

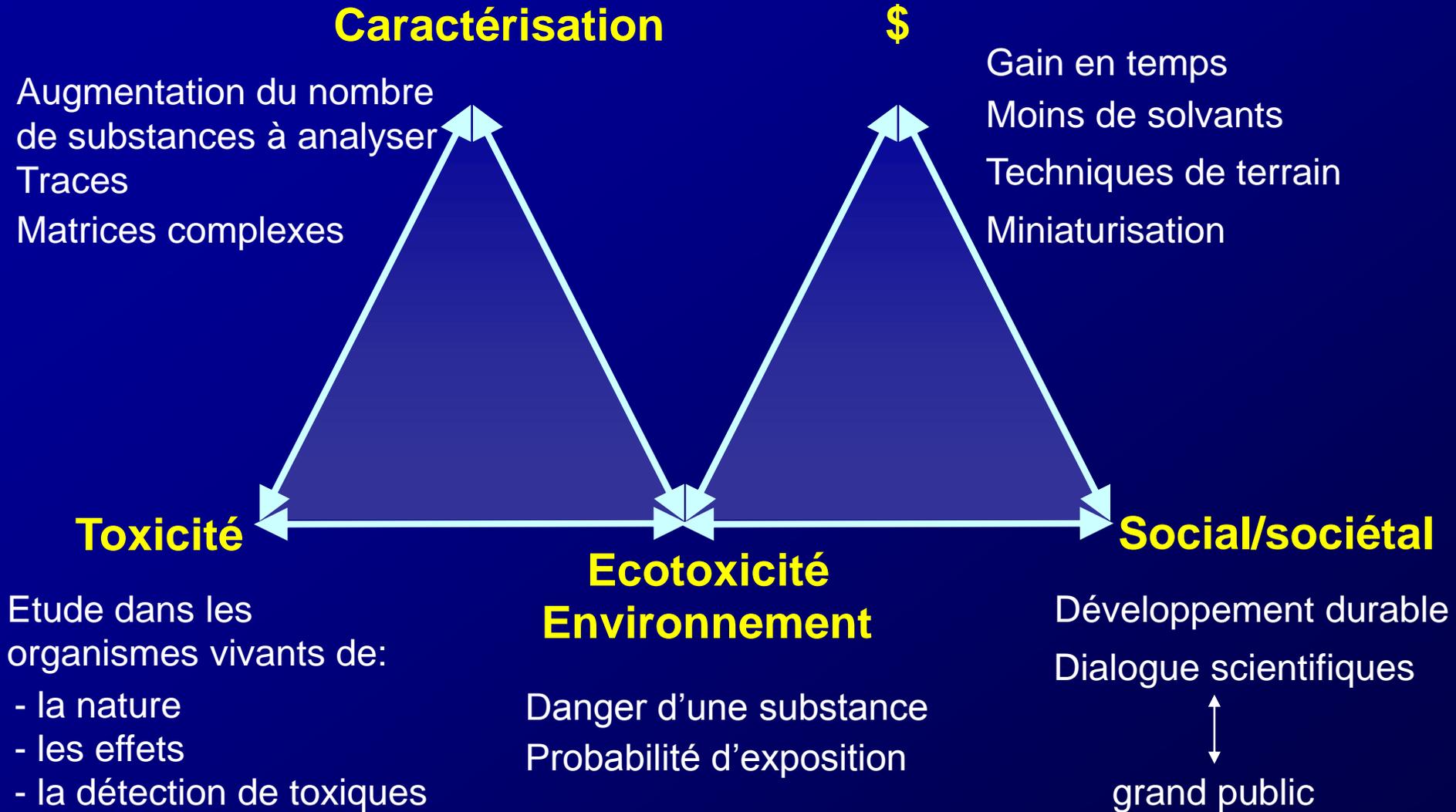


# Les méthodes multi-résidus : Définition, performances et enjeux

**Emmanuelle Vulliet, Laure Wiest, Robert Baudot, Cécile Cren-Olivé**

Service Central d'Analyse du CNRS, USR59, Solaize, France

# Les nouveaux défis analytiques



↳ **Développement de méthodes multi-résidus**

# Evolution du nombre de publications par an sur le développement de méthodes multi-résidus

Published Items in Each Year

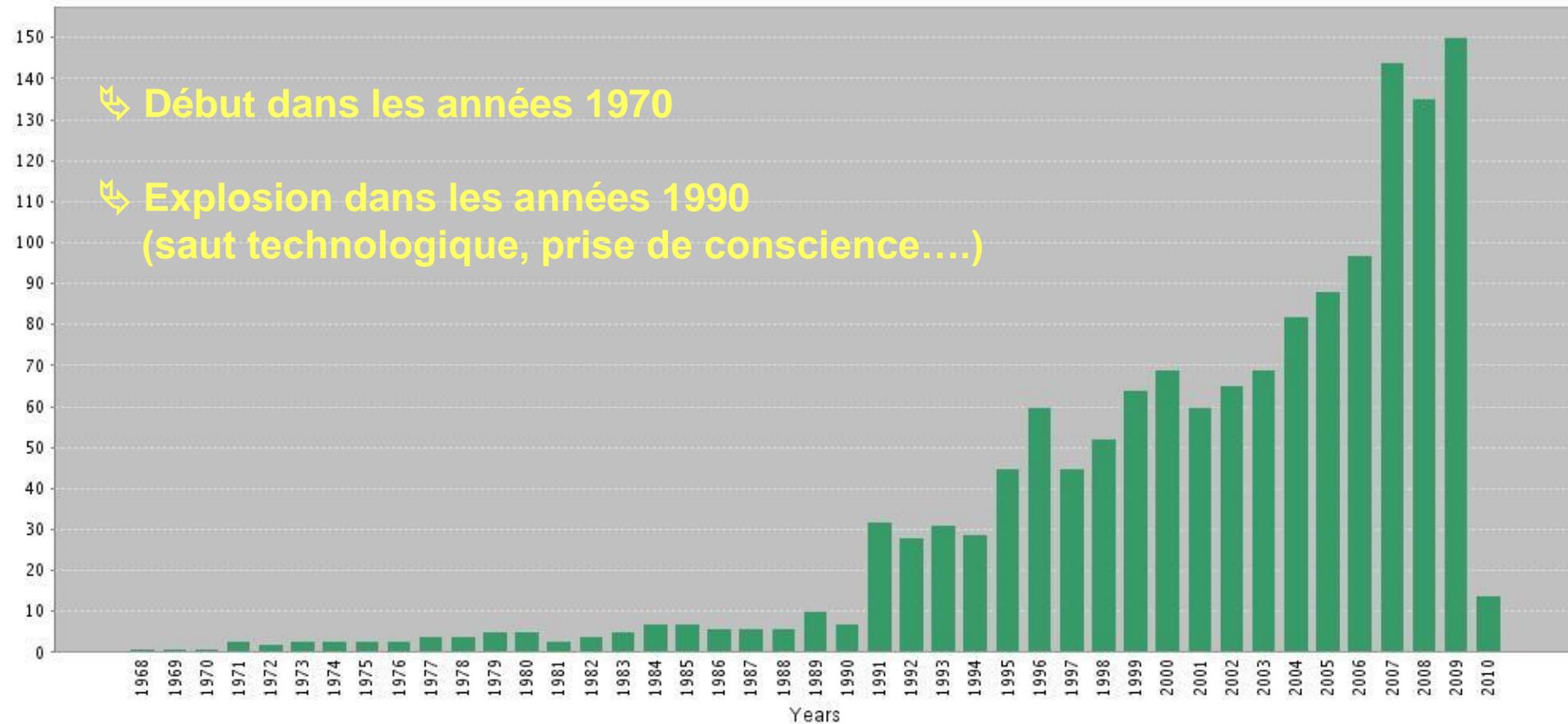


Figure obtenue en entrant le mot clé (multiresidu\*) dans le serveur de recherche Web of Knowledge

# Définition du terme résidu

↳ **Historiquement, résidus = résidus de pesticides**

Défini par la Food and Agriculture Organization Manual (FAO 2002),

repris par l'OCDE

Guidance Document On The Definition Of Residue ENV/JM/MONO(2009)30

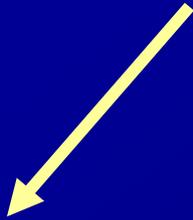


**Residu : «combination of :**

- the pesticide,**
- its metabolites,**
- its degradates,**
- and other transformation products”**



# Définition des méthodes multi-résidus



**Différentes familles de pesticides**

**Différentes familles de contaminants**  
(pesticides, médicaments)

**Différentes familles de contaminants**  
(pesticides, médicaments)

**Matrices agroalimentaires**

**Matrices agroalimentaires**

**Matrices environnementales**

# Défis analytiques du développement de méthodes multi-résidus

## ↳ Diversité des substances recherchées :

Nature chimique : Propriétés physico-chimiques très différentes

Au sein d'une même famille chimique : molécules natives, métabolites, produits de dégradation

## ↳ Concentration à l'état de trace ou ultra-trace levels

Détections environnementales

Détections instrumentales

$\text{pg.L}^{-1} / \text{pg.kg}^{-1}$

$\text{ng.L}^{-1} / \text{ng.kg}^{-1}$

$\mu\text{g.L}^{-1} / \mu\text{g.kg}^{-1} / \text{mg.kg}^{-1}$



**Optimisation plus drastique de toutes les étapes de préparation, extraction et analyse, quantification :**



# Amélioration des extraction et détection

## Préparations aux réponses du système REACH

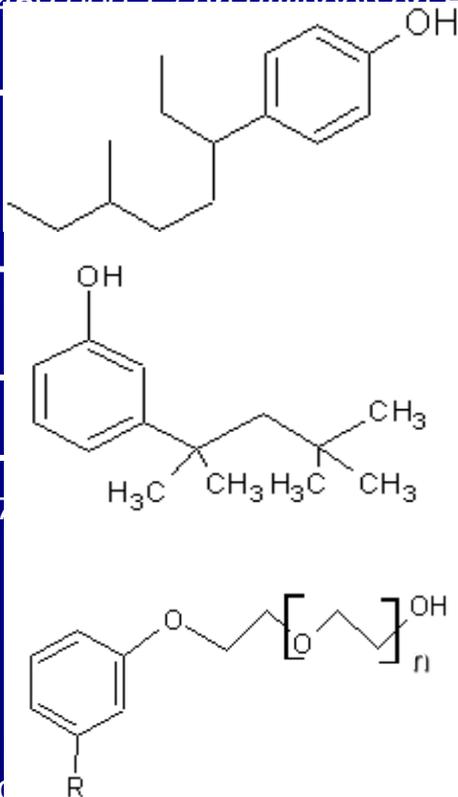
- Sélection de :
  - **11 substances prioritaires** présentes sur l'Annexe XVII de REACH
  - **22 Pesticides** comme polluants régionaux
    - Persistance dans l'environnement
    - Toxicité sur les animaux aquatiques et terrestres
    - Emploi massif
    - Interdiction en cours ou réglementée

# Amélioration des extraction et détection

## Préparations aux réponses du système REACH

### • Phtalates

- 450.000 T / an utilisées en Europe

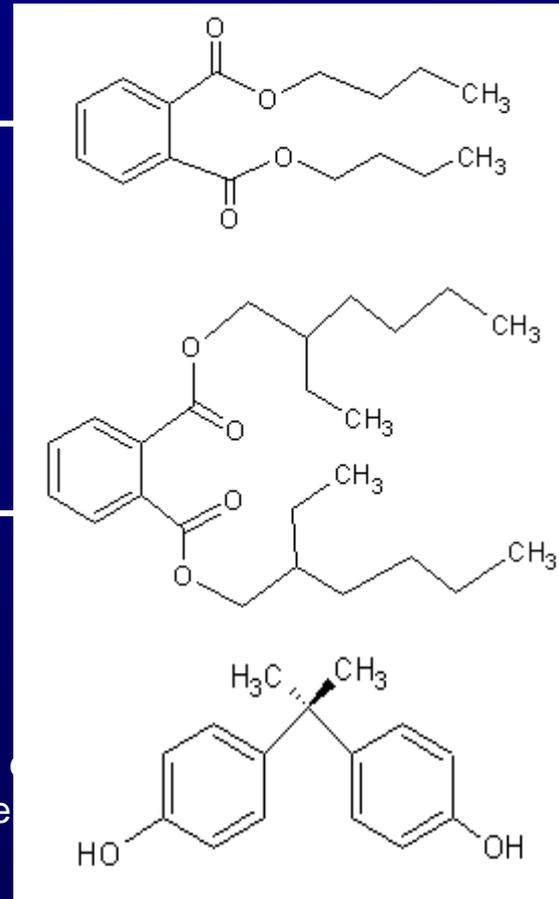


(EHP)

Inc... ues  
(films protecteurs, bouteilles, jouets...)

### • Alkylphénols

Consommation mondiale estimée



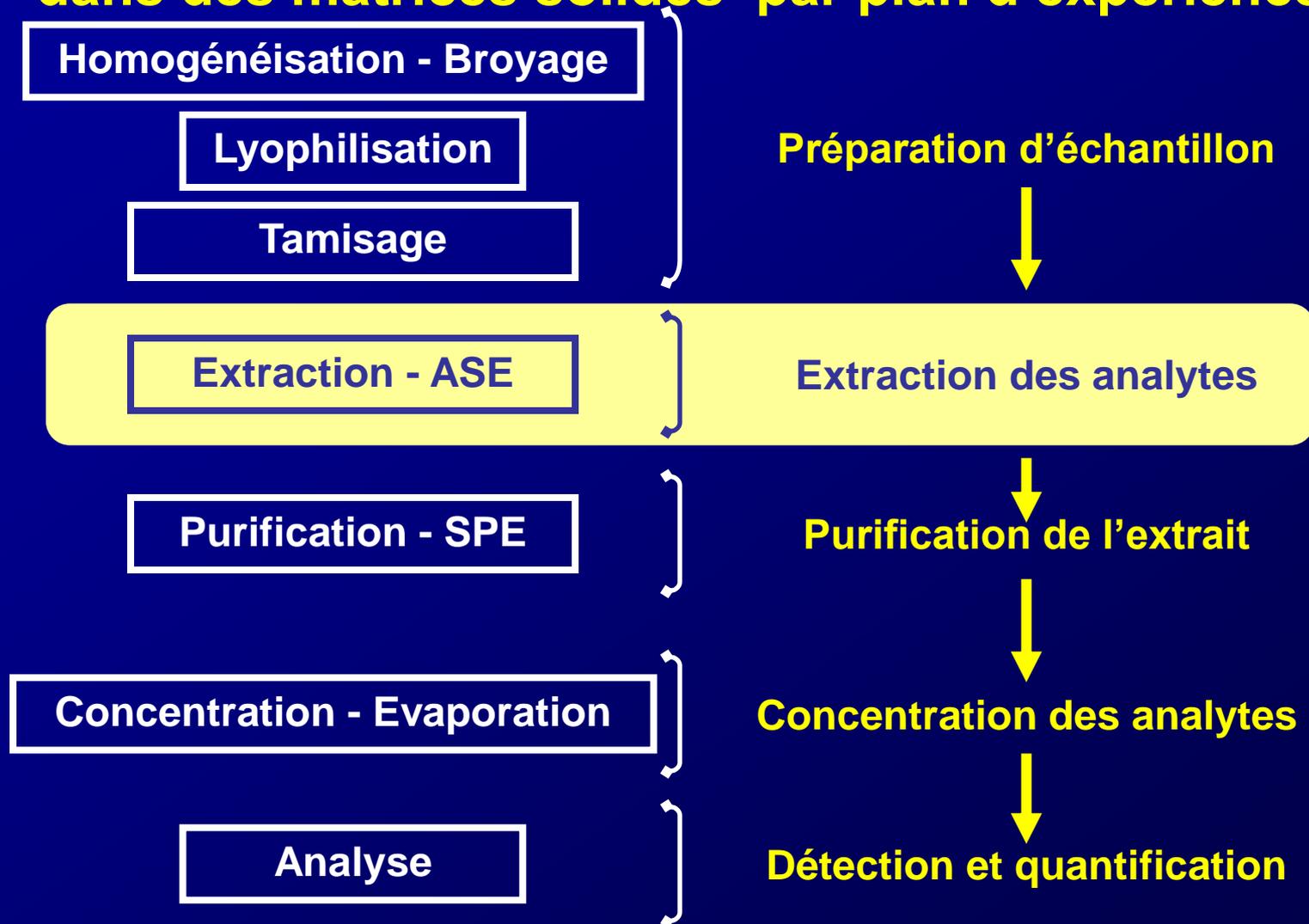
Agents  
déterge

s dans les  
ulation de



# Amélioration des préparation et extraction

## Optimisation de l'extraction de contaminants prioritaires dans des matrices solides par plan d'expérience



# Amélioration des préparation et extraction

## Optimisation de l'extraction de contaminants prioritaires dans des matrices solides par plan d'expérience

Quantité d'échantillon :

1 à 10 grammes

Sélection de plages optimales  
des 4 paramètres ASE

40 à 80 °C  
40 à 120 bars  
5 à 15 minutes  
1 à 3 cycles

Paramètres à étudier :

- Température/Pression/Durée/Nombre de cycles

Plan d'expériences

Modèle synergique de la  
réponse

Effets principaux et  
termes d'interactions

Matrice factorielle complète à 4 facteurs :  
16 expériences + 4 au centre du domaine

Sélection des paramètres d'extraction

↪ 85 % < R < 116 %

↪ Extraction fiable reproductible et robuste dans matrice solide

↪ 200 ng/kg < LOD < 67 µg/kg

# Amélioration des extraction et détection

## Les 33 substances de la Directive Cadre-Eau

### **Pesticides**

**Alachlore**

**Aldrine\***

**Atrazine**

**Chlorfenvinphos**

**Chlorpyrifos**

**DDT op'\***

**DDT pp'\***

**Dieldrine\***

**Diuron**

**Endosulfan**

**Endrine\***

**Hexachlorobenzene**

**Hexachlorocyclohexane**

**Isodrine\***

**Isoproturon**

**Lindane**

**Simazine**

**Trifluraline**

### *Retardateurs de flammes*

PentaBromodDiphenylEther

OctaBromodDiphenylEther

DecaBromodDiphenylEther

### **Perturbateurs endocriniens**

**DiEthylHexylPhtalate**

**Nonylphénols**

**Octylphénols**

### *Hydrocarbures aromatiques cycliques*

Benzo(a)pyrene

Benzo(b)fluoranthene

Benzo(g,h,i)perylene

Benzo(k)fluoranthene

Indeno(1,2,3-cd)pyrene

Anthracene

Naphthalene

Fluoranthene

### *Solvants industriels*

1,2-Dichloroethane

Dichloromethane

Trichloromethane

**Trichlorobenzene**

**Hexachlorobutadiene**

**Pentachlorophenol**

Benzène

Pentachlorobenzène

### *Métaux*

Cadmium

Mercure

Nickel

Plomb

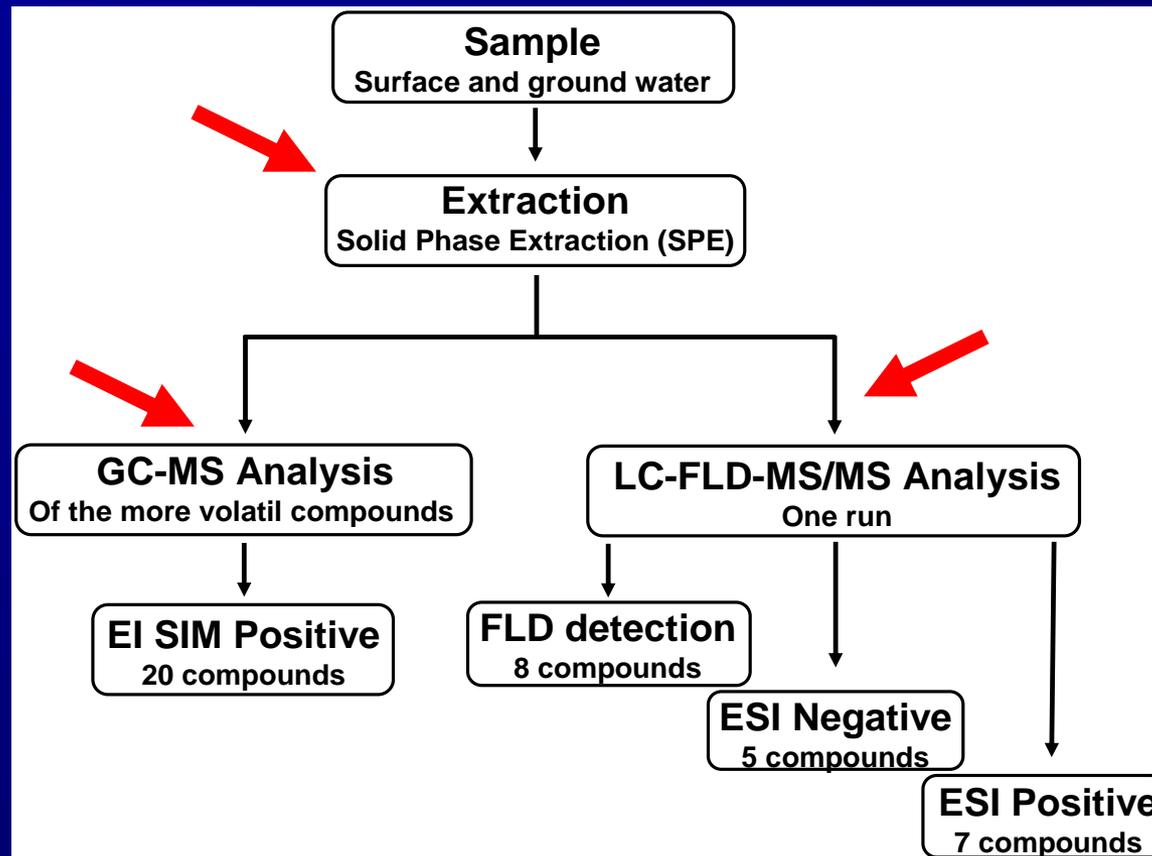
Tributylétain

Chloroalcanes C10-13

↳ **19 Pesticides, 8 HAP, 5 Perturbateurs Endocriniens, 4 Organochlorés**

# Amélioration des extraction et détection

Amélioration de l'étape d'extraction et limitation des effets de matrices lors du développement d'analyse multirésidus



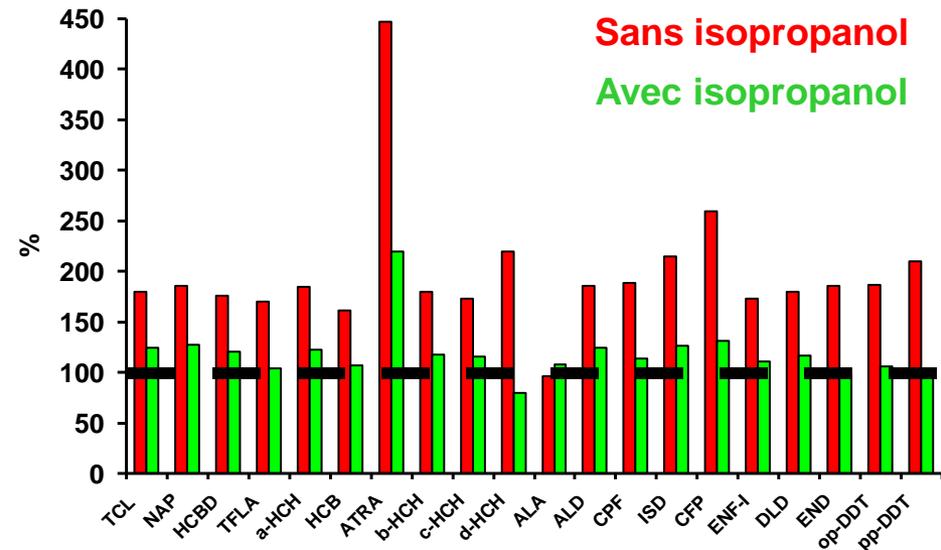
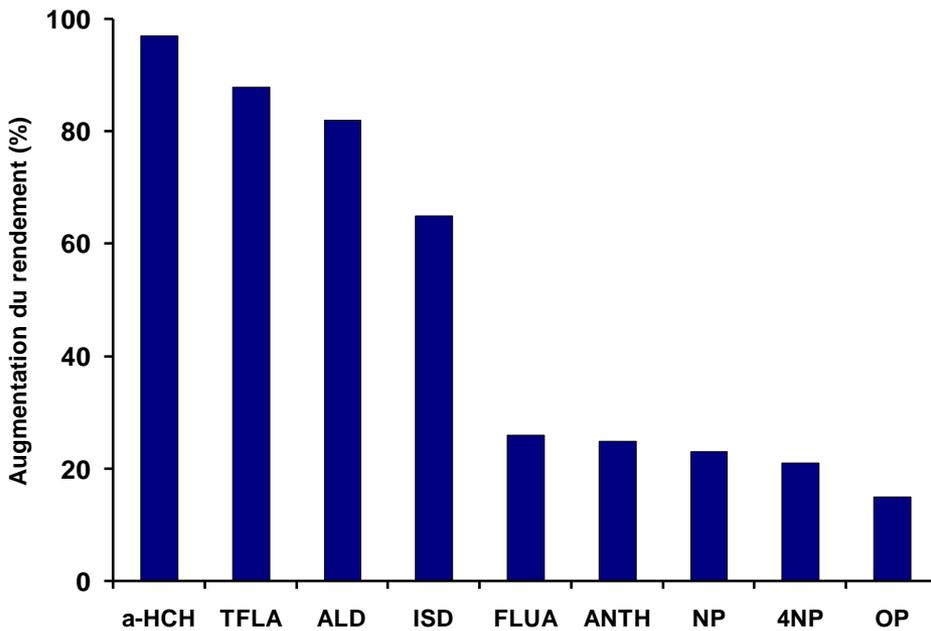
# Amélioration des extraction et détection

## Amélioration de l'étape d'extraction et limitation des effets de matrices lors du développement d'analyse multirésidus

### Introduction d'un surfactant et protecteur d'analytes

#### Extraction

#### Analyse en GC-MS



➤ Augmentation du rendement

➤ Diminution effet de matrice

# Amélioration de l'étape d'analyse

## Analyse de 87 pesticides dans des miels

- Organohalogenus : 20
- Organophosphorus : 17
- Carbamates : 8
- Acylanine : 1
- Triazoles : 9
- Thiadizine : 1
- Imidazoles : 2
- Pyrethroids : 7
- Formamidines : 1
- Tetrazines & Thiazolidinones : 2
- Avermectines : 5
- Chloronocotiniles : 3
- Miscellaneous : 5

14 familles chimiques

87 pesticides



60 pesticides analysés par GC-ToF

34 par LC-MS/MS

(7 par les deux)



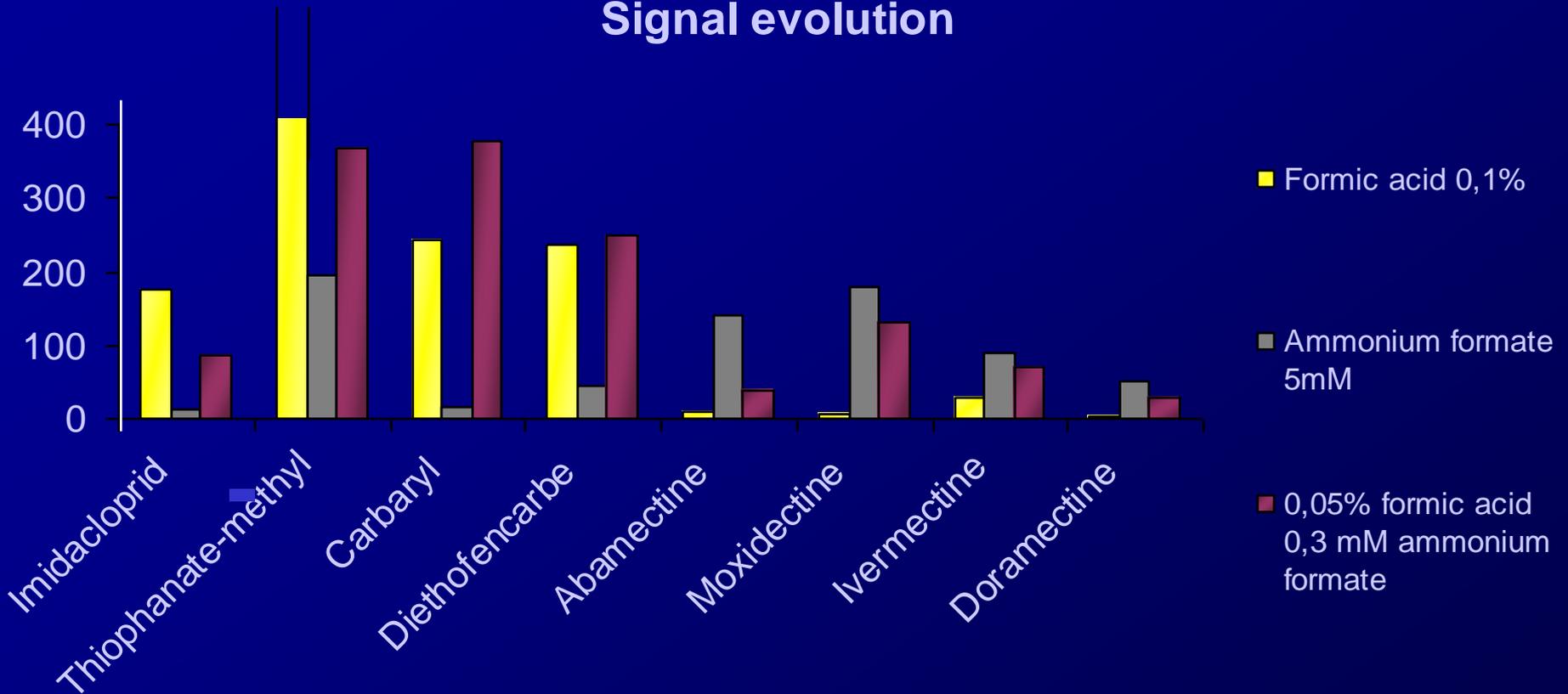
**Mesure de masse haute précision**

**Multiple Reaction Monitoring (MRM)**

# Amélioration de l'étape d'analyse

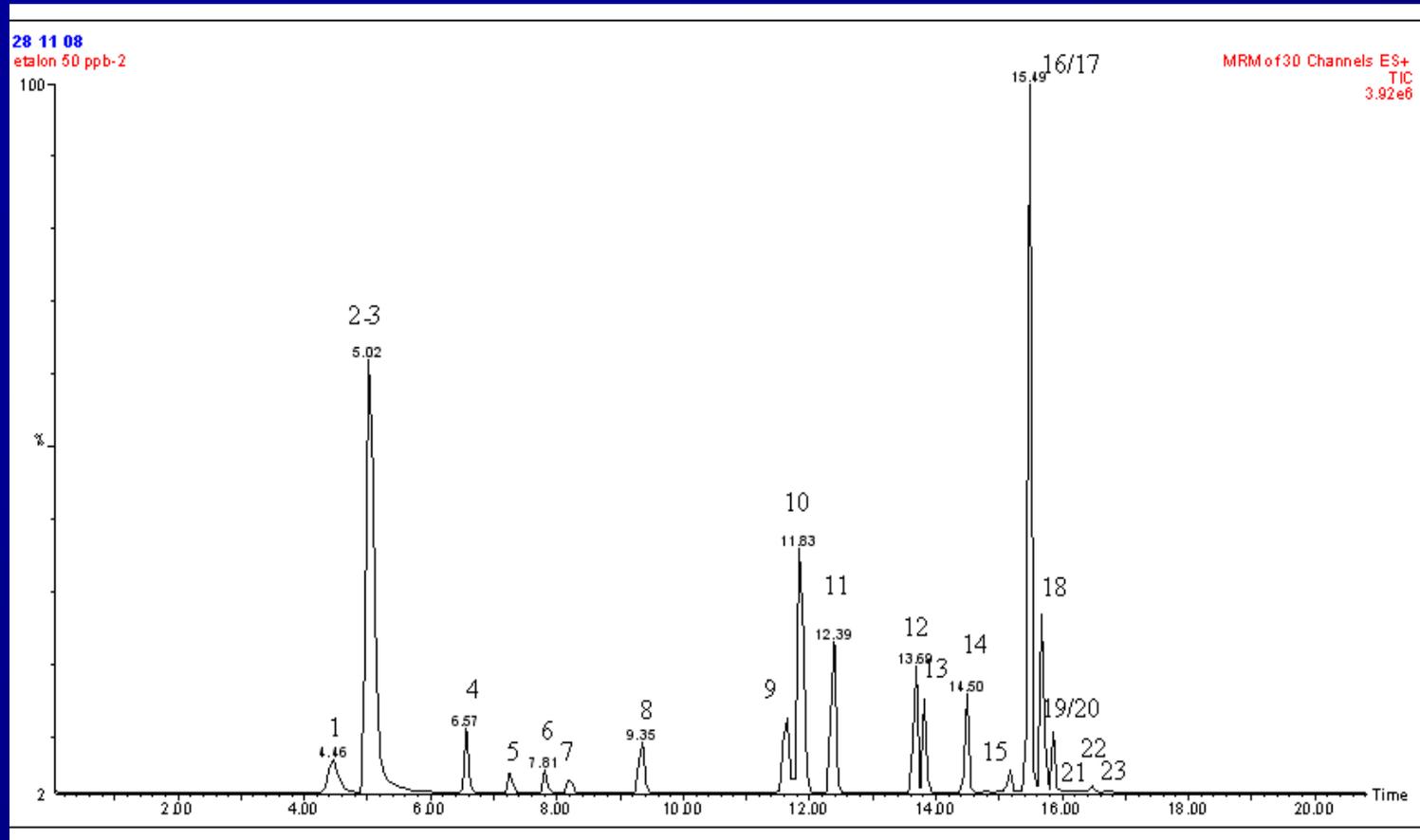
## Analyse de 87 pesticides dans des miels

### Signal evolution



↪ **Compromis pour la composition de la phase aqueuse**

# Amélioration de l'étape d'analyse



- Amitraze I
- Carbendazime
- Carbendazime 4-D
- Methomyl
- Thiamethoxam
- Clothidine
- Imidacloprid
- Amitraze II
- Thiophanate-methyl
- Carbofurane
- Carbaryl
- Methiocarbe
- Diethofencarbe
- Fenoxycarbe
- Clofentezine
- Piperonyl butoxyde
- Eprinomectine
- Pyriproxyfen
- Hexythiazox
- Abamectine
- Moxidectine
- Doramectine
- Ivermectine

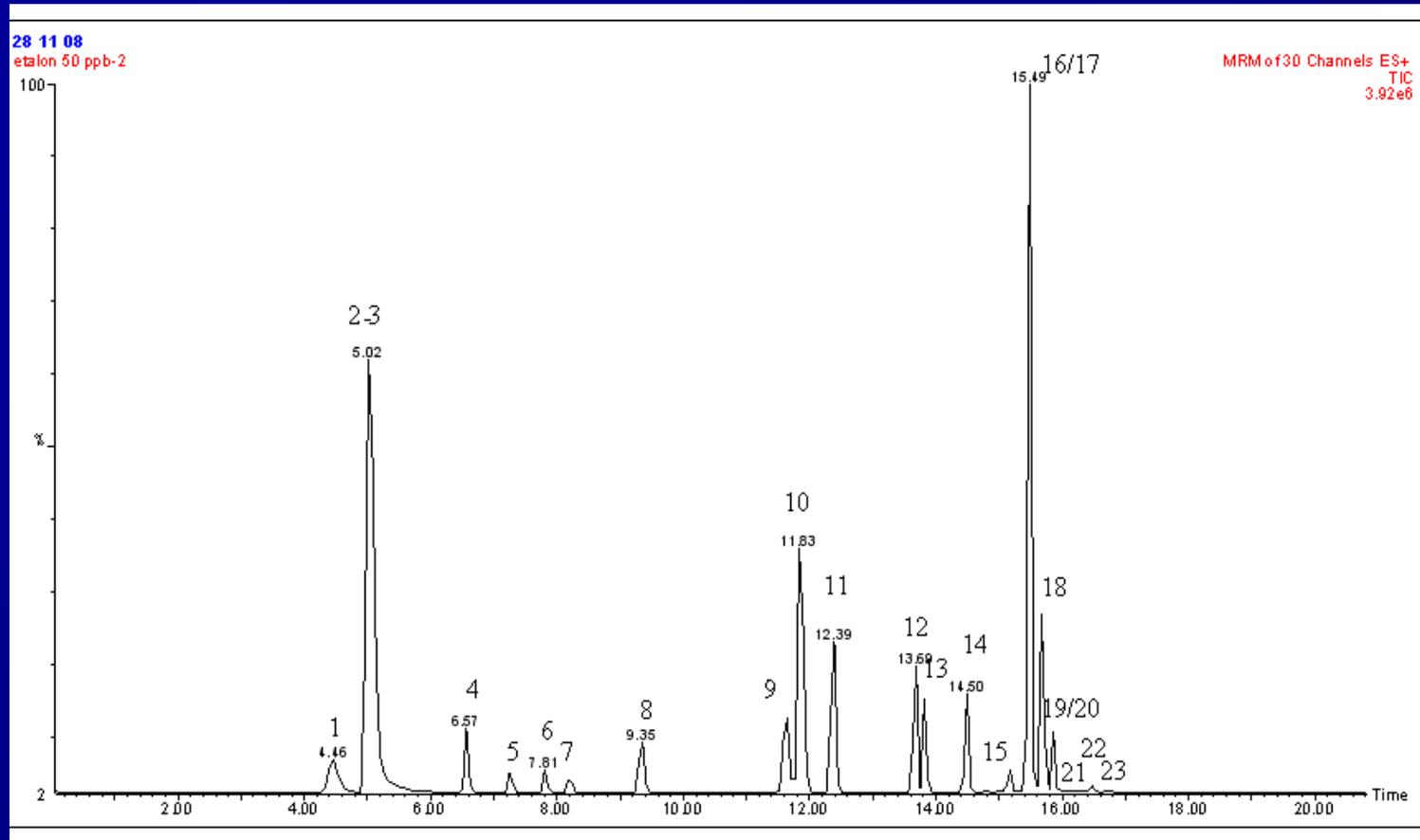
## LC-MS/MS :

$r^2 \geq 0.99$  pour les 30 composés

LOD < 1.4 ng/g pour 23 composés (LOD max = 28 ng/g)

4 < LOQ < 10 ng/g pour 27 composés (LOQ max = 40 ng/g)

# Amélioration de l'étape d'analyse



- Amitraze I
- Carbendazime
- Carbendazime 4-D
- Methomyl
- Thiamethoxam
- Clothidine
- Imidacloprid
- Amitraze II
- Thiophanate-methyl
- Carbofurane
- Carbaryl
- Methiocarbe
- Diethofencarbe
- Fenoxycarbe
- Clofentezine
- Piperonyl butoxyde
- Eprinomectine
- Pyriproxyfen
- Hexythiazox
- Abamectine
- Moxidectine
- Doramectine
- Ivermectine

## LC-MS/MS :

$r^2 \geq 0.99$  pour les 30 composés

LOD < 1.4 ng/g pour 23 composés (LOD max = 28 ng/g)

4 < LOQ < 10 ng/g pour 27 composés (LOQ max = 40 ng/g)

# Etape de quantification

↪ **Choix des ajouts dosés permettant une quantification précise et rigoureuse pour les matrices complexes**

↪ **Etalonnage interne : choix des standards internes à utiliser**

# Conclusions et perspectives

**Approche  
multi-résidus**

**Caractérisation sélective de  
familles difficilement  
identifiables**

**Approche analytique  
non ciblée**