

# ETUDE DE LA STABILITE D'ECHANTILLONS D'EAU CONTAMINES EN PESTICIDES SOUS DIFFERENTES CONDITIONS

Céline GUILLEMAIN, Lionel ROSSETTO, Fatima LAHJIOUJ, Philippe BADOS, Marina COQUERY, Christelle MARGOUM

Cemagref, UR MALY, 3bis quai Chauveau 69336 Lyon cedex 09.  
christelle.margoum@cemagref.fr

## Introduction

Que ce soit dans le cadre des programmes de surveillance de la qualité des milieux ou pour des projets de recherche, le prélèvement et la conservation des échantillons d'eaux en vue du dosage des pesticides à l'état de traces est une étape délicate. Il convient en particulier de privilégier le flaconnage en verre pour prélever puis stocker les échantillons avant analyse et de respecter des délais indiqués dans les normes ou textes de référence. Ces délais sont très courts et, dans tous les cas, un échantillon d'eau, même filtré, ne peut être conservé plus de quelques jours en milieu réfrigéré. Néanmoins, compte tenu de contraintes expérimentales (nombre important d'échantillons prélevés simultanément sur le terrain, délai d'acheminement au laboratoire, mise en œuvre de prélèvements automatisés moyennés hebdomadaires...) ou des moyens limités des laboratoires pour assurer un traitement rapide, il peut s'avérer indispensable de conserver les échantillons d'eau sur une période plus longue en milieu réfrigéré ou de les congeler. Bien que l'étape de conservation des échantillons soit cruciale pour l'exploitation des résultats, il existe encore peu de références qui traitent de cette question dans la littérature (Barcelo *et al.*, 1996 ; Mouvet *et al.*, 1997 ; Lyytikainen *et al.*, 2003). Nous avons donc réalisé une étude de conservation d'eau de surface à l'aide d'échantillons prélevés à l'amont d'un bassin versant agricole puis contaminés par 22 pesticides. Différentes modalités de conservation ont été testées. Parallèlement, les incertitudes de mesure ont été évaluées et mises en relation avec les résultats observés.

## Matériels et méthodes

### 1. Pesticides sélectionnés

Vingt-deux pesticides et métabolites de familles et caractéristiques physico-chimiques distinctes et fréquemment retrouvés dans les eaux de surface de bassin versant viticole (Rabiet *et al.*, 2010) ont été sélectionnés pour cette étude : azoxystrobine (AZS), carbendazime (CBZ), chlorfenvinphos (CFV), chlorpyriphos éthyl (CPE), chlorpyriphos méthyl (CPM), chlortoluron (CTU), diflufénicanil (DFF), dimétorphe (DMM), diuron (DIU), 3,4-dichloroaniline (DCA), 3-(3,4-dichlorophényl)-1méthylurée (DCPMU), fénitrothion (FNT), flazasulfuron (FLZ), flufénoxuron (FFX), flumioxacine (FMX), isoproturon (IPU), linuron (LINU), norfluzazon (NFZ), norflurazon déméthyl (NFZD), procymidone (PCM),

spiroxamine (SPX) et tébuconazole (TBZ). Une eau prélevée sur un site non contaminé à l'amont d'un petit bassin versant du Beaujolais (commune de Saint Joseph, bassin versant de la Morcille, Rhône, France) a été dopée à deux niveaux de concentrations à partir de solutions aqueuses de matières actives de pesticides (CIL, Ste Foy la Grande, France).

## 2. Modalités de conservation testées

Les différentes conditions de conservation testées sont détaillées dans le Tableau 1. L'influence de la filtration immédiate ou après un temps de stockage variable (échantillon filtré ou non), de la nature du flaconnage (verre ou polyéthylène téréphtalate ambré - PET), de la température de conservation (au réfrigérateur ou au congélateur) a été évaluée sur des durées de conservation jusqu'à une semaine. Des triplicats de dopage ont été réalisés pour chaque condition et niveau de concentration. Les échantillons ont été filtrés, avant ou après stockage, sur filtres en fibre de verre GF-F Whatman - 0,7  $\mu\text{m}$  (Sodipro). Les échantillons d'eau ont ensuite été extraits sur cartouche Oasis HLB 3 mL, 60mg (Waters) et repris dans 250  $\mu\text{L}$  d'un mélange eau/acétonitrile (80/20, v/v). Le dosage est réalisé par HPLC-ESI(+)-MS/MS (LC Agilent 1100 et MS triple quadripole API4000, AB Sciex). La quantification est réalisée par étalonnage interne (ajout de diuron D6).

Tableau 1 : Modalités de conservation testées.

Type d'échantillon	Flaconnage	Température (°C)	Durée de conservation			
			Tinit	T.1j	-	T.7j
Non filtré	Verre	6 $\pm$ 3°C	Tinit	T.1j	-	T.7j
Filtré	Verre	6 $\pm$ 3°C	Tinit	T.1j	T.2j	-
Filtré	PET	6 $\pm$ 3°C	-	T.1j	T.2j	-
Filtré	PET	-20 $\pm$ 5°C	-	-	-	T.7j

Pour chaque condition, la concentration en pesticides mesurée est comparée à celle de l'échantillon le jour du dopage (témoin Tinit). Des traitements statistiques (comparaison de variances,  $p=0,05$ ) ont été effectués afin de valider si les différences observées entre les différentes modalités sont significatives.

## 3. Evaluation des incertitudes de mesures

Les incertitudes de mesure de tout le processus analytique ont été évaluées conformément à la procédure expérimentale décrite dans la norme XP T90-220 (AFNOR, 2003). Pour cela, des triplicats de mesures sont réalisés à trois niveaux de concentrations (Tableau 2) : proches de la limite de quantification LQ, et à environ 20 % et 80% du domaine de validité de la méthode, en conditions de fidélité intermédiaire avec un facteur d'élargissement  $k=2$ .

Tableau 2 : Niveaux de concentration dans l'eau, pour l'évaluation des incertitudes de mesure.

Niveaux	LQ	20%	80%
Concentration en fonction des pesticides	5-25 ng/L	20-100 ng/L	80-500 ng/L

## Résultats et discussion

Les incertitudes de mesures évaluées expérimentalement sont comprises entre 25 et 60 % à la limite de quantification et entre 25 et 45 % pour le plus haut point du domaine d'application de la méthode, selon les composés. La prise en compte des incertitudes permet de confirmer ou non (i) les variations observées entre les résultats issus des différentes modalités de stockage et (ii) les résultats des tests statistiques.

Les résultats sont exprimés en faisant le ratio entre la concentration mesurée dans la phase dissoute de l'échantillon testé (C) et la concentration déterminée le jour du dopage (Cinit), afin de faciliter la comparaison entre les composés et pour les deux niveaux de concentrations (20 et 80%).

La Figure 1 présente l'évolution du rapport des concentrations en pesticides pour (i) des échantillons conservés selon des conditions préconisées dans les normes (filtrés immédiatement et extraits dans les 2 jours) et (ii) des échantillons conservés pendant 7 jours au réfrigérateur puis filtrés juste avant extraction. Ce dernier cas est représentatif d'échantillons moyennés hebdomadaires prélevés *in situ* par échantillonneurs automatisés réfrigérés et traités dès leur arrivée au laboratoire. La majorité des rapports C/Cinit sont compris entre 0,6 et 1,4 (soit  $1 \pm 40\%$  d'incertitude), ce qui implique que les variations observées, hormis pour la flumioxacine (FMX), sont de l'ordre de grandeur des incertitudes analytiques et ne sont donc pas significatives. Néanmoins, quelle que soit la durée de conservation, les plus fortes pertes sont remarquées pour la concentration la plus élevée (80%, soit environ 80-500 ng/L selon les composés) dans les échantillons filtrés ou non.

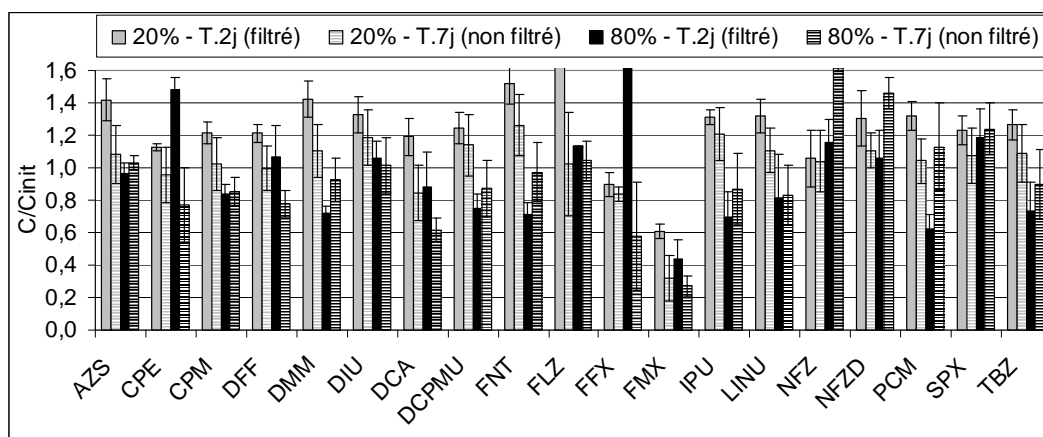


Figure 1 : Evolution des concentrations en pesticides par rapport à la concentration initiale, pour les deux niveaux de dopage et un stockage au réfrigérateur en flacons verre 2 jours filtré ou 7 jours non filtré (n=3).

L'influence de la congélation sur des échantillons filtrés est représentée sur la Figure 2. La congélation en flacon PET ne semble pas apporter de dégradation supplémentaire comparativement au stockage en flacon verre au réfrigérateur pendant la même période de 7 jours. Pour la flumioxacine (FMX), qui se dégrade très rapidement par hydrolyse, la conservation au congélateur permet de stabiliser le composé (C/Cinit plus proche de 1).

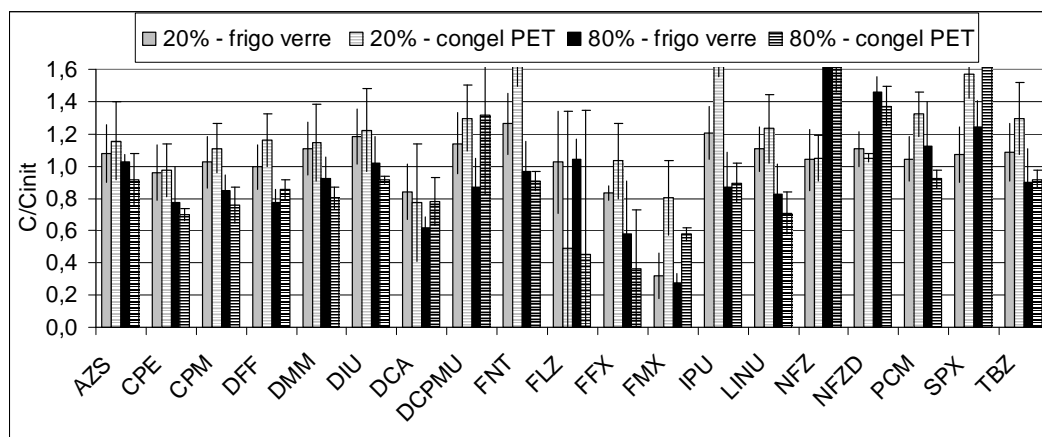


Figure 2 : Evolution des concentrations en pesticides par rapport à la concentration initiale, pour les deux niveaux de dopage et un stockage de 7 jours au réfrigérateur en flacons verre ou au congélateur en flacons PET (n=3).

## Conclusion

L'étude de la conservation d'échantillons d'eau de surface dopée en pesticides de différentes familles a permis de mettre en évidence l'influence des propriétés physico-chimiques des composés. En effet, quel que soit le mode de conservation envisagé, une attention particulière doit être portée sur les composés les plus hydrophobes (organophosphorés, flufénoxuron, spiroxamine) ou les moins stables en milieu aqueux (flumioxacine, flazasulfuron). Nous avons néanmoins montré qu'une conservation prolongée d'eau de surface contaminée en pesticides jusqu'à 500 ng/L environ, jusqu'à une semaine en milieu réfrigéré ou au congélateur peut être envisagée même avant filtration pour la plupart des composés étudiés ; les variations de concentrations engendrées par ces différentes modalités de conservation étant de l'ordre de grandeur des incertitudes analytiques.

## Références

- AFNOR (2003). XP T 90-220. Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyse physico-chimiques. 74 p.
- Barcelo D., Alpendurada M. F. (1996). A review of sample storage and preservation of polar pesticides in water samples. *Chromatographia*. 42. 704-712.
- Lyytikäinen M., Kukkonen J. V.K., Lydy M. J. (2003). Analysis of pesticides in water and sediment under different storage conditions using gas chromatography. *Archive of environmental contamination and toxicology*. 44. 437-444.
- Mouvet C., Jeannot R., Riolland H., Maciag C. (1997). Stability of isoproturon, bentazone, terbuthylazine and alachlor in natural groundwater, surface water and soil water samples stored under laboratory conditions. *Chemosphere*. 35. 1083-1097.
- Rabiet M., Margoum C., Gouy V., Carlier N., Coquery M. (2010). Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution*. 158: 737-748.