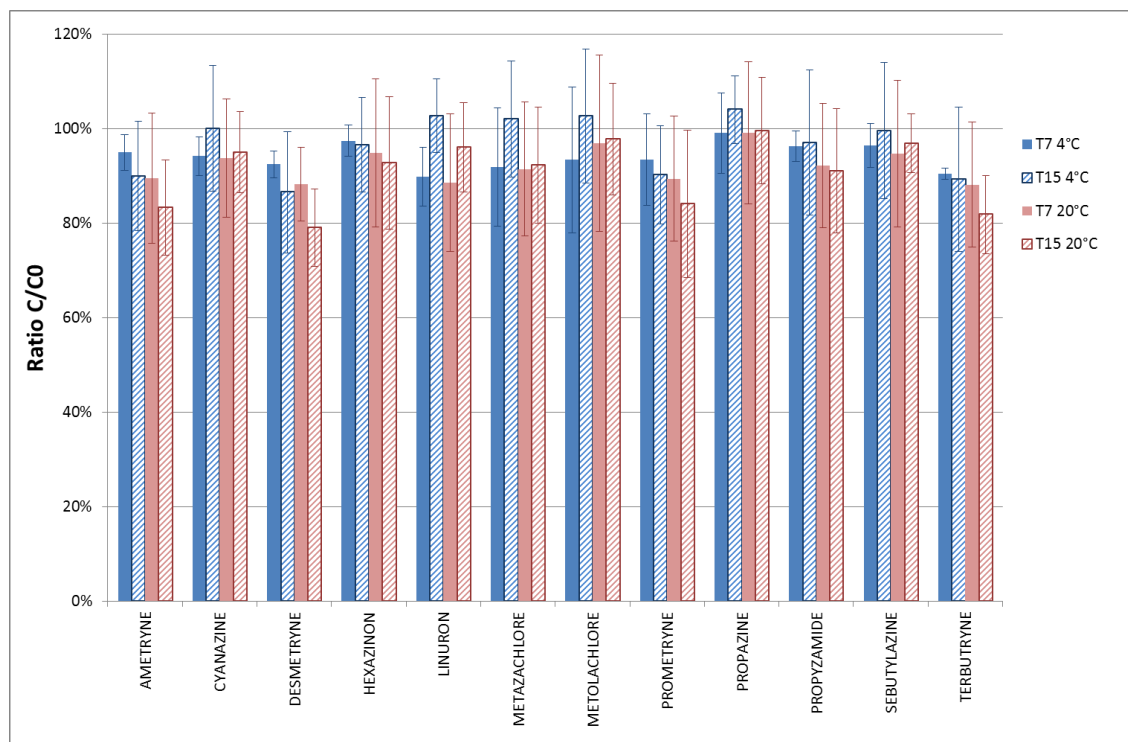


Illustration 5 : Influence de la température (4°C et 20°C) et de la durée (T7 jours et T15 jours) sur la stabilité des molécules, liste PN1

Pour cette liste de molécules, compte-tenu de l'incertitude associée à la mesure, la stabilité des composés sur le support SPE est avérée, avec un impact faible de la durée de stockage et de la température de stockage. Dans les conditions optimales attendues (4°C, 7 jours), les dégradations observées sont de l'ordre de 10 à 15%. Lorsque les facteurs durée de stockage et température sont tous deux dégradés (conditions 15 jours, 20°C) on constate une dégradation maximale de 0 à 20 % selon les molécules.

Ces composés s'avèrent donc relativement stables une fois adsorbés sur la phase solide ce qui permet un transport facilité vers le laboratoire d'analyse.

Pour quelques molécules isolées, la stabilité des molécules est moins bonne. Pour la boscalide par exemple (illustration 6), l'augmentation de la température de stockage affecte la stabilité sur la cartouche, et ce dès 7 jours de stockage. Cette instabilité se retranscrit aussi dans l'augmentation de la variabilité sur le triplicat. Pour le fenpropimorphe, les pertes liées au stockage sont de l'ordre de 25% à 4°C et 50% à 20°C.

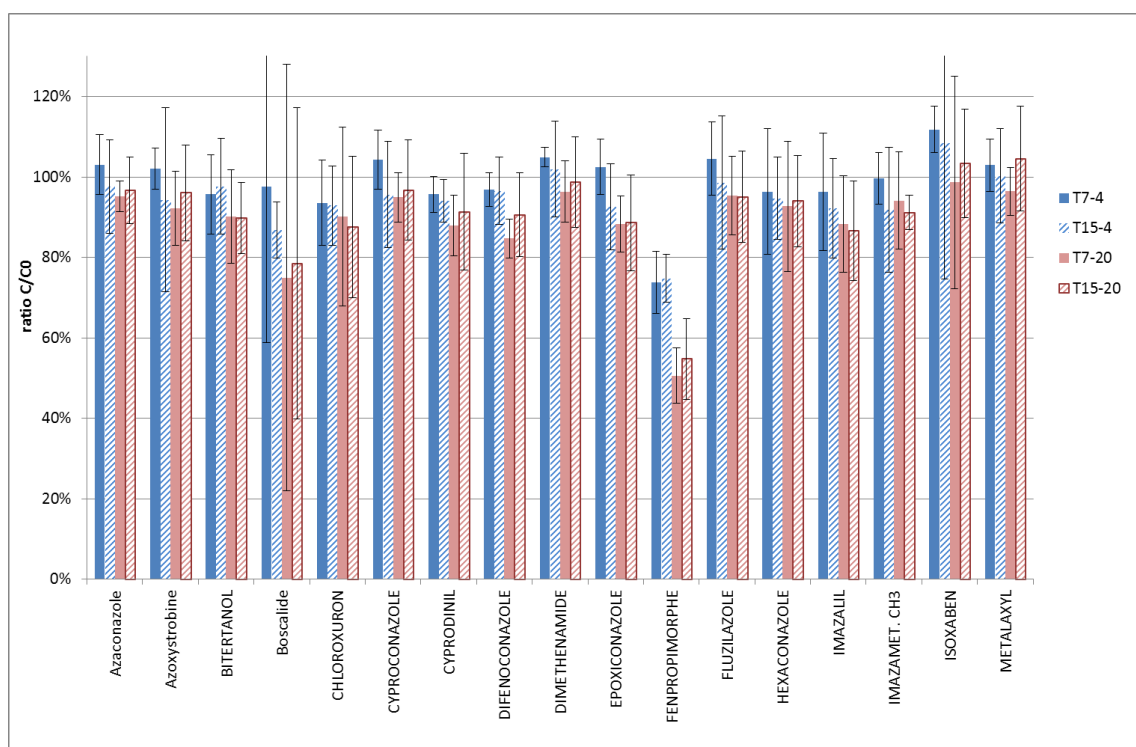


Illustration 6 : Influence de la température (4°C et 20°C) et de la durée(T7 jours et T15 jours) sur la stabilité des molécules, liste PN1

Pour les molécules de la liste PN3 (illustration 7), les résultats sont plus mitigés. Ces molécules ont des propriétés et des structures chimiques variables pouvant expliquer des différences de stabilité plus importantes.

De manière générale, les composés restent stables sur les cartouches conservées à 4°C pendant 7 jours. Au-delà, certaines molécules montrent une importante diminution (exemple du fosthiazate) qui peut être accentuées par la conservation à 20 °C (exemple du méthomyl). Pour le suivi de ces composés, les conditions de stockage devront être plus drastiques afin d'assurer la bonne conservation des échantillons avant analyse.

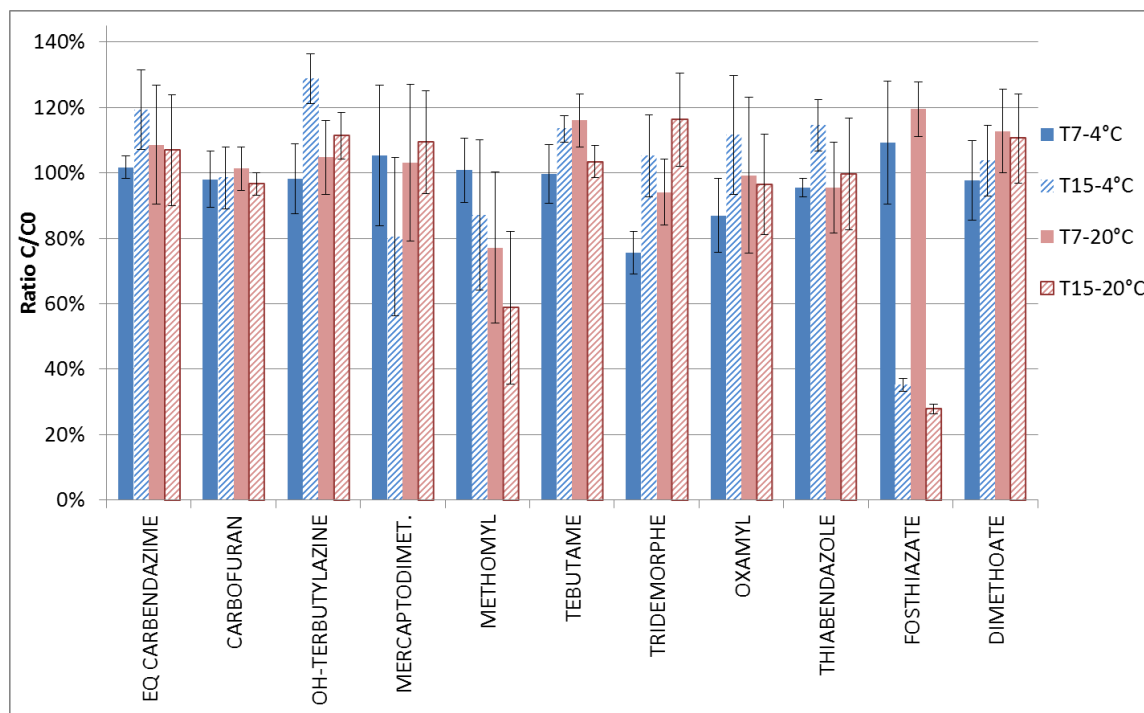


Illustration 7 : Influence de la température (4°C et 20°C) et de la durée (T7 jours et T15 jours) sur la stabilité des molécules, liste PN3

4.1.2. SBSE

Des blancs ont été réalisés (exposition du barreau à l'eau non dopée). Une série de blancs a été conservée à 4°C et une série a été envoyée dans un DOM (la Réunion).

L'illustration 8 présente les résultats de stabilité des composés pour les SBSE conservés au laboratoire.

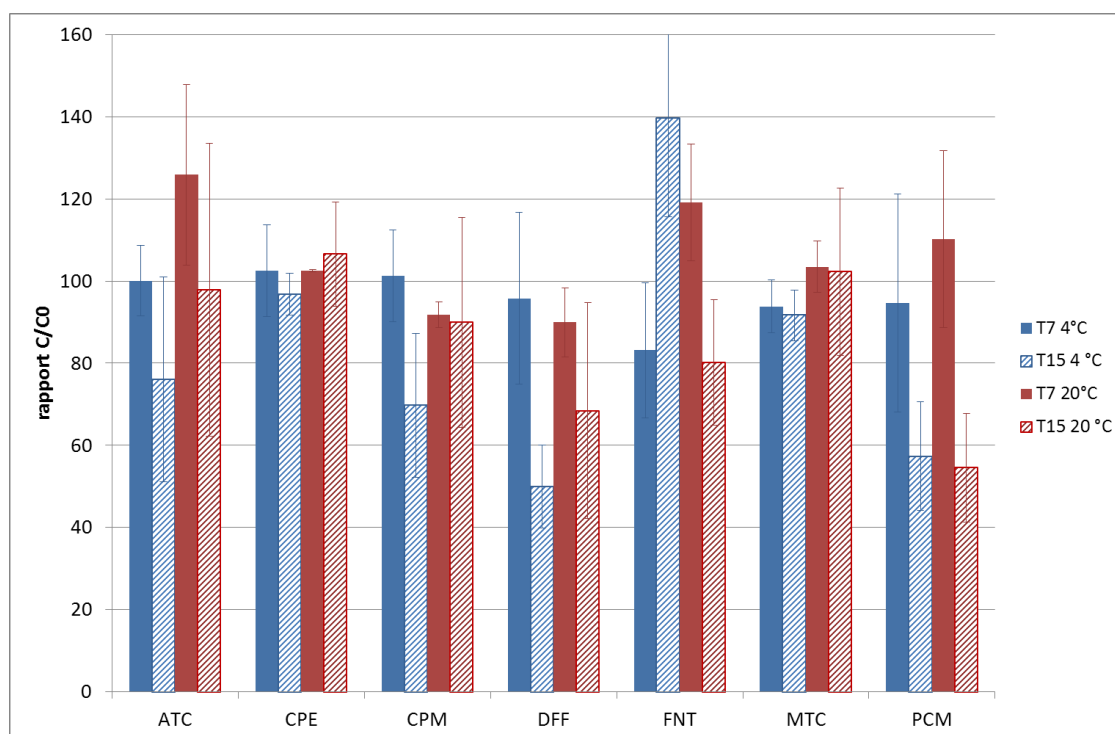


Illustration 8 : Influence de la température (4°C et 20°C) et de la durée (T7 jours et T15 jours) sur la stabilité des molécules sur les barreaux SBSE stockés au laboratoire.

L'effet de la température semble peu affecter la stabilité des molécules sur le barreau. Au contraire, la durée de conservation au laboratoire impacte certaines molécules comme l'acétochlor, de diflufenicanil, le fénitrothion et la procymidone (pertes de l'ordre de 50% après 15 jours de stockage et augmentation de la variabilité).

Dans les conditions optimales attendues (4°C, 7 jours), la stabilité des molécules sur le barreau est acceptable (maximum de 18 % de pertes pour le fénitrothion).

4.2. TRANSPORT DANS LES DOM

4.2.1. Relevé de température dans les glaciers

Des enregistrements de température ont été réalisés dans les glaciers envoyées dans les DOM avec une mesure toutes les trois minutes. Les illustrations 9, 10 et 11 présentent les relevés de température durant le trajet aller-retour des glaciers.

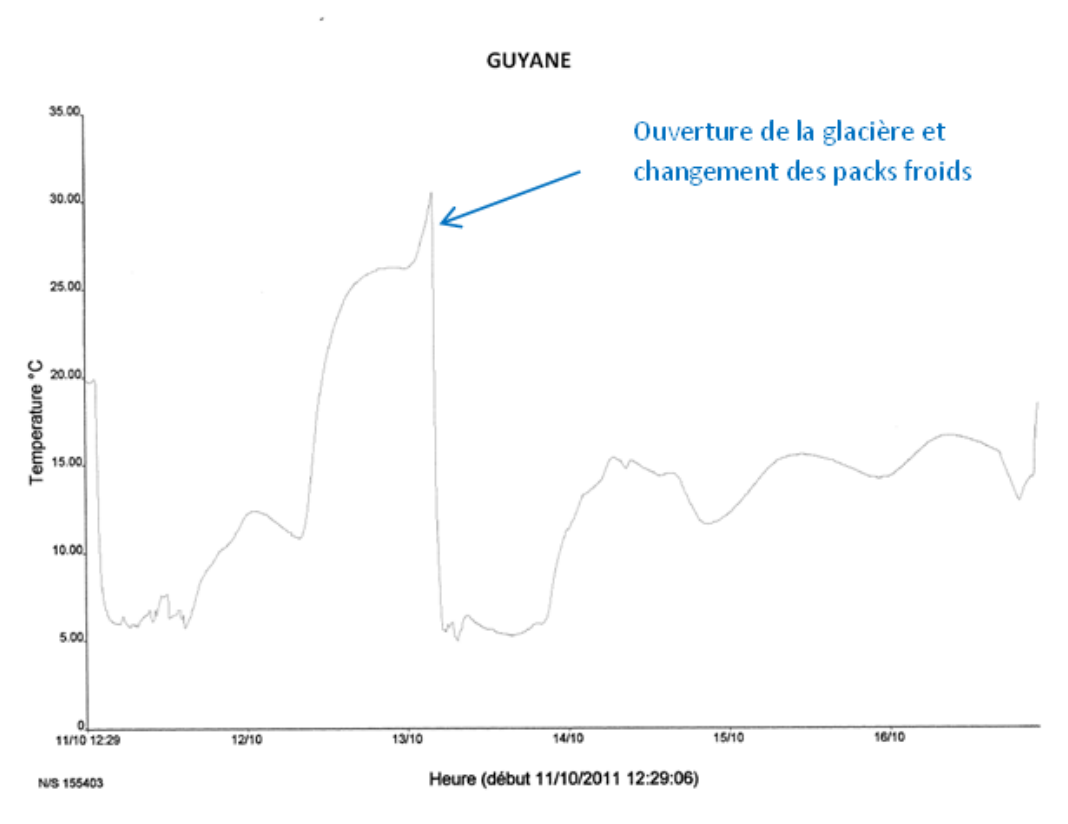


Illustration 9 : Relevé de température dans la glacière envoyée en Guyane

On observe une diminution de température correcte (à une température de $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$) à chaque introduction de packs froids mais remontée de température relativement rapide par la suite pour finir à des températures de 30°C en GUY et de 15°C en métropole.

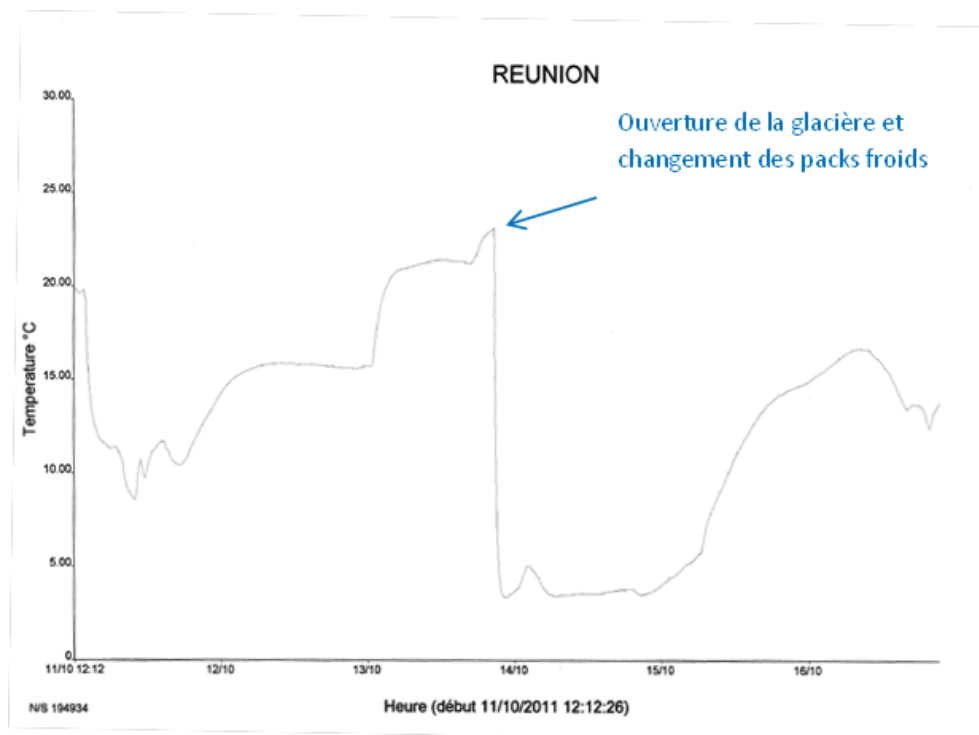


Illustration 10 : Relevé de température dans la glacière envoyée à la Réunion

L'introduction de packs froids en métropole n'a pas permis la diminution de température pour atteindre la température de consigne de $5 \pm 3^\circ\text{C}$. Par contre cela a été le cas en REU. Les températures ont ensuite augmentées progressivement jusqu'à 20°C et 15°C

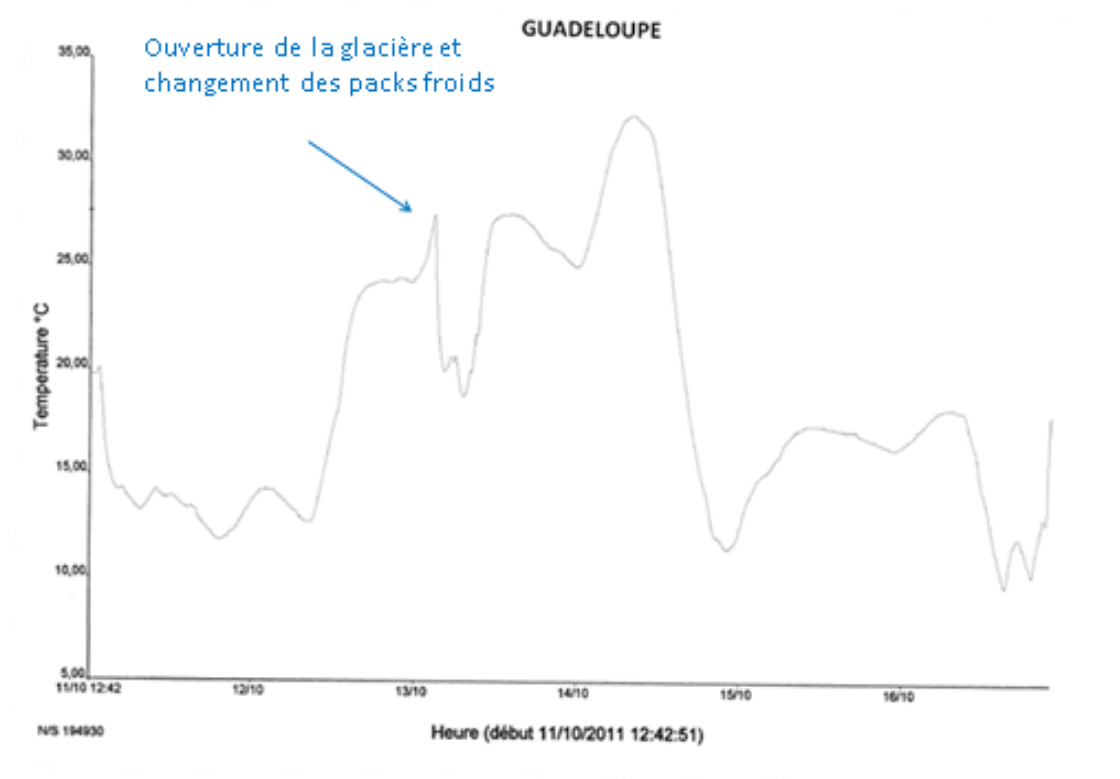


Illustration 11 : Relevé de température dans la glacière envoyée en Guadeloupe

Le cas de la GUA est le plus critique. A aucun moment la température à l'intérieur de la glacière n'est descendue en dessous de 10°C.

On note clairement sur ce suivi que les températures n'ont pas pu être stabilisées sur l'intégralité du transport. Pour la Guyane et la Réunion, c'est lors de l'arrivée dans les DOM qu'une augmentation significative de la température est enregistrée. Les packs réfrigérants sont revenus à température lorsque les conditions étaient les plus extrêmes.

Les résultats sont plus critiques pour le trajet métropole/ Guadeloupe. Si le trajet aller est conforme aux autres DOM, pour le retour de la glacière, il semble qu'il y ait eu un problème et que les packs froids n'aient pas été efficaces puisque la température n'est pas descendue en dessous de 20°C avant le retour en métropole. L'impact de la température ambiante lors de l'ouverture de la glacière semble majeur dans ce cas. Le refroidissement préalable des échantillons avant leur conditionnement en glacière

pourrait améliorer ce point en préservant au maximum les capacités réfrigérantes des packs avant le transport.

D'une façon générale, il semble que les conditions de transport en ce qui concerne la température n'ont pas été idéales pour cette série d'essai. Les enseignements à tirer de ces essais sont que les enregistreurs de température sont des outils très utiles pour améliorer la préparation des glacières et les conditions de transport des échantillons. Il est indispensable de généraliser l'utilisation de ces outils. De façon concrète, il semble indispensable afin d'améliorer les conditions de chaîne du froid d'augmenter sensiblement la quantité de blocs eutectiques par rapport au volume total de la glacière. Ceci se fait malheureusement au détriment de la capacité de stockage et peut donc engendrer des surcoûts de transport.

4.2.2. Cartouches SPE

Le trajet aller des glacières vers les DOM a duré 2 à 3 jours et l'aller-retour 6 jours (du fait d'un week-end). Les cartouches ayant été envoyées un jour après chargement, on peut donc comparer les cartouches envoyées dans les DOM avec les cartouches stockées au laboratoire durant 7 jours.

Les résultats correspondants à tous les composés sont présentés en annexe 2.

Les résultats obtenus sur les cartouches ayant subies le transport dans les DOM sont tout à fait comparables aux résultats obtenus en laboratoire, montrant une bonne stabilité pour la grande majorité des molécules appartenant aux listes PN1 et PN2 (illustration 12 et illustration 13). Les taux de dégradation sont en moyenne de 2% avec un maximum à 13% pour la desmétryne et 17% pour le métobromuron.

Le fenpropimorphe montre une meilleure stabilité dans les conditions de transport (moins de 15% de dégradation) que lors de sa conservation au laboratoire (de l'ordre de 25% de dégradation). Ce résultat quelque peu aberrant nécessiterait des investigations supplémentaires, notamment en ce qui concerne les conditions d'élution lors des essais au laboratoire.

Il semble donc au vu de ces premiers résultats tout à fait envisageable d'appliquer ce type de traitement aux échantillons sans affecter la qualité des résultats.

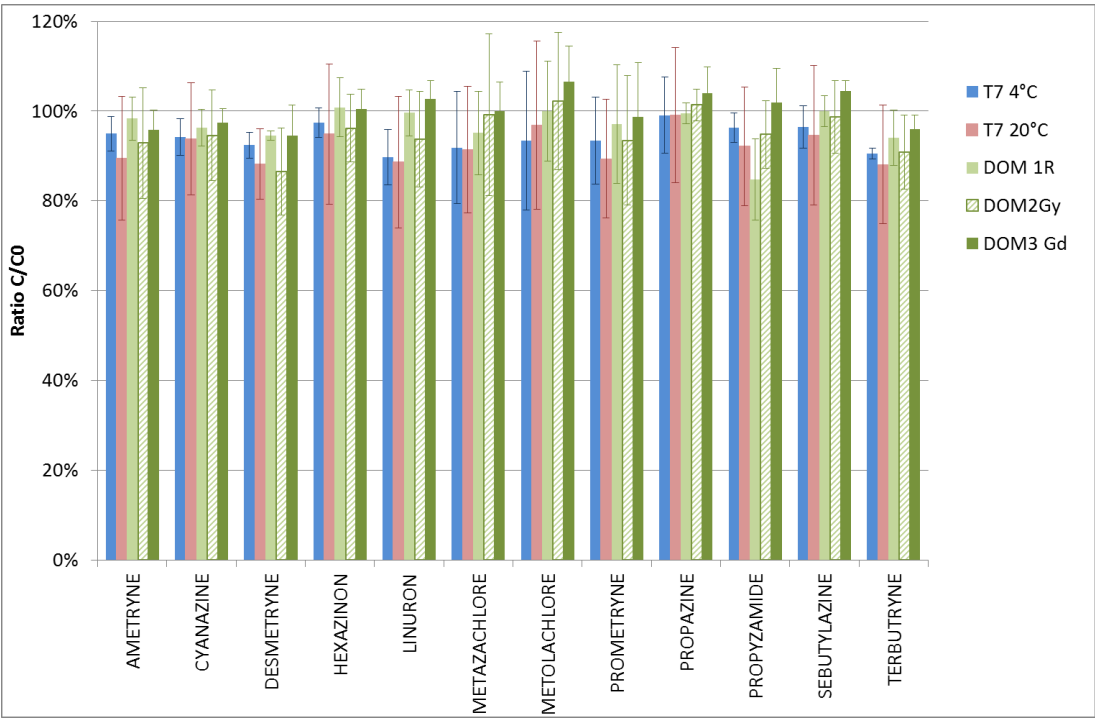


Illustration 12 : Influence du transport en DOM sur la stabilité des molécules (1R : Réunion, 2Gy : Guyane, 3Gd : Guadeloupe), liste PN1

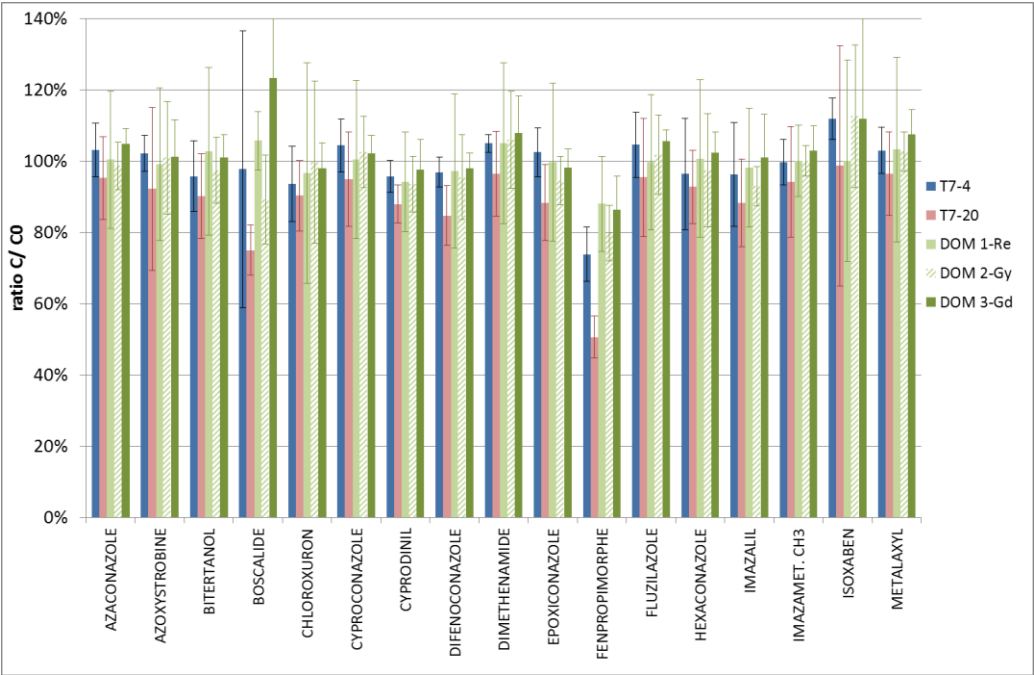


Illustration 13 : Influence du transport en DOM sur la stabilité des molécules, liste PN2

Pour les molécules de la liste PN3, on note qu'une conservation pendant 4 à 6 jours pour le trajet DOM/métropole n'a pas affecté la stabilité des molécules pour les cartouches provenant de Guyane et de Réunion (illustration 14).

Il semble d'autre part que les conditions de conservation non optimale observées pour l'envoi en Guadeloupe aient particulièrement affecté la stabilité de certaines molécules (mercaptodiméthur, oxamyl, méthomyl, carbofuran) puisque des différences significatives sont observées entre la Guadeloupe et les deux autres DOM. Pour le carbofuran par exemple les stabilités sont de l'ordre de $105 \pm 5\%$ en Guyane et Réunion, contre $79 \pm 4\%$ en Guadeloupe.

Pour mettre en place ce type d'approche il sera donc notamment nécessaire d'améliorer les conditions de transport afin de garantir des conditions optimales de la chaîne du froid. Ce point mis en évidence par cette étude, pourrait affecter de la même manière des échantillons d'eau ramenés en métropole pour analyse. Il paraît donc dans tous les cas nécessaires de développer les outils d'enregistrements de température afin d'acquérir de l'information sur les conditions de chaîne du froid afin de pouvoir améliorer les pratiques dans ce domaine.

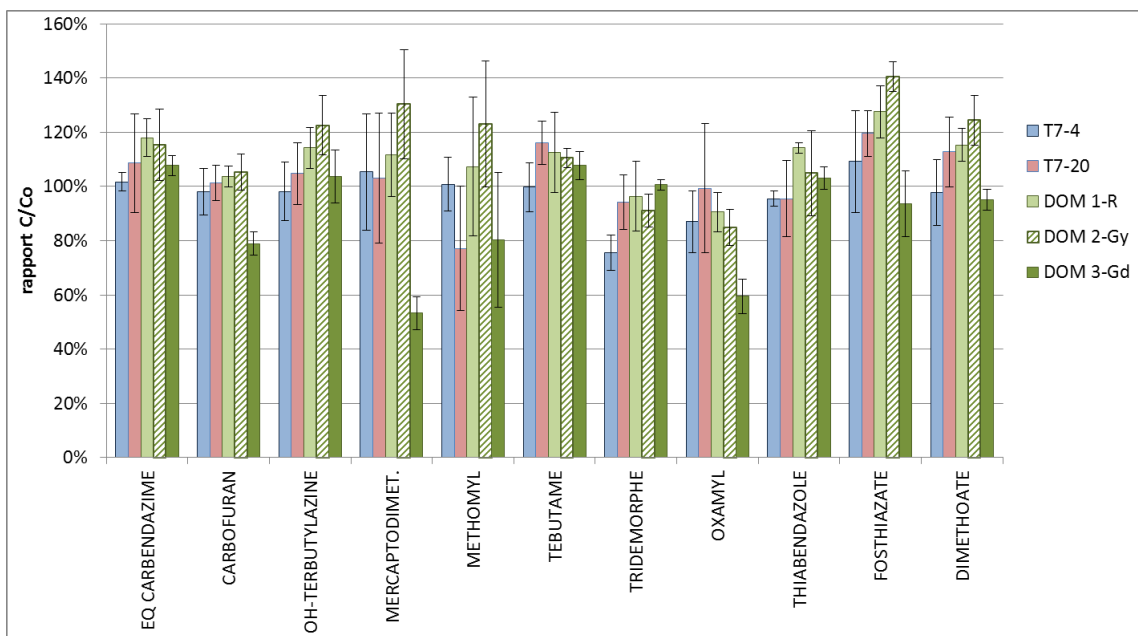


Illustration 14 : Influence du transport en DOM sur la stabilité des molécules, liste PN3(1R : Réunion, 2Gy : Guyane, 3Gd : Guadeloupe).

4.2.3. Barreaux SBSE

L'illustration 15 présente les résultats obtenus pour cet essai.

Certaines molécules comme le métolachlor, la procymidone et le chlorpyrifos éthyl et méthyl semblent relativement stables sur les barreaux (avec néanmoins une augmentation de la variabilité de mesure pour les échantillons DOM). Pour d'autres molécules, comme l'acétochlore, le diflufenicanil et le fénitrothion, les conditions de stockage lors du transport ne semblent pas adéquates pour garantir la stabilité des molécules sur les supports avec des pertes de 30% à 55 % selon les molécules). Les causes de cette perte ne sont pas connues, car en comparant ces résultats aux conditions équivalentes en « laboratoire », les résultats sont très divergents. On peut néanmoins relever que la stabilité des pesticides sur le support SBSE est plus sensible aux conditions environnantes que sur SPE. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le type de liaisons plus faibles mises en jeu lors de la sorption des pesticides sur le support hydrophobe en PDMS.

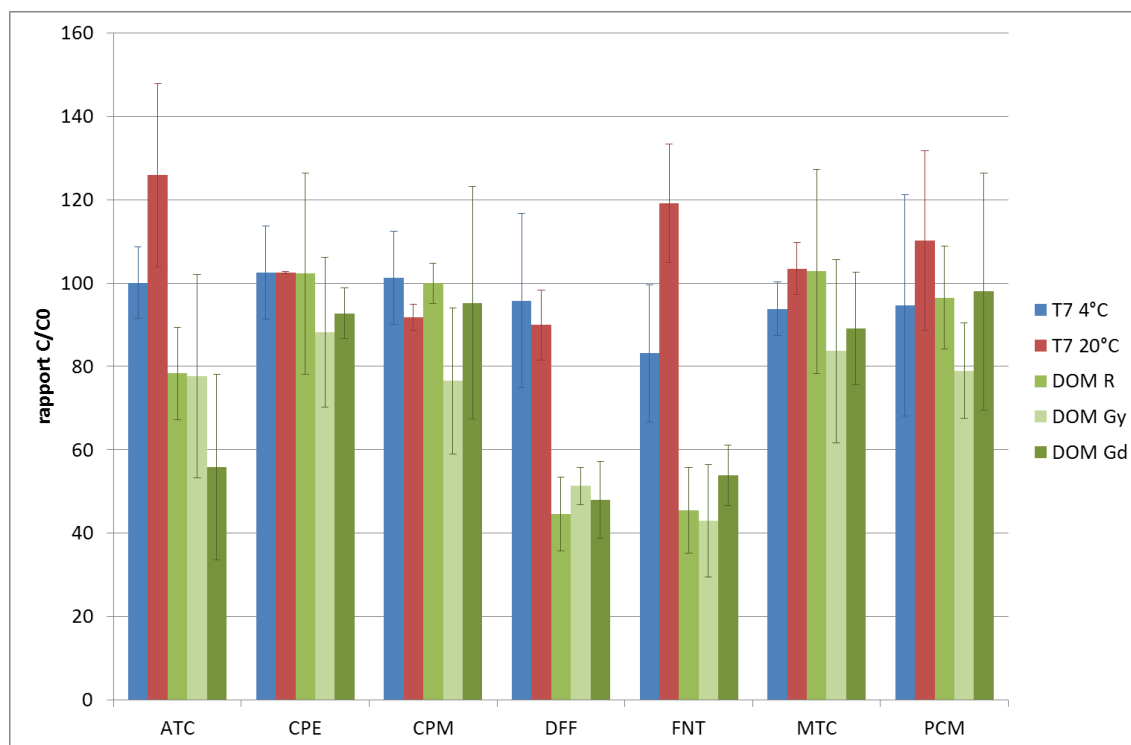


Illustration 15 : taux de conservation des composés sur les barreaux soumis au transport dans les DOM, comparaison aux conditions de laboratoire (1R : Réunion, 2Gy : Guyane, 3Gd : Guadeloupe).

4.3. COMPARAISON ENTRE SUPPORTS SPE ET SBSE

L'acétochlore et le métolachlore ont été testés avec les deux supports, il est donc possible de comparer les résultats pour ces deux substances. Les illustrations 16 et 17 présentent les taux de recouvrement pour ces deux composés.

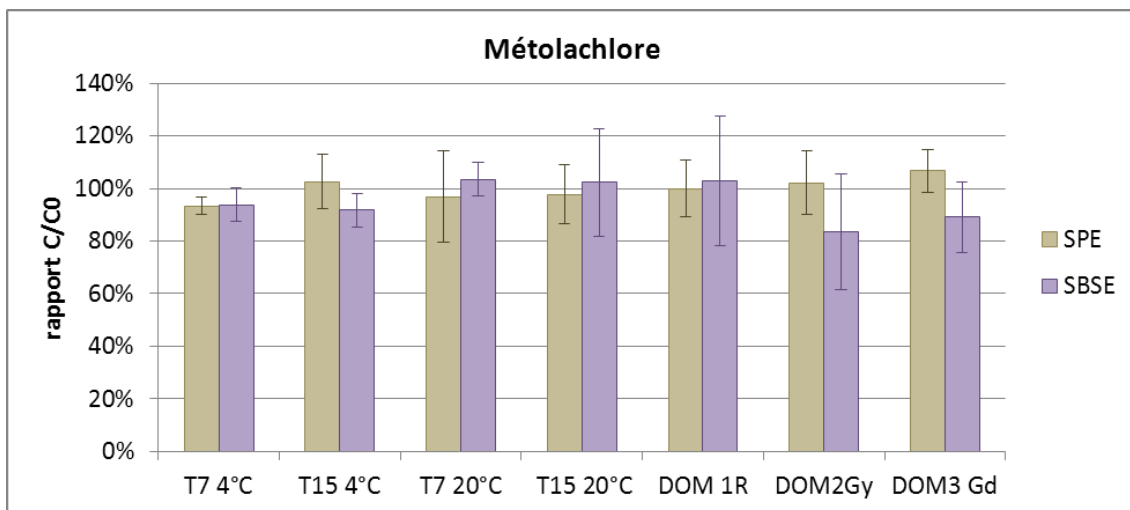


Illustration 16 : Comparaison entre les barreaux SBSE et les cartouches SPE pour le métolachlore

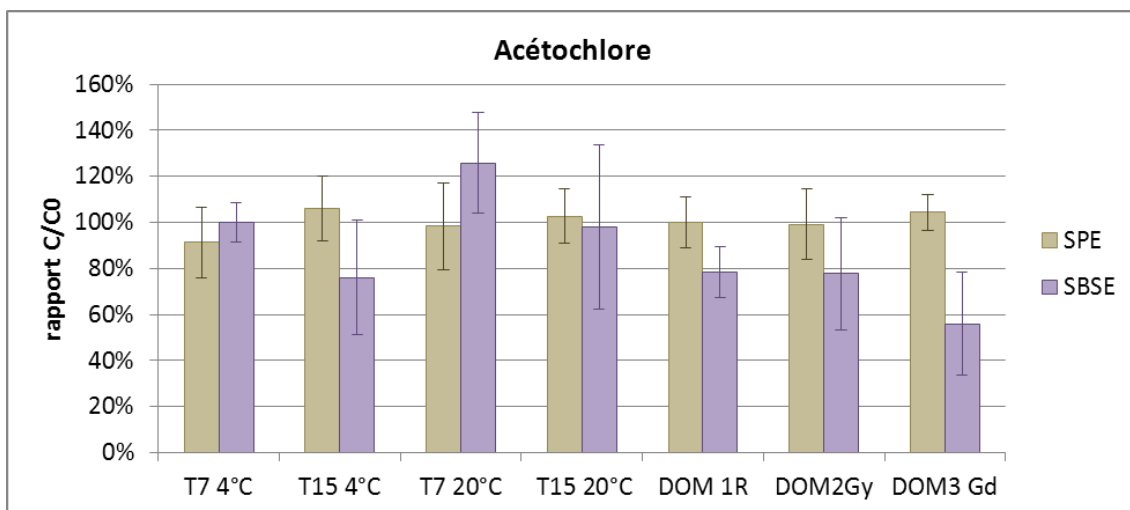


Illustration 17 : Comparaison entre les barreaux SBSE et les cartouches SPE pour l'acétochlore

Pour ces deux molécules la stabilité sur les deux supports reste acceptable dans les conditions de stockage « laboratoire ». La variabilité dans la mesure est plus importante pour le support SBSE avec des $\pm$ variant de 9% à 36% selon les conditions pour le métolachlore sur support SBSE contre 8 à 19% pour le support SPE.

En ce qui concerne l'expérimentation de transport en DOM, il semble que les supports SBSE soient plus affectés par ces conditions que le support SPE (notamment pour la Guadeloupe ou les pertes pour l'acétochlor sont évaluées à $44 \pm 22\%$). L'étape de congélation des barreaux dans le protocole d'extraction sur SBSE permet de stabiliser les pesticides et d'améliorer les performances globales de la méthode. Dans le cas particulier du transport en conditions non contrôlées de température, cette étape de congélation pourrait être déplacée juste après l'extraction afin de favoriser la stabilité des pesticides sur barreau SBSE : des essais doivent être programmés dans ce sens pour confirmer cette hypothèse.

5. Conclusion

La mise en œuvre des programmes de surveillance DCE dans les départements d'outre-mer présente certaines difficultés. Les échantillons d'eaux ne sont pas analysés sur place faute de capacités analytiques mais sont envoyés en métropole. Il faut alors assurer la conservation des échantillons pour une durée de plusieurs jours, entre le prélèvement et l'analyse.

Dans le cadre de ce rapport, des essais ont été menés afin de tester l'applicabilité de solutions analytiques alternatives. Ces solutions consistent en une extraction sur place des échantillons d'eau puis un envoi des extraits. Afin d'assurer la fiabilité d'une telle solution, la stabilité de composés après l'extraction SBSE ou SPE a été étudiée dans l'optique de proposer une extraction des échantillons d'eaux dans les DOM et l'envoi en métropole des supports solides. Différentes conditions de stockages des cartouches SPE et des barreaux SBSE ont été testées.

Les essais réalisés montrent que les pesticides étudiés compte-tenu des incertitudes de mesures associées, sont stables sur cartouches SPE durant 7 jours à 4°C, avec un pourcentage de perte majoritairement inférieur à 15 %. Les différences constatées entre les concentrations initiales et les concentrations après 7 jours à 4°C sont comprises dans les incertitudes de mesure. Les cartouches envoyées dans les DOM ont également été extraites et les concentrations sont proches des concentrations obtenues à 4°C. Certains composés sont un peu moins bien récupérés qu'ils ne le sont à 4°C en conditions de laboratoire. Les températures à l'intérieur des glaciers ayant beaucoup varié, il semble qu'il soit possible d'améliorer les résultats pour se rapprocher des conditions de température de 4°C.

Hormis pour quelques substances pour lesquelles des essais complémentaires pourraient être utiles, un envoi de cartouches SPE semble donc envisageable avec un risque faible de perte de composés, s'il est possible de maintenir les cartouches à une température proche de 4°C, la durée du transport n'impactant que faiblement la dégradation au moins dans une période typique de 7 jours.

Les tests effectués avec les barreaux SBSE montrent des résultats satisfaisants pour un stockage à 4°C. Pour l'ensemble des composés, la variation de concentrations constatées après 7 jours de stockage est comprise dans les incertitudes de mesure avec un taux de perte moyen de 4% (maximum pour le fénitrothion, 17%). Les différences constatées avec les barreaux envoyés dans les DOM sont importantes et varient d'un composé à un autre. Pour deux des sept composés testés en SBSE, on observe une perte de l'ordre de 50 % pour les trois DOM.

La comparaison des résultats obtenus entre SBSE et Cartouches SPE est limitée car seules deux molécules sont communes aux deux approches. Sur celles-ci

(métolachlore et acétochlor) l'approche SPE présente une meilleure stabilité, mais les résultats obtenus par extraction sur SBSE restent acceptables.

L'extraction des échantillons d'eau sur place et l'envoi des supports solides en métropole paraissent donc envisageable. Cette étude montre la faisabilité analytique d'une telle approche. Les conditions en laboratoire testées semblent suffisantes pour déterminer pour chaque molécule d'intérêt si celle-ci resterait stable par ce mode de conservation. S'il peut être nécessaire de vérifier pour toutes les molécules d'intérêt cette stabilité, cela peut être mis en œuvre par des essais en laboratoire tout à fait représentatif du transport réel.

D'un point de vue logistique, pour ces essais, il a été envoyé 6 cartouches SPE et 3 (ou 6) barreaux SBSE dans une petite glacière. Il semble possible de mettre environ 20 à 30 cartouches SPE dans ce type de glacière. L'envoi des échantillons correspondants à 20 cartouches correspondraient à l'envoi d'environ 20 L d'eaux soit une glacière de près de 25 kg. Cette approche, en plus d'améliorer la stabilité des molécules permettrait de plus de diminuer les coûts de transport et les risques de casse des flacons.

Cette étude a d'autre part mis en évidence la difficulté de garantir le maintien des températures optimales pendant le transport. Cette constatation est encore plus marquée dans le cas des flacons d'eau (volume à maintenir à température plus grand, inertie thermique due à la température initiale de l'échantillon. Des efforts sont à faire afin de maintenir la température des glacières à $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ (augmentation du nombre de packs froids, modèle de glacières plus performants...), ce qui peut amener à augmenter le nombre de glacière nécessaire pour une campagne de prélèvement (en diminuant le nombre de flaconnage par glacière pour augmenter le nombre de packs de réfrigération). L'abaissement de la température initiale des échantillons par réfrigération avant envoi serait un facteur d'amélioration des conditions de transport.

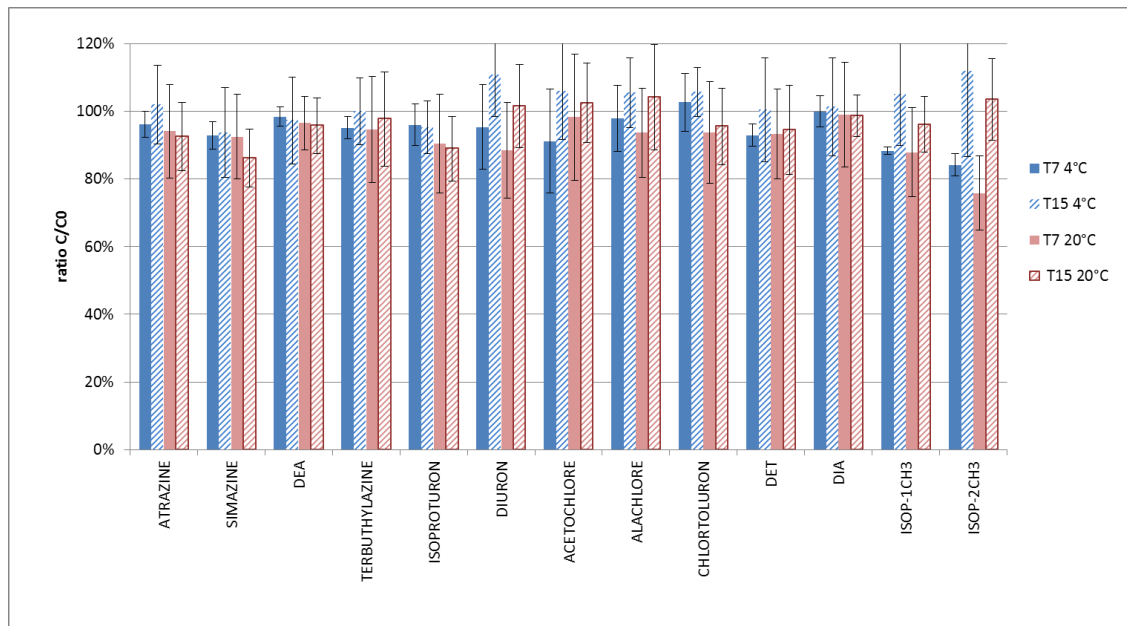
Il est nécessaire de compléter ces essais par des études de la faisabilité technique concrète en conditions opérationnelles dans les DOM, notamment en ce qui concerne la réalisation sur place des étapes préalables à l'expédition vers la métropole (chargement des cartouches ou des barreaux, ajouts des traceurs d'extraction, accès à des laboratoires, mise en place de contrôles analytiques...). Des essais seront entrepris en ce sens en 2012 afin de déterminer des préalables à mettre en œuvre avant toute applicabilité large échelle (procédure QA/QC, formation, utilisation de matériau de référence...)

Outre ces études techniques, il sera également nécessaire dans le futur et notamment si de telles options analytiques s'avéraient nécessaires, de réfléchir aux conséquences organisationnelles et « qualité » de ces solutions. En effet, ces solutions impliquent une coordination parfaite entre une équipe locale et un laboratoire de métropole ce qui n'est pas toujours possible dans l'organisation actuelle des laboratoires. Par ailleurs il sera nécessaire de vérifier auprès du COFRAC comment ce type de filière analytique peut être accrédité afin de respecter les exigences d'agrément pour les programmes de surveillance.

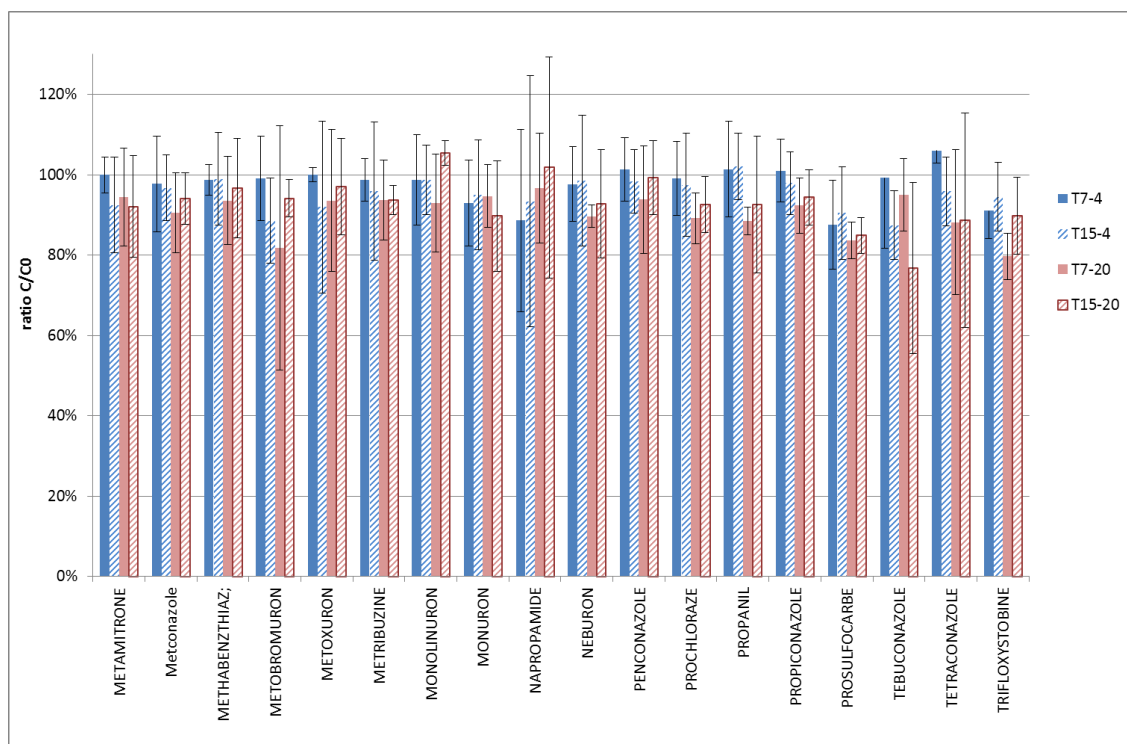
Annexe 1

Etudes de stabilité en laboratoire

Complément de la liste PN1

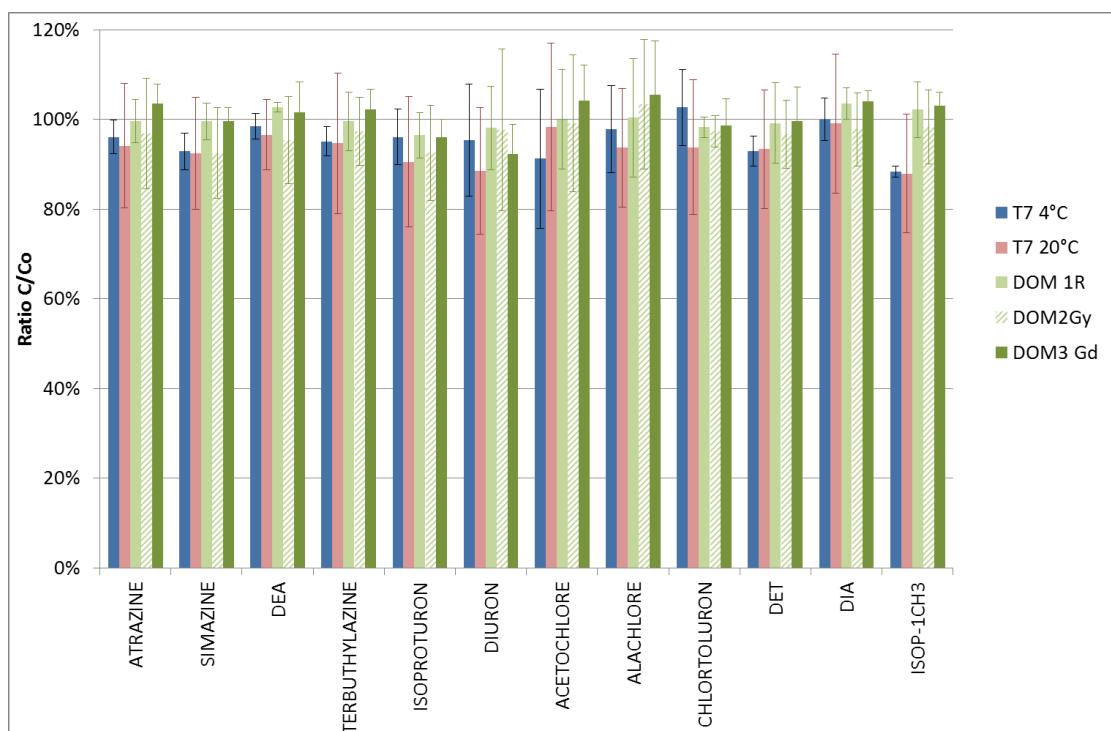


Complément de la liste PN2

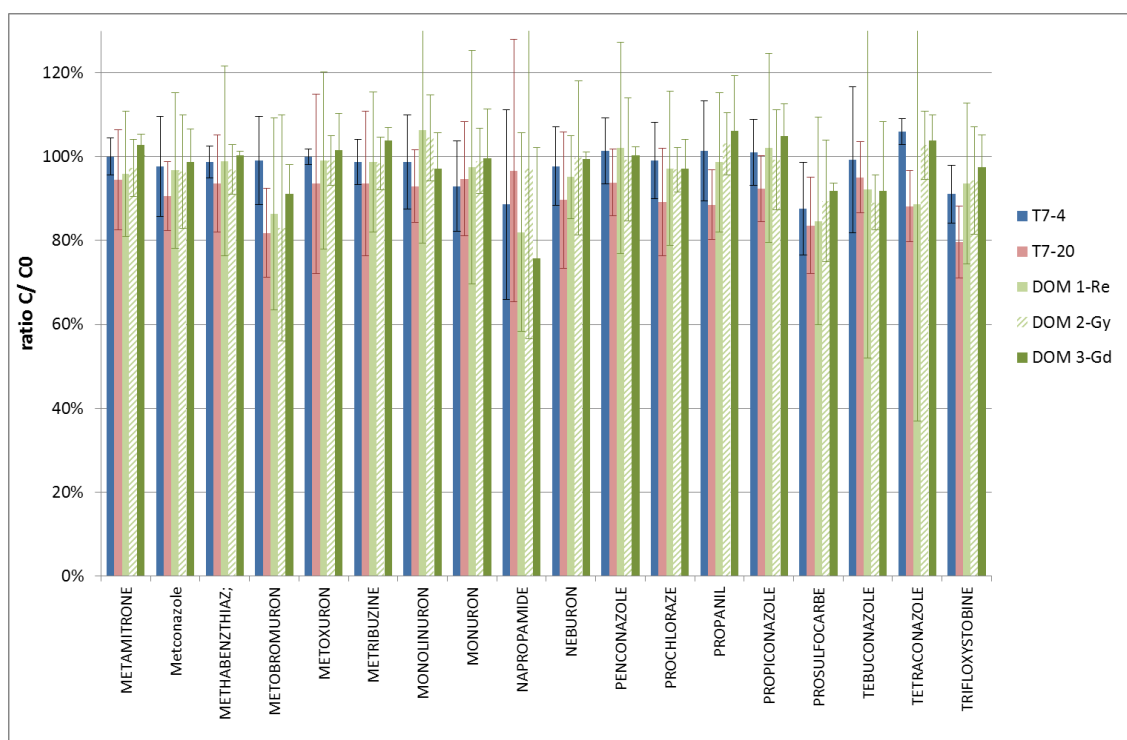


Annexe 2

Résultats pour essais DOM



Complément de la liste PN1



Complément de la liste PN2



Centre scientifique et technique
Service Métrologie, Monitoring, Analyse
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34