



HAL
open science

Optimisation de la méthode QuEChERS pour l'analyse des micropolluants organiques dans les matrices environnementales complexes : applications aux contaminants agricoles et urbains dans les matrices végétales et les sédiments

C. Guillemain, A. Daval, Cecile Miege, C. Margoum

► To cite this version:

C. Guillemain, A. Daval, Cecile Miege, C. Margoum. Optimisation de la méthode QuEChERS pour l'analyse des micropolluants organiques dans les matrices environnementales complexes : applications aux contaminants agricoles et urbains dans les matrices végétales et les sédiments. 13ème congrès francophone sur les sciences séparatives et les couplages de l'AFSEP, Mar 2019, Paris, France. pp.1, 2019. hal-02609290

HAL Id: hal-02609290

<https://hal.inrae.fr/hal-02609290v1>

Submitted on 16 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

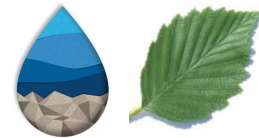
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Optimisation de la méthode QuEChERS pour l'analyse de 63 contaminants organiques dans les matrices environnementales complexes : applications aux contaminants agricoles et urbains dans les matrices végétales et les sédiments

C. Guillemain, A. Daval, C. Miège, C. Margoum

RIVERLY – Irstea, Lyon – Villeurbanne Center - France

Contact : celine.guillemain@irstea.fr



INTRODUCTION

Les contaminants organiques tels que les pesticides et les médicaments présents dans les cours d'eau se répartissent entre les différentes phases du milieu : eau-litières de feuilles, sédiments, matières en suspension. La détermination de leurs concentrations dans ces matrices est donc primordiale pour comprendre leur distribution dans les milieux aquatiques. Ces analyses de traces dans ces matrices solides complexes requièrent des techniques analytiques efficaces pour atteindre une sensibilité et une spécificité appropriées. L'extraction et la purification sont des étapes cruciales qui nécessitent une optimisation afin de maximiser les rendements d'extraction et de minimiser les effets de matrices. En comparaison avec d'autres techniques classiques, la méthode QuEChERS^[1], [2], [3] (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe), présente l'avantage d'être simple à mettre en oeuvre, plus respectueuse de l'environnement et permet d'obtenir des extraits relativement propres. Cette étude a pour but d'optimiser deux méthodes d'extraction de 14 pesticides dans les feuilles et de 49 contaminants urbains dans les sédiments par QuEChERS.

DEUX ANALYSES MULTI-RESIDUS POUR LES CONTAMINANTS AGRICOLES ET URBAINS

14 pesticides (Pest.) indicateurs de contamination agricole and 49 micropolluants urbains (Urb.) indicateurs de rejets domestiques ont été sélectionnés

Pesticides

Molécule	Abréviation	Usage	Log K _{ow}	Standards analytiques	Abréviation
Azoxystrobrine	AZS	F	2,5	Diuron d6	DIUd6
Carbendazim	CBZ	F	1,5	Tebuconazole d6	TBZd6
Diméthomorph	DMM	F	2,7	Simazine d5	SMZd5
Procyimidine	PCM	F	3,3	Diflufenican d3	DFFd3
Spirroxamine	SPX	F	2,9	Linuron d6	LINd6
Tebuconazole	TBZ	F	3,7	Carbendazim d4	CBZd4
Diflufenican	DFD	H	4,2	Métolachlor d6	MTCd6
S-Métolachlor	S-MTC	H	3,1	Chlorfenvinphos d10	CFVd10
Métolachlor oxalnic acid	MTC-OXA	metab-H	2,3	Chlorpyrifos Ethyl d10	CPEd10
Métolachlor éthane sulfonnic acid	MTC-ESA	metab-H	0,7	Chlorpyrifos Methyl d6	CPMd6
Chlorfenvinphos	CFV	I	3,8		
Chlorpyrifos Ethyl	CPE	I	4,7		
Chlorpyrifos Methyl	CPM	I	4,0		
Flufenoxuron	FFX	I	5,1		

Les standards analytiques dans les méthodes Pest. et Urb. sont des molécules deutérées servant d'étalons internes et de traceurs analytiques pour les calculs de rendements d'extraction.

Analyse UHPLC-MS-MS



UHPLC-ESI(+)-QqQ-MS-MS Shimadzu Nexera 2 - API4000 ABSciex, Colonnes Waters® HSS T3 (analyse Pest.) / BEH C18 (analyse Urb.) 100 mm*2.1 mm, 1.8 µm Phase mobile : gradient avec eau ultrapure + 0,1% acide formique et acétonitrile + 0,1% acide formique

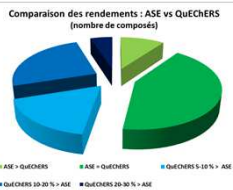
Contaminants Urbains

Molécule	Abréviation	Usage	Log K _{ow}	Standards analytiques	Abréviation
Azithromycine	AZI		4,0	Acetabutole d7	ACEd7
Ciprofloxacine	CIPRO		3,2	Amiripyrine d6	AMId6
Clarithromycine	CLARI		3,2	Aténolol d7	ATEd7
Clindamycine	CLINDA		2,2	Atézine d5	ATZd5
Erythromycine	ERY		3,1	Bétavalol d7	BEVd7
Métronidazole	METRO	Ab	-0,0	Carbamazépine d10	CARBd10
Norfloxacine	NORFLO		0,5	Clarithromycine d3	CLARd3
Ofloxacin	OFLXO		-0,4	Diclofenac d4	DICd4
Sulfaméthoxazole	SMX		0,9	Diuron d6	DIUd6
Triméthoprim	TRIM		1,9	Imidacloprid d4	IMI d4
Acétylsulfaméthoxazole	ACS MX	Metab-Ab	0,2	Kétoprofène d3	KETd3
Cyclophosphamide	CVLO	Ac	0,6	Métoprolol d7	METd7
Amiripyrine	AMI	Ad	4,9	Furazémodil	FURO
Fluoxétine	FLUXO	Ad	4,5	Atrazine	ATZ
Norfloxacine	NORFLO	Metab-Ad	3,8	Diméthoate	DMM
Métformine	METFOR	Adi	-0,6	Diuron	DIU
Carbamazépine	CARBA	Ae	2,5	Imidacloprid	IMI
Carbamazépine-10,11-époxyde	CARBA-EP	Metab-Ae	1,3	Isoproturon	IPU
Diclofenac	DICLO		4,3	Mecoprop	MCPP
Kétoprofène	KETO	AI	3,1	Pririmicarb	PIRI
Nigrozone	NAPROX		3,2	Simazine	SMZ
Parasetamol	PARA	An	0,5	3,4-Dichloroaniline	DCA
Bezafrilate	BEZA		4,3	Déséthylatrazine	DEA
Fenofibrate	FENO	Ap	5,2	Desipropylatrazine	DIA
Fenobénic acid	AC FENO		4,0		
Gémfibrozil	GEM		4,8		

Ab: Antibiotique, Ac: Anticancer agent, Ad: Antidiabétique, Ad: Antidiabétique, Ae: Antiépileptique, AI: Anti-inflammatoire, An: Analgésique, Ap: Antiparasitaire, BB: Beta-blocker, Br: Bronchodilatateur, Bz: Benzodiazépine, D: Diurétique, P: Pesticide, Mea: Métabolite

OPTIMISATION ET VALIDATION DES METHODES

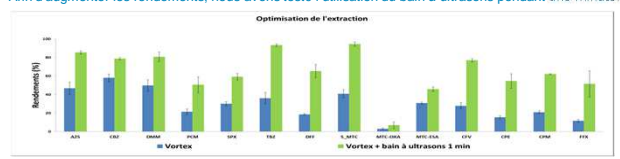
1 Choix de la méthode d'extraction



Nous avons comparé l'extraction accélérée par solvant (ASE) avec la méthode QuEChERS par dopage de triplicats de sédiment à 20 ng/g sec. La méthode QuEChERS présente de meilleurs ou les mêmes rendements pour 90 % des molécules, permet d'obtenir des plus faibles CV (15 % vs 27 %, n = 3), et a l'avantage d'être plus rapide et facile à mettre en oeuvre que l'ASE.

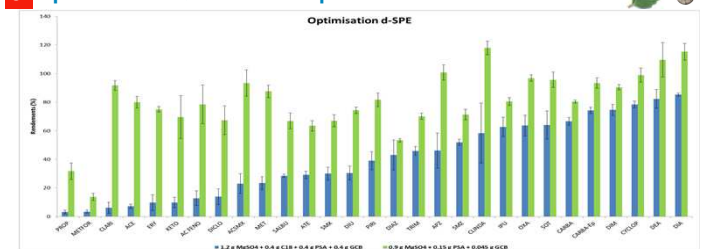
2 Utilisation du bain à ultrasons

Afin d'augmenter les rendements, nous avons testé l'utilisation du bain à ultrasons pendant une minute.



L'addition de cette étape d'une minute au bain à ultrasons a permis d'observer des rendements d'extraction 2 à 4 fois supérieurs.

3 Optimisation QuEChERS et purification d-SPE



Un plan d'expérience a permis d'optimiser la masse et le type des sels d'extraction et des sels de purification d-SPE ainsi que la durée de centrifugation.

Méthode Pest. finale :
Extraction: 4 g MgSO₄ + 1 g NaCit. + 0,5 g NaCit. Sesquihydrate
d-SPE: 0,9 g MgSO₄ + 0,15 g C18 + 0,15 g PSA

Méthode Urb. finale :
Extraction: 6 g MgSO₄ + 1,5 g NaCH₃COO
d-SPE: 0,9 g MgSO₄ + 0,15 g PSA + 0,045 g GCB

4 Etude des effets de matrices

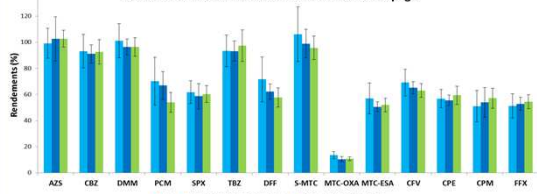
Trois types de feuilles (aulne, peuplier et chêne – décomposés ou pas) ont été dopés à trois niveaux de concentration. Afin de limiter les effets de matrices, des étapes supplémentaires de purification SPE (d-SPE et Pass through SPE) et de dilution d'extraits ont été testées :

- 2 Oasis Prime HLB: 6 cc 200 µm et 3cc 60µm
- 3 dilutions: 1/2, 1/5, 1/10.

Standard analytique	Effet de matrices = % inhibition de signal	
	QuEChERS + d-SPE	QuEChERS + d-SPE + Pass through SPE + Dilution 1/10
DIUd6	- 68,1	- 8,6
TBZd6	- 68,5	- 8,3
SMZd5	- 85,6	- 10,3
DFFd3	- 89,7	- 16,5
LINd6	- 72,8	- 10,8

L'inhibition de signal est toujours inférieure à 16 % après purification SPE en "Pass Through" (Oasis HLB 6cc 200 µm) et dilution des extraits (1/10).

Rendements aux 3 niveaux de concentration de dopage



VALIDATION: Domaine de linéarité, Limites de quantification (LQ), Précision et Répétabilité

Les domaines de linéarité et les LQ ont été validés pour toutes les molécules. Les domaines de linéarité varient de 0,01 à 250 µg/L en fonction de la molécule. Les LQ sont comprises entre 2 et 200 ng/g sec.

Pour les deux méthodes, les rendements varient entre 46 et 118 % pour 51 molécules sur les 63 testées avec des CV compris entre 2 et 26 % (n = 12).

CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

Deux méthodes fiables, spécifiques et sensibles ont été développées pour la quantification de 13 pesticides dans les feuilles et 38 contaminants urbains dans les sédiments. De bons rendements et des faibles LQ ont été obtenus sur la majorité des molécules avec la méthode QuEChERS. Ces développements nous offrent de nouvelles perspectives pour une meilleure évaluation des niveaux de contamination en contaminants organiques dans les différents compartiments aquatiques.

REFERENCES

- [1] M. Anastassiades, K. Maštovska and S. J. Lehotay, J. Chromatogr. A (2003).
- [2] N.F.15662 E.N. 01 Méthode polyvalente de détermination des résidus des pesticides par GC-MS et SL/SM/SM avec extraction/partition avec de l'acétonitrile et nettoyage par SPE disperses (Méthode QuEChERS) (2009).
- [3] AOAC Official Method 2007.01 Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate (2007)

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'Agence de l'eau Loire-Bretagne et l'Observatoire des sédiments du Rhône pour leur soutien financier.