



**HAL**  
open science

# Chromatographie gazeuse avec détecteur de masse à technologie ion-trap : une technique sensible pour l'identification de pesticides organochlorés dans des oeufs de héron cendré

Isabelle de Cruz, G. Lacroix, Christian Mougin, Gérard Grolleau

## ► To cite this version:

Isabelle de Cruz, G. Lacroix, Christian Mougin, Gérard Grolleau. Chromatographie gazeuse avec détecteur de masse à technologie ion-trap : une technique sensible pour l'identification de pesticides organochlorés dans des oeufs de héron cendré. 24ème congrès du Groupe Français des Pesticides, 1994, Comptes rendus. hal-02774864

**HAL Id: hal-02774864**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02774864>**

Submitted on 18 Mar 2023

**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.

# **Chromatographie gazeuse avec détecteur de masse à technologie Ion-Trap : une technique sensible pour l'identification de pesticides organochlorés dans des oeufs de héron cendré.**

**Isabelle de Cruz\*, Ghislaine Lacroix, Christian Mougin, et Gérard Grolleau**

**INRA Unité de Phytopharmacie et des Médiateurs Chimiques, Route de Saint-Cyr, 78026 Versailles, France.**

## **1. Introduction**

Les pesticides organochlorés, abondamment utilisés durant les années 50 et 60 comme insecticides, posent encore aujourd'hui de nombreux problèmes écotoxicologiques. Très peu dégradables, ils persistent dans l'environnement et s'accumulent tout au long des chaînes trophiques. Les écosystèmes aquatiques, et en particulier les milieux dulçaquicoles, sont parmi les biotopes les plus sensibles.

Lors d'une campagne de suivi de pollution des eaux douces (Lac de Grandlieu, FRANCE), des oeufs de héron cendré ont été utilisés comme indicateur de pollution. En effet, le niveau de résidus de pesticides organochlorés dans les oeufs peut être mis en relation avec les effets sur la reproduction (1,2,3,4) et donc sur la dynamique de population de l'espèce.

La chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons (CG-DCE) est la technique la plus couramment utilisée dans l'analyse des pesticides organochlorés, de part sa spécificité et sa grande sensibilité pour ce type de molécules. Malgré la spécificité de la CG-DCE, il est parfois nécessaire d'utiliser des techniques physicochimiques telle que la spectrométrie de masse, pour confirmer l'identité des composés. Les détecteurs de masse à technologie Ion-Trap (CG-IT-SM) semblent présenter une sensibilité compatible avec les quantités de résidus couramment recherchées lors de ce type d'analyse.

Nous décrivons ici une méthode d'analyse multirésidus en CG-DCE permettant de quantifier une dizaine de pesticides organochlorés dans des oeufs. D'autre part, une méthode de CG-IT-SM est présentée en comparaison. Son utilisation comme méthode préférentielle est discutée.

## **2 Matériel et méthodes**

### **2.1 Matériel**

Les oeufs de héron cendré (*Ardea cinerea L.*) ont été prélevés en mai 1991 sur le site de la Réserve de Gandlieu et conservés au congélateur (-18°C), ces prélèvements ont été effectués avec l'autorisation du Ministère de l'Environnement. Huit oeufs ont été analysés au cours de ce travail.

## 2.2 Préparation de l'échantillon

Après broyage du contenu de l'oeuf, on réalise une extraction des résidus organochlorés par de l'acétonitrile. L'enrichissement de l'extrait est effectué par transfert des résidus organochlorés dans l'hexane par partage liquide-liquide. Cette étape est suivie d'une purification sur colonne florisil, ayant pour but d'éliminer des lipides et autres matières organiques pouvant interférer au cours de l'analyse chromatographique. On obtient alors deux fractions (1 et 2). Les deux éluats sont concentrés à 1ml puis ajustés à 5ml dans l'isooctane avant d'être analysés en CG-DCE et CG-IT-SM.

## 2.3 Chromatographie gazeuse avec DCE

Les analyses en CG-DCE ont été réalisées sur un chromatographe en phase gazeuse Auto System Perkin Elmer muni d'un détecteur à capture d'électrons (DCE), équipé d'une colonne semi-capillaire DB5 (30m x 0,53mm I.D., épaisseur de film 1,5 $\mu$ m ; J & W Scientific) maintenue 10 minutes à 190°C, programmée à 2°C/min jusqu'à 220°C, température maintenue durant 25 minutes, et ensuite 5°C/min jusqu'à 280°C. L'azote est utilisé comme gaz vecteur à une pression de 5 psi. La température de l'injecteur *on column* est à 240°C. Le volume injecté est de 1 $\mu$ l.

Trois injections par point de gamme d'étalonnage de chacun des pesticides recherchés ont été effectuées en GC-ECD, comme pour les fractions 1 et 2 de chaque analyse.

## 2.4 Chromatographie gazeuse avec IT-SM

Les analyses en CG-IT-SM ont été effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse Varian 3400 couplé à un détecteur de masse de type Ion-Trap Varian SATURNII. Ce chromatographe est équipé d'une colonne capillaire DB5 (30m x 0,25mm I.D., épaisseur de film 0,25  $\mu$ m ; J & W Scientific) chauffée à 120°C pendant 2 minutes, de 120°C à 190°C à 25°C/min, puis de 190°C à 220°C à 2°C/min et enfin de 220°C à 250°C pendant 5 minutes, gaz vecteur helium 10 psi. La température de l'injecteur Ultra Trace, de type Septum-Equipped Programmable Injector (SPI), est programmée de 80°C à 190°C, à 190°C/min. La ligne de transfert est à 240°C et le manifold à 250°C. Le volume injecté est de 1 $\mu$ l.

Les spectres de masse ont été réalisés en impact électronique (70eV). Les composés ont été identifiés par recherche d'ion spécifique en comparaison avec des composés de référence (Polyscience).

## 3. Résultats et discussion

La recherche a porté sur dix composés organochlorés indicés dans le **Tableau 1** et dont les formules structurales sont illustrées sur la **Figure 1**.

Les effets sur la reproduction de plusieurs espèces d'oiseaux ne se produisent qu'au delà de concentrations supérieures au microgramme par gramme  $\mu$ g/g pour l'HE (6). Pour le p,p'-DDE, la teneur au delà de laquelle des effets peuvent apparaître, se situe par exemple entre 5 et 10  $\mu$ g/g chez le héron vert (*Butorides stratus*) (7).

Le chromatogramme ion total (**Figure 2a**) nous indique que des dix pesticides recherchés huit sont parfaitement résolus. La dieldrine et le p-p'-DDE ont comme en CG-DCE des temps de rétention identiques, mais sont élués respectivement dans la fraction 2 et la

fraction 1. La recherche par ion spécifique en fonction des temps de rétention permet d'identifier les composés.

Le **Tableau 1** montre que les limites de détection des organochlorés en CG-IT-SM sont plus élevées qu'en CG-DCE, mais permettent toutefois de quantifier des composés présents en quantités très inférieures aux seuils de toxicité connus (6,7).

Pour HCB,  $\gamma$ HCH et l'HE, et la Dieldrine, le nombre d'oeufs pour lesquels le dosage en CG-DCE donne des valeurs supérieures ou égales à la limite de détection du CG-IT-SM, est plus élevé que celui dans lesquels ils ont finalement été déterminés (**Tableau 1**). Cette différence s'explique par de possibles coélutions de composés interférents. Ainsi la CG-IT-SM a établi que le composé Y ayant un temps de rétention identique à la dieldrine (**Figure 2a et 2c**) n'était pas de la dieldrine. En effet, le spectre de masse du composé Y ne correspond pas à celui du standard (**Figure 3a et 3b**) : sous ce pic chromatographique, on peut observer la présence de spectres de masse de 2 produits différents ; les ions à  $m/z$  316, 318, 320 (**Figure 3b**) témoignent que l'un d'eux est un composé multichloré (3 ou 4), ce qui explique sa détection en CG-DCE. La recherche par ion spécifique n'a pas permis de détecter de la dieldrine dans les fractions analysées.

La CG-IT-SM offre une identification structurale qui alliée aux comparaisons avec les temps de rétentions de composés standards, permet d'exclure des résultats ambigus.

#### 4 Conclusion

Les organochlorés détectés au cours de cette étude, en CG-IT-SM, l'ont été à des concentrations inférieures au  $\mu\text{g/g}$ . Cette technique bien qu'un peu moins sensible que la CG-DCE, pour des composés organochlorés, offre cependant une précision supérieure lors de l'identification. La méthode de GC-MS en technologie Ion-Trap semble satisfaire aux exigences de sensibilité et d'identification requises pour ce type d'analyses.

#### 5 Remerciements

Messieurs Marion conservateur de la Réserve Naturelle de Grandlieu et Boret, qui ont eu la délicate mission du recueil des oeufs.

Monsieur Malosse pour les fructueuses discussions en chromatographie.

#### Références

- (1) Lundholm E., *Comp. Biochem. Physiol.*, **88C** (1987) 1
- (2) Lundholm E., *Comp. Biochem. Physiol.*, **89C** (1988) 361
- (3) Hayes W.J., Williams & Wilkens Co., Baltimore (1975) 492
- (4) Noble D.G., Elliot J.E., *Canadian Field. Naturalist*, **104** (1990) 222
- (5) Thibaud E., Thèse doctorat en Toxicologie, Université de Paris VII, (1987) 249
- (6) G. Grolleau et Yvonne Froux, *Ann.Zool.-Ecol. anim.*, **5** (1973) 261
- (7) E. de Lavaur et G. Grolleau, *Phytiatrie-Phytopharmacie*, **31** (1982) 45

**FIGURE 1**

**Formules structurales des pesticides recherchés**

**FIGURE 2**

**Courant ionique total :**

**(a) Pesticides standards**

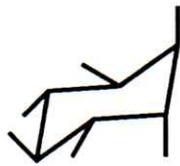
**(b) Fraction 1**

**(c) Fraction 2**

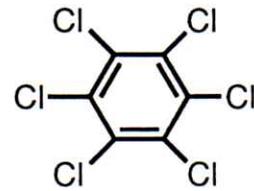
**FIGURE 3**

**(a) Spectre de masse de la dieldrine**

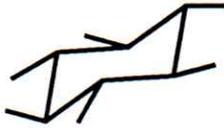
**(b) Spectre de masse du composé labellé Y**



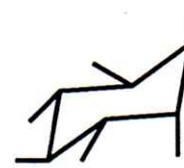
alpha hexachlorocyclohexane  $\alpha$  HCH (1)



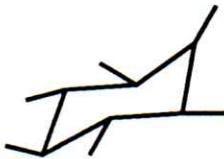
Hexachlorobenzene HCB (2)



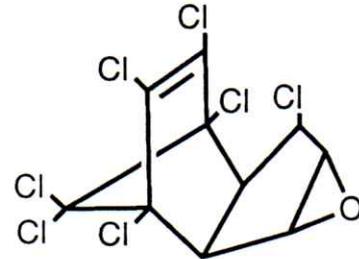
beta hexachlorocyclohexane  $\beta$  HCH (3)



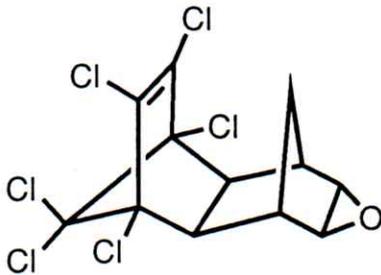
gamma hexachlorocyclohexane  $\gamma$  HCH (4)



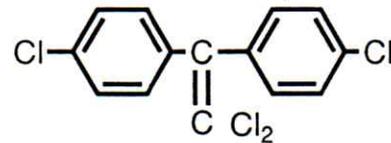
delta hexachlorocyclohexane  $\delta$  HCH (5)



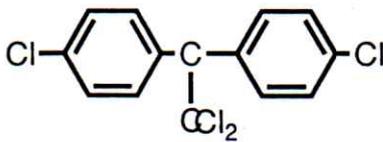
Heptachlorepoxyde HE (6)



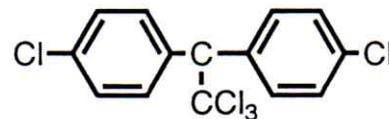
Dieldrine (7)



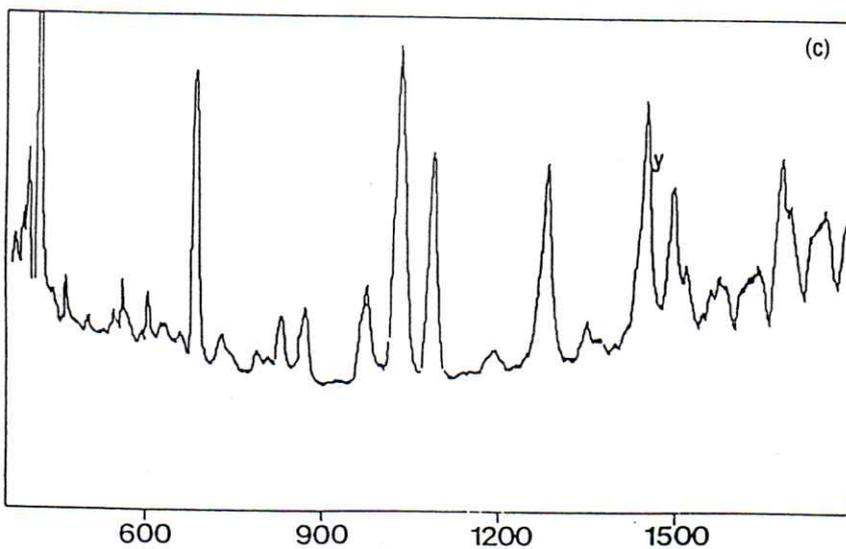
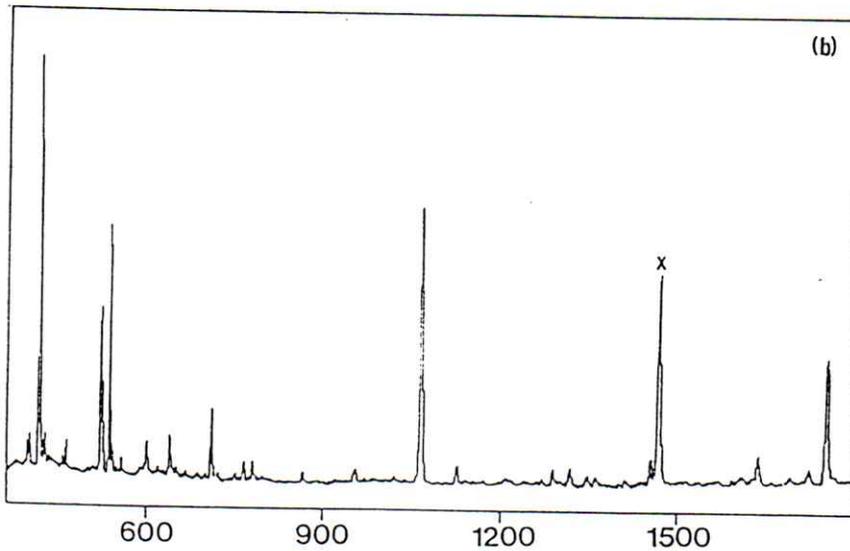
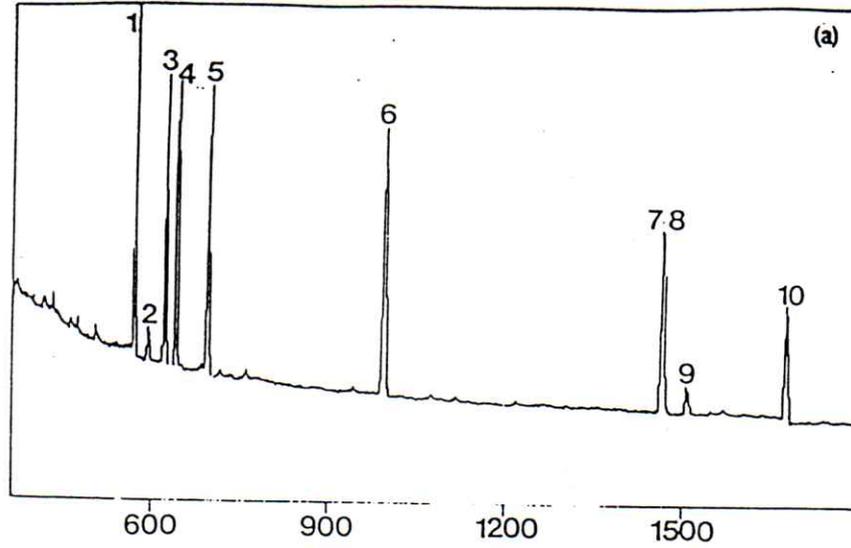
para, para'Dichloro Diphényl Dichloroéthane  
 $p,p'$ -DDE (8)



para, para'Dichloro Diphényl Dichloroéthane  
 $p,p'$ -DDD (9)



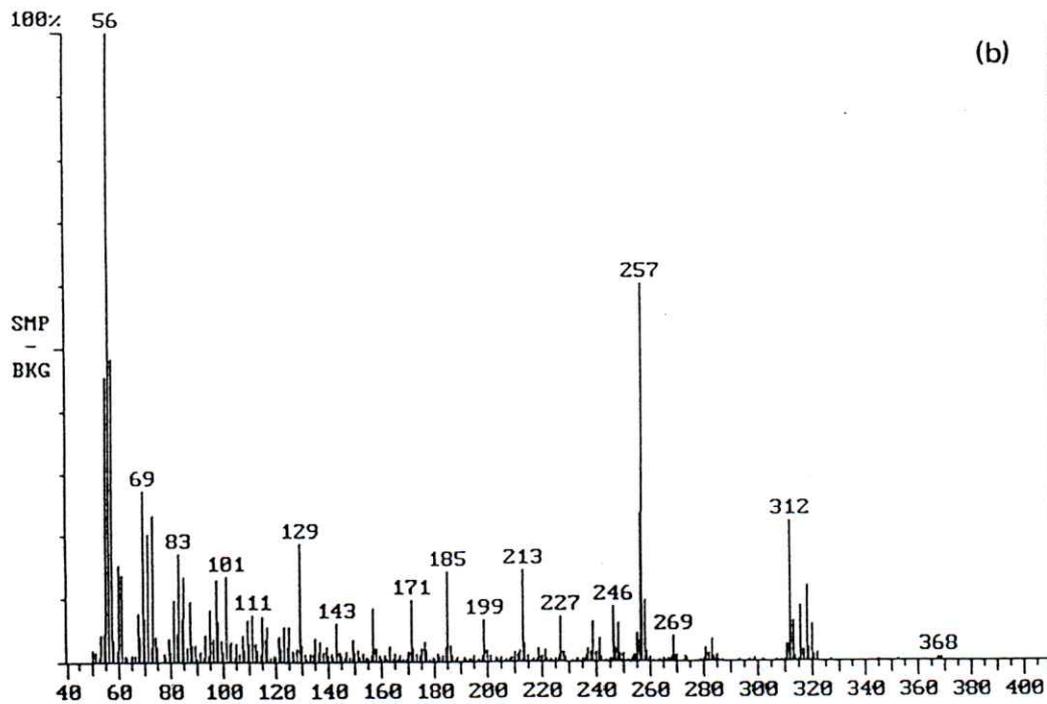
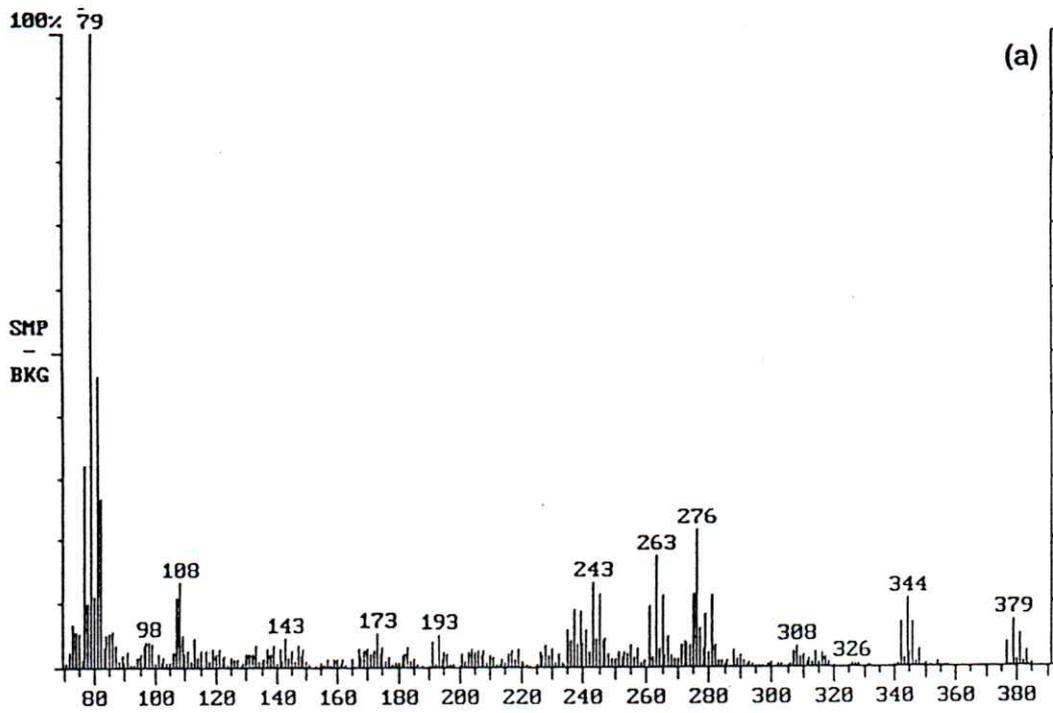
Dichloro Diphényl Trichloroéthane  
 $p,p'$ -DDT (10)



(a) Courant ionique total des pesticides standards recherchés.

(b) Courant ionique total de la fraction 1. Le composé X a un temps de rétention identique au p-p'DDE (7).

(c) Courant ionique total de la fraction 2. Le composé Y a un temps de rétention identique à celui de la Dieldrine (8).



(a) Spectre de masse de la Dieldrine.

(b) Spectre de masse du composé Y

**TABLÉAU**

N° pic	Seuil détection µg/kg	NBO (*)	Concentration détectée mg/kg	CG-DCE		CG-IT-SM		NBO (**)
				Seuil détection µg/kg	NBO (*)	Seuil détection µg/kg	Comb NBO > Seuil détection	
α	H.C.H. 1	0,50	8	0,84 à 4	5	0	0	0
	H.C.B 2	0,50	6	7 à 264	25	5	4	4
β	H.C.H. 3	0,50	8	1 à 108	5	7	2	2
γ	H.C.H. 4	0,50	3	1 à 2	5	0	0	0
δ	H.C.H. 5	0,50	1	4	5	0	0	0
	H.E. 6	0,50	8	3 à 41	5	6	2	2
	Dieldrine 7	0,50	8	17 à 229	5	8	0	0
p	p' D.D.E. 8	0,50	8	87 à 954	25	8	8	8
p	p' D.D.D. 9	0,50	6	2 à 14	25	0	0	0
p	p' D.D.T 10	0,50	4	1 à 19	25	0	0	0

(\*) NBO : oeufs pour lesquels le pesticide recherché a été détecté.

NBO > seuil de détection : Nombre d'oeufs dont la concentration est supérieure ou égale au seuil de détection du CG-IT-SM.

(\*\*) NBO : Nombre d'oeufs pour lesquels le pesticide recherché a été identifié.

µg/Kg : ppb