

Analyses des pesticides dans les eaux

Laurence Amalric¹

L'analyse des résidus de pesticides est une activité complexe car les produits phytosanitaires appartiennent à des classes chimiques très diverses ; leur dosage nécessite donc l'utilisation de techniques variées et les limites de détermination demandées sont de plus en plus basses.

L'analyse des résidus de pesticides dans les eaux comprend différentes étapes dont chacune a une incidence déterminante sur le résultat. Chacune des étapes doit faire l'objet d'attentions particulières s'exprimant sous formes de procédures et consignes spécifiques. Ces étapes sont les suivantes :

- ❖ l'échantillonnage ;
- ❖ le stockage et le transport des échantillons d'eau ;
- ❖ l'extraction des substances contenues dans l'eau ;
- ❖ la concentration des extraits avant analyse ;
- ❖ la purification des extraits concentrés ;
- ❖ les analyses des extraits par méthodes séparatives associées à des techniques d'identification ou de détection ;
- ❖ l'identification et la quantification des substances détectées.

L'échantillonnage

L'eau est souvent considérée, à tort, comme un milieu simple. C'est en fait le lieu d'échanges complexes. Il faut donc, dès le prélèvement sur le terrain et jusqu'au laboratoire d'analyses, respecter des règles strictes de conditionnement, conservation, stockage et transport afin de limiter toute évolution de l'échantillon. Cette étape d'échantillonnage doit être considérée comme une étape fondamentale de l'analyse car de la qualité de cette opération dépendent la représentativité et la fiabilité du résultat final.

La sélection des lieux de prélèvement (positionnement géographique dans un bassin, position amont/aval d'un exutoire...), la fréquence et les périodes d'échantillonnage, la finalisation des protocoles d'échantillonnage représentent des conditions préalables à la mise en place d'une stratégie de surveillance. Il y a lieu de prendre également en considération le choix des points de prélèvement, les heures de prélèvement, les facteurs environnementaux (événement pluvieux, température, ensoleillement...) et le conditionnement des échantillons.

Dans le cas des analyses de pesticides, les résultats seront très différents selon que l'on procèdera dans le cas des eaux superficielles notamment, au prélèvement :

- ❖ du film de surface (les concentrations de certaines substances peuvent être plus élevées d'un facteur 10000 dans ce film) ;
- ❖ en profondeur : ce mode d'échantillonnage est approprié à l'étude des interfaces sédiment/eau ;
- ❖ en mode lié au débit ;
- ❖ de façon aléatoire ;
- ❖ en automatique avec choix de la fréquence des prélèvements et des volumes échantillonnés.

Toutes les eaux, notamment les eaux superficielles, résiduaires et souterraines, sont susceptibles de se modifier par suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques, ayant lieu entre l'instant de

¹ Courriel. l.amalric@brgm.fr

prélèvement et le début de l'analyse. Ces réactions sont de nature d'intensité telle que si des précautions ne sont pas prises pendant l'échantillonnage, le transport et le stockage (pour des éléments spécifiques), les concentrations déterminées peuvent être différentes de ce qu'elles étaient au moment du prélèvement.

L'importance de ces modifications dépend de la nature chimique et biologique de l'échantillon, de sa température, de son exposition à la lumière, de la nature du récipient qui le contient, du temps entre le prélèvement et le début de l'analyse et des conditions auquel il est soumis (agitation par exemple).

Les principaux risques d'erreur sont liés aux facteurs suivants :

- ❖ le matériel de prélèvement et le flaconnage (nature des matériaux, entretien) ;
- ❖ le mode d'échantillonnage (choix du mode d'échantillonnage) ;
- ❖ la formation du personnel affecté aux prélèvements ;
- ❖ les prétraitements de l'échantillon (filtration, ajout de conservateurs, ajout de solvants...).

De l'examen de l'ensemble de ces faits, on doit considérer que l'analyse commence dès le prélèvement, opération unique et non renouvelable.

Échantillonnage ponctuel, flaconnage et conservation

Compte tenu de la multiplicité des phénomènes qui peuvent affecter le résultat dès la mise en flacon de l'échantillon : adsorption, hydrolyse, photolyse, volatilisation, biodégradation, outre le matériel de prélèvement, une attention particulière devra être portée à la nature du flaconnage et à sa propreté, aux opérations de prétraitement, au temps et aux conditions de son transport.

Le **flaconnage** utilisé pour l'échantillonnage doit être impérativement fourni par le laboratoire d'analyses qui aura procédé aux nettoyages préalables des flacons et au contrôle de la qualité de ce nettoyage selon des procédures particulières, évitant ainsi tout risque de contamination. La propreté des parois du flaconnage doit être garantie par un lavage rigoureux, le matériau des bouchons qui sera au contact du solvant d'extraction doit être choisi avec soin car de sa nature peuvent surgir des problèmes de contamination des extraits pour analyses pouvant générer ainsi des erreurs importantes.

D'une façon générale, le flaconnage en verre, de préférence inactinique pour éviter les phénomènes de photolyse, est utilisé. Une exception connue pour les herbicides tels diquat, paraquat, glyphosate, AMPA (métabolite du glyphosate), glufosinate, aminotriazole pour lesquels soit le PVC, soit le verre désactivé par silanisation est prescrit, ceci en raison de l'adsorption irréversible de ces composés sur les groupes silanols du verre.

Des exemples de contaminations des échantillons par les matériaux au contact sont donnés dans le tableau 1.

| Types de composés | Composés |
|--------------------------|--|
| Composés nitrés | Benzothiazole, 2(3H)-benzothiazole |
| Composés phosphorés | Triphényl phosphate |
| Esters | Hexadécanoate de butyle, Octadécanoate de butyle |
| Phtalates | Phtalate de di n-butyle, Phtalate de di(2-éthylhexyle) |
| Siloxanes | Polydiméthyle siloxane |

Tableau 1. Composés pouvant être issus d'une contamination possible par les matériaux de contact.

Durant le **stockage** des échantillons, diverses réactions chimiques peuvent se développer, engendrant des pertes ou transformations de certaines substances. On peut citer par exemple les phénomènes suivants :

- ❖ des réactions d'oxydation : oxydation du dinitroorthocrésol (phénol nitré) par des agents oxydants (agents de désinfection des eaux) ;

- ❖ l'hydrolyse : hydrolyse des pesticides organophosphorés, des carbamates ;
- ❖ la photolyse des carbamates : transformation du carbofuran en 1-Naphtol ;
- ❖ les réactions de précipitation et coprécipitation avec des sels métalliques ;
- ❖ la volatilisation des substances à bas point d'ébullition ;
- ❖ l'adsorption de certaines substances sur les matières en suspension ou sur les parois du verre du flaconnage ;
- ❖ la biodégradation en cas de charge bactérienne importante et acclimatée : pesticides organophosphorés.

Une simple réfrigération de l'échantillon et un stockage à l'abri de la lumière suffisent, dans la plupart des cas à préserver l'échantillon durant son transport au laboratoire. Il convient de maintenir l'échantillon à une température inférieure à celle observée lors du prélèvement. Le stockage à une température inférieure à -20°C permet d'augmenter la durée de conservation.

Les matières en suspension, les sédiments, les algues et autres micro-organismes peuvent être éliminés soit au moment du prélèvement soit immédiatement après, par filtration des échantillons sur membrane filtrante. La filtration n'est pas applicable si la membrane est susceptible de retenir des composés d'intérêt ou si l'analyse doit être faite sur la totalité de l'échantillon d'eaux (phase dissoute et phase particulaire).

Quelques exemples de mode de conditionnement des échantillons pour analyse de phytosanitaires avec des informations sur les durées de conservation sont présentés dans le tableau 2 (selon NF EN ISO 5667-3, juin 2004).

| Substances | Nature du flaconnage | Techniques de conservation | Durée de conservation |
|--|--|--|------------------------|
| Herbicides acides | Verre avec septum ou couvercle en PTFE. Ne pas pré-rincer le flacon Ne pas remplir à ras bord. | Acidifier à pH entre 1 et 2. Réfrigérer entre 1 et 5°C | 2 semaines |
| Pesticides organophosphorés, organochlorés et organoazotés | Verre avec septum ou couvercle en PTFE. Ne pas pré-rincer le flacon. Ne pas remplir à ras bord. | Réfrigérer entre 1 et 5°C | 24 heures |
| Glyphosate | Plastique* | Réfrigérer entre 1 et 5°C | 24 heures |
| Carbamates | Verre Plastique* | Réfrigérer entre 1 et 5°C Congeler à -20°C | 14 jours 1 mois |

* Polyéthylène, polytétrafluoroéthylène (PTFE), polychlorure de vinyle (PVC) ou polyéthylène téréphtalate (PET).

Tableau 2. Flaconnages, méthodes de conservation et temps de conservation pour les analyses de substances phytosanitaires.

Échantillonnage passif ou intégratif

Contrairement à l'échantillonnage ponctuel, l'échantillonnage passif va être déployé sur une période de temps de quelques jours à quelques mois. L'échantillonneur est constitué d'une phase réceptrice sur laquelle vont s'accumuler les composés. C'est un outil intégratif, qui permet de détecter et quantifier des ultratracés.

L'échantillonneur est introduit dans le milieu naturel (rivière, lac ...) et le flux de composés du milieu vers le support récepteur est libre. L'échantillonneur de part sa constitution et son positionnement mime en quelque sorte l'exposition des organismes aquatiques aux contaminants chimiques présents en phase dissoute. À l'issue de la période d'accumulation dans le milieu naturel, l'échantillonneur est

retiré du milieu et envoyé au laboratoire où il devra subir une phase d'extraction puis d'analyse pour pouvoir quantifier les composés.

Ces outils ont été développés afin de pouvoir détecter des concentrations plus faibles dans le milieu pour répondre aux exigences de surveillance du milieu, et de mieux représenter l'exposition réelle dans le milieu pour l'évaluation des risques.

Les échantillonneurs passifs adaptés à l'analyse des pesticides dans les milieux aqueux sont les POCIS (*Polar organic Compound Integrative Sampler*), CHEMCATCHER et SPMD (*Semi Permeable Membrane Dispersion*) :

- ❖ POCIS est constitué d'une membrane solide réceptrice entre deux membranes microporeuses protectrices qui laissent passer les composés chimiques (Photo 1).
- ❖ SPMD est constitué d'une membrane tubulaire remplie d'un lipide, la trioléine (lipide existant chez les organismes aquatiques) (Photos 2a et b).
- ❖ CHEMCATCHER est constitué d'une membrane solide réceptrice et d'une membrane de diffusion. Il existe un modèle pour les composés apolaires et un modèle pour les composés polaires selon le type de membrane (Photo 3).

Photo 1. Le système POCIS.

Photos 2a et b. Deux vues du système SPMD.

Figure 3. Vue générale du système CHEMCATCHER.

Ces outils doivent être calibrés en laboratoire avant leur emploi. Le modèle d'échantillonnage est difficile à définir. Il peut se produire une dégradation des composés dans l'échantillonneur. Leur capacité à donner des valeurs quantitatives est limitée mais les valeurs restent cohérentes. Les travaux de validation et de recherche continuent dans ce domaine.

Néanmoins ce sont d'excellents outils qui permettent de disposer de données moyennes dans le temps, d'intégrer des pics de contamination (qui peuvent ne pas être constatés si l'échantillonnage ponctuel n'est pas réalisé au moment opportun) et discriminer les écosystèmes selon les pressions qu'ils subissent. Ils sont faciles à employer.

L'analyse

De nombreuses méthodes d'analyses pour les pesticides sont décrites dans les textes normatifs. Ces normes sont révisées régulièrement par l'AFNOR au niveau français, mais devant les évolutions rapides des équipements de laboratoire et le nombre important de pesticides mis sur le marché, certaines techniques et de nombreuses molécules ne sont pas encore décrites dans ces textes. Aussi, les laboratoires développent et valident leur propres méthodes, adaptées des textes normatifs.

Un protocole expérimental satisfaisant pour un couple matrice/substance ne convient pas forcément à toutes les matrices, ni à tous les produits de la même famille, ni aux métabolites. Il appartient à chaque laboratoire de choisir parmi les techniques existantes et les normes en vigueur, et de valider ses méthodes d'extraction et d'analyses afin de répondre aux critères d'exigence fixés pour la surveillance des milieux aquatiques.

Les techniques d'extraction

Comme il n'existe pas de système permettant de mesurer directement les concentrations en pesticides, il faut avoir recours à une étape de piégeage lors de laquelle les composés sont retirés de l'eau. Cela se fait par extraction liquide/liquide ou liquide/solide principalement. Cette étape permet de concentrer les composés d'un facteur 1 000 à 10 000.

L'**extraction liquide-liquide** est la technique la plus ancienne ; elle est basée sur le principe d'une distribution des substances phytosanitaires entre la phase aqueuse et un solvant organique non

miscible à l'eau. Le choix du solvant s'opère parmi une large gamme de produits de polarité et de densité variables : hexane, éther de pétrole, dichlorométhane... Les critères de sélection du solvant ou du mélange de solvants sont :

- ❖ le coefficient de partage des substances à extraire entre la phase aqueuse et le solvant d'extraction ;
- ❖ la sélectivité du solvant ou au contraire son large spectre d'efficacité.

L'extraction peut être réalisée soit en mode discontinu en ampoules à décanter par agitation manuelle ou mécanique sur de faibles volumes d'eaux (1 litre), soit en mode continu à l'aide d'appareils conçus à cet effet pour de grands volumes d'eaux (jusqu'à 20 litres). Ce procédé est notamment pénalisé par la lourdeur des opérations, le coût élevé, les volumes importants de solvants utilisés, la faible productivité, le manque d'efficacité de l'extraction pour les substances polaires, les problèmes de protection de l'environnement et de sécurité dans les laboratoires, posés par l'utilisation de grands volumes de solvants.

Cette technique reste utilisée dans les laboratoires mais elle est supplantée par d'autres types d'extraction qui répondent mieux aux exigences et besoins des laboratoires : automatisation et gain de temps, économie de solvant, facilité de mise en œuvre, gain de place. Il s'agit des techniques d'extraction sur support solide.

L'**extraction en phase solide (SPE)** sur cartouche garnie de phase solide aux propriétés extractantes est largement répandue dans les laboratoires. La technique consiste à percoler l'échantillon d'eau (0,5 à 1 litre) dans un corps de seringue rempli de phase adsorbante. Les pesticides sont retenus sur l'adsorbant, puis récupérés par élution avec un petit volume de solvant ou mélange de solvants adaptés (quelques millilitres). Il existe une grande variété de molécules susceptibles d'être retenues sur le support de prélèvement. La technique d'extraction devra donc être aussi spécifique que possible et récupérer principalement les pesticides.

L'extraction peut se faire de façon automatisée sur des appareils multipostes et on procédera ensuite à l'analyse. Il est maintenant possible de coupler directement cette étape avec l'équipement d'analyse ; la chaîne complète est alors automatisée et cela est de plus en plus répandu dans les laboratoires (Photo 4). Le temps de manipulation de l'échantillon est alors fortement diminué, la totalité des étapes étant automatisée.

Photo 4. Système d'extraction par SPE automatisé 6 postes (AutoTrace SPE Caliper™).

De nombreuses phases solides sont développées permettant d'extraire d'une part séparément des familles de pesticides et d'autre part plusieurs dizaines voire centaines de molécules appartenant à des classes de pesticides diversifiées (méthodologie d'analyse multirésidus). Ce domaine est en plein essor.

Dans l'**extraction liquide/solide sur membranes filtrantes LPME**, les membranes en téflon utilisées comprennent dans leur structure un réseau de fibres en silice greffée avec des groupements octyle, octadécyle ou des copolymères styrène-divinylbenzène ayant des propriétés extractantes similaires à celles des supports en cartouche.

Leur domaine d'application est voisin de celui des cartouches garnies des phases correspondantes, ils autorisent des débits d'extraction plus élevés. Ces supports sont parfois utilisés en combinaison avec l'extraction finale des substances adsorbées sur le réseau de fibres dans la membrane, sans solvant liquide mais avec un fluide supercritique.

Le principe général de la **micro-extraction sur fibre en silice imprégnée d'un film de phase extractante (SPME : Solid Phase Micro-Extraction)** repose sur l'adsorption des composés organiques présents dans un faible volume d'eau sur une fibre imprégnée d'une micro-couche de phase solide

(7 μm à 100 μm d'épaisseur). La phase solide déposée sur une fibre en silice fondue peut être de nature différente :

- ❖ le polydiméthylsiloxane (PDMS) pour les substances apolaires ou faiblement polaires (pesticides organochlorés, organophosphorés...);
- ❖ la phase copolymérique vinyl/divinylbenzène pour les triazines et triazoles ;
- ❖ le polyacrylate pour les substances polaires (phénols, chlorophénols, pesticides organophosphorés...).

Ces fibres peuvent être utilisées pour échantillonner directement sur le terrain. Cependant, une étude préalable de l'efficacité de l'extraction combinée avec celle de la sensibilité de la mesure et celle de la stabilité des substances extraites doit être menée.

La technique SPME est associée sans étape intermédiaire à la chromatographie en phase gazeuse ou à la chromatographie en phase liquide. Elle est donc entièrement automatisée et possède les caractéristiques d'une méthode d'analyse en ligne mais sans solvant.

L'**extraction sur barreau d'agitation (SBSE : Stir Bar Sorptive Extraction)** est une variante de la SPME ; la fibre est remplacée par un barreau d'agitation (< 1 cm) qui est recouvert d'un film de phase extractante. Le barreau est introduit dans l'échantillon et fixe les composés après contact par agitation. Il est ensuite introduit dans un dispositif d'injection chromatographique pour procéder à l'analyse.

L'**extraction par empreinte moléculaire (MIP : Molecularly - Imprinted Polymer)** est une autre technique d'extraction spécifique sur phase solide est intéressante mais appliquée de façon moins courante par les laboratoires. Elle utilise un support composé de polymères organiques dans lesquels l'empreinte de(s) molécule(s) de substances à extraire est imprimée. Le mode d'extraction est basé sur l'interaction polymère - molécule. Cette technique est très spécifique et ne permet donc d'extraire que quelques molécules simultanément mais elle permet de s'affranchir de certaines interférences, d'avoir de meilleurs rendements d'extraction et donc d'abaisser les limites de quantification. Elle est appliquée aux triazines et leurs métabolites, et aux organophosphorés. Les travaux de recherche continuent dans ce domaine pour coupler l'extraction simultanée de plusieurs familles de phytosanitaires et d'autres molécules organiques.

La tendance dans les laboratoires est l'application de procédés d'extraction automatisés, permettant d'extraire les différentes familles de pesticides simultanément à partir de faibles volumes d'eaux, le plus souvent couplés aux équipements analytiques et principalement à la détection par spectrométrie de masse. Quoiqu'il en soit même si les fournitures et les équipements des laboratoires progressent certaines pratiques restent à ce jour incontournable et certains composés, ou plus exactement certaines familles, doivent faire l'objet d'une analyse séparée comme le glyphosate et ses métabolites, les ammoniums quaternaires (paraquat, diquat, chlorméquat), les herbicides auxiniques (2,4-D, 2,4-DP, triclopyr, fluoroxypr...), les dithiocarbamates (manèbe, mancozèbe, thirame...), le fosétyl aluminium, en raison des propriétés physico-chimiques de ces composés.

Les techniques d'analyse

L'analyse des résidus de substances phytosanitaires et de leurs produits de dégradation consiste à rechercher des traces de centaines de substances ou de métabolites aux propriétés très différentes au seuil de détection analytique de plus en plus bas dans des échantillons d'eaux contenant un grand nombre d'autres composés organiques à des concentrations très supérieures à ce seuil de mesures. Cela requiert un large éventail de méthodes d'analyses sélectives et sensibles et une haute technicité des opérateurs. Les techniques classiquement utilisées sont la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie liquide haute performance associées à différents détecteurs de plus ou moins grande spécificité.

La **chromatographie en phase gazeuse** présente une supériorité de performance pour les molécules volatilisables et thermostables. Soixante pourcent environ des résidus de pesticides sont analysables

par cette technique. Elle peut être couplée au détecteur à capture d'électrons (ECD) pour les pesticides organochlorés, au détecteur thermoïonique NPD spécifique des molécules comprenant dans leur structure des atomes de phosphore et d'azote (pesticides organophosphorés et phénylurées).

Ces méthodes supposent la validation des résultats par une répétition de l'analyse sur une deuxième colonne de polarité différente. Cette exigence de confirmation liée à l'assurance de la qualité des essais a favorisé l'émergence du couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse ; l'identification des substances est alors assurée par l'obtention d'un spectre de masse spécifique de la structure de la molécule, sorte d'empreinte de la molécule.

Cette technique de spectrométrie de masse est largement répandue dans les laboratoires et permet d'améliorer la sensibilité et la sélectivité des méthodes pour la grande majorité des pesticides.

La **chromatographie liquide haute performance**, est adaptée aux substances polaires, non volatilisables et thermolabiles. Elle peut être couplée au détecteur ultra-violet à barrettes de diodes et au détecteur fluorimétrique, mais également à la spectrométrie de masse.

La spectrométrie de masse a permis d'avoir une meilleure sensibilité et de confirmer l'identité des molécules mais elle permet également compte tenu de la diversité des interfaces d'ionisation d'accéder à l'identification d'un large éventail de pesticides aux propriétés très différentes et pour certaines non identifiables par chromatographie en phase gazeuse sans dérivation préalable.

L'évolution importante des colonnes chromatographiques (diminution de la longueur, du diamètre ...) a permis de gagner en temps d'analyse et en résolution et de développer des technologies UPLC (*Ultra Performance Liquid Chromatography, WatersTM*) ou RPLC (*Rapid Resolution Liquid Chromatography, AgilentTM*) permettant notamment un temps d'analyse réduit et une économie de solvants.

Les développements de la spectrométrie de masse ont abouti à la spectrométrie de masse en tandem et cette technique de chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en mode tandem (triple quadripôle) est devenue la technique de choix pour l'analyse des pesticides polaires et/ou ioniques à l'état d'ultratracés (Photo 5).

Photo 5. Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en mode tandem avec extraction en ligne (UPLC/MS/MS Quattro WatersTM).

La puissance d'identification de ces systèmes permet en sélectionnant un ion parent de la substance détectée et en procédant à la quantification sur un ion résultant de sa fragmentation une amélioration du rapport signal/bruit et par voie de conséquence un abaissement des limites de quantification et de détection des substances phytosanitaires. La puissance de cette technique n'empêche pas les erreurs de diagnostic et des critères d'identification doivent être fixés et respectés pour confirmer les résultats positifs.

Les métabolites

Ces produits résultent de phénomènes naturels de transformation des produits parents, incluant les processus de biodégradation, d'hydrolyse, de photolyse. Ils participent au devenir des pesticides dans l'environnement et proviennent de transformations telles que l'hydroxylation, la déalkylation, l'élimination de groupements carbonyle, l'hydrolyse de la fonction urée ou des acides phénoxyalcanoïques, l'oxydation...

Leur toxicité est mal connue, les substances-étalons ne sont pas toujours disponibles, leur plus petite taille et leur polarité plus élevée rendent leur analyse plus difficile et leur élimination dans les filières de potabilisation des eaux plus délicate.

Les principaux produits de dégradation recherchés et détectés proviennent des molécules-mères de triazines, d'urées substituées, de chloroacétanilides, de sulfonilurées, d'acides phénoxyalcanoïques, de carbamates. Ces produits de dégradation sont des triazines déalkylées ou (et) hydroxylées, des amines aromatiques, des chloroanilines, des chlorophénols, le phénol, des acides oxaniliques et éthane sulfoniques...

Certains de ces métabolites sont analysés dans le cadre de l'application des méthodes normalisées; il s'agit notamment de métabolites dont les propriétés physico-chimiques sont voisines des produits parents, permettant l'extension aisée du domaine d'application des normes existantes pour leur recherche. D'autres métabolites plus polaires nécessitent la mise en œuvre au laboratoire de méthodes spécifiques.

D'une façon générale, des développements analytiques sont nécessaires, depuis l'extraction jusqu'aux dosages finaux. Se pose le problème de la disponibilité des étalons pour réaliser ces développements et subséquemment les contrôles dans le cadre des programmes de surveillance.

La réglementation

Dans le domaine environnemental, la directive cadre sur l'eau (DCE, directive 200/60/CE) du 23 octobre 2000 définit le cadre pour la gestion et la protection des eaux par grand bassin hydrographique au plan européen. Elle fixe des objectifs pour la préservation et la restauration de l'état des eaux superficielles et souterraines et demande aux Etats membres d'atteindre d'ici à 2015 le bon état des ressources en eaux.

En application à la DCE, une liste de 41 substances prioritaires a été établie, substances pour lesquelles des mesures de réduction des rejets, émissions ou pertes dans un délai de 20 ans (2021) devront être prises. Parmi ces 41 molécules figurent 16 pesticides dont 6 herbicides : alachlore, atrazine, diuron, isoproturon, simazine, trifluraline, 9 insecticides : chlorpyrifos, endosulfan, hexachlorocyclohexane (isomères α , β et γ ou lindane), chlorfenvinphos, aldrine, dieldrine, endrine, isodrine, p,p'-DDT et DDT total et 1 fongicide : hexachlorobenzène.

La directive 2008/105/CE fixe les niveaux de qualité environnementale (NQE) et donne les valeurs moyenne et maximale pour les différents pesticides. Les normes de qualité environnementale envisagées sont des limites de concentration, c'est-à-dire que la quantité dans l'eau des substances concernées ne doit pas dépasser certains seuils. Deux types de normes sont proposés :

- ❖ la quantité moyenne de la substance considérée, calculée sur une période d'un an. Cette norme vise à garantir la qualité à long terme du milieu aquatique ;
- ❖ la concentration maximale admissible de la substance, mesurée de manière ponctuelle. Cette seconde norme vise à limiter les pics de pollution.

Les normes de qualité proposées sont différentes entre les eaux de surface intérieures (cours d'eau et lacs) et les autres eaux de surface (eaux de transition, eaux côtières et eaux territoriales), comme le montre le tableau 3.

| Nom | NQE moyenne annuelle ($\mu\text{g/l}$) | | NQE valeur maximale ($\mu\text{g/l}$) | |
|--------------------------------------|--|--------------------------|---|--------------------------|
| | Eaux de surface intérieures* | Autres eaux de surface** | Eaux de surface intérieures* | Autres eaux de surface** |
| Alachlore | 0,3 | 0,3 | 0,7 | 0,7 |
| Atrazine | 0,6 | 0,6 | 2,0 | 2,0 |
| Chlorfenvinphos | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,3 |
| Chlorpyrifos (=éthylchlorpyrifos) | 0,03 | 0,0005 | 0,01 | 0,004 |
| Diuron | 0,2 | 0,2 | 1,8 | 1,8 |
| Endosulfan | 0,005 | 0,0005 | 0,01 | 0,004 |
| Isoproturon | 0,3 | 0,3 | 1 | 1 |

| | | | | |
|-----------------------|-----------------|------------------|----------------|----------------|
| Simazine | 1 | 1 | 4 | 4 |
| Trifluraline | 0,03 | 0,03 | Non applicable | Non applicable |
| Hexachlorocyclohexane | 0,02 | 0,002 | 0,04 | 0,02 |
| Hexachlorobenzène | 0,01 | 0,01 | 0,05 | 0,05 |
| DDT total (p,p'-DDT) | 0,025 (0,01) | 0,025 (0,01) | Sans objet | Sans objet |
| Aldrine | $\Sigma = 0,01$ | $\Sigma = 0,005$ | Sans objet | Sans objet |
| Dieldrine | | | | |
| Endrine | | | | |
| Isodrine | | | | |

*Eaux de surface intérieures = cours d'eau et lacs.

**Autres eaux de surface = eaux de transition, eaux côtières et eaux territoriales.

Tableau 3. Normes de qualité pour les eaux (directive 2008/105/CE).

Une directive du 12 décembre 2006 est spécifique des eaux souterraines (2006/118/CE) et fixe la norme à 0,1 µg/l de la substance individuelle et à 0,5 µg/l la somme pour les substances actives de pesticides, ainsi que les métabolites et produits de dégradation et de réaction pertinents détectés et quantifiés. Elle précise également l'identification des tendances à la hausse des concentrations de polluants et leur inversion ainsi que l'interdiction ou la limitation de l'introduction de polluants dans les eaux souterraines.

La réglementation concernant la DCE impose donc la recherche de certains résidus de pesticides, identifiés dans des listes prioritaires et disposant de NQE mais elle demande également la recherche d'autres composés susceptibles d'être présents dans la masse d'eau, selon les pressions exercées sur le site, et le suivi des tendances pour les eaux souterraines.

Pour répondre aux exigences de la DCE, les laboratoires doivent réaliser les analyses sous assurance qualité selon le référentiel 17025 (accréditation par le Cofrac au plan national). Ils doivent disposer d'une limite de quantification égale au tiers des valeurs des NQE et présentant une incertitude au plus égale à 50%.

Les NQE s'appliquent à l'eau dans sa globalité, phase dissoute et phase particulaire. Les méthodes d'analyses ne respectent pas toujours ce critère, notamment si elles n'ont pas été validées pour des teneurs en matière en suspension supérieures importante, ou bien si elles sont appliquées après filtration des échantillons. Cela peut avoir comme conséquence une extraction partielle des molécules et donc une sous estimation du résultat. Néanmoins, pour les pesticides les plus polaires et/ou très hydrosolubles (alachlore, atrazine, simazine, diuron et isotopuron) la part sur la phase solide est négligeable et elles peuvent être analysées aussi bien sur une eau totale que sur la phase dissoute. Pour les molécules plus hydrophobes, une analyse indépendante de la phase solide et de la phase dissoute est recommandée.

Les laboratoires sont donc confrontés à un nombre croissant de résidus de pesticides à analyser, dont la nature varie d'une région à l'autre en fonction des cultures et pratiques agricole, avec des exigences de limite de quantification de plus en plus basses et de nouvelles molécules et métabolites fonction des nouveaux pesticides mis sur la marché.

Annexe : AQUAREF (source : www.aquaref.fr)

La loi sur l'eau de décembre 2006 a donné une nouvelle impulsion à la politique de surveillance de la qualité des eaux, en particulier avec la création de l'office national de l'eau et des milieux aquatiques (ONEMA) qui vise à favoriser une gestion durable des ressources en eau et des écosystèmes aquatiques.

Initié par le Ministère de l'Écologie, du Développement et de l'Aménagement durables, le laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, est né de la nécessité de renforcer

l'expertise française dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiques à partir de la mise en réseau des compétences et des capacités de recherche des cinq établissements publics directement concernés : BRGM, CEMAGREF, IFREMER, INERIS coordonnateur d'AQUAREF et LNE(Laboratoire national de métrologie et d'essais)..

Organisé autour de deux des axes forts de la directive cadre sur l'eau (DCE), la chimie et l'hydrobiologie, le laboratoire de référence a pour objectif d'appuyer les pouvoirs publics autour de deux domaines au cœur de la surveillance des milieux aquatiques : la qualité de la donnée et le devenir de la surveillance des milieux aquatiques. L'INERIS animera les activités du laboratoire dans le domaine des substances chimiques et le CEMAGREF dans le domaine de l'hydrobiologie.

Regroupés en consortium, les cinq établissements publics coordonnent leurs activités de soutien aux autorités publiques pour :

- ❖ appuyer la mise en œuvre des politiques publiques, notamment la directive cadre sur l'eau ;
- ❖ développer et optimiser des méthodes analytiques ;
- ❖ améliorer la qualité des données du système d'information sur l'eau ;
- ❖ réaliser une veille scientifique et alerter sur les polluants qui ne font pas encore l'objet de réglementations.

Quelques actions clefs d'AQUAREF

- ❖ Prélèvement et échantillonnage : harmonisation des pratiques, développement de la démarche qualité, des essais d'inter-comparaison et de méthodologies d'estimation des incertitudes.
- ❖ Développement et optimisation des méthodes d'analyses chimiques et de bioindication pour répondre aux critères de performance de la DCE. Dans cette logique, AQUAREF se positionne comme acteur majeur de la normalisation française et européenne.
- ❖ Soutien à la qualité des données: AQUAREF appuie les pouvoirs publics dans la mise en cohérence des pratiques des laboratoires d'analyses chimiques et d'hydrobiologie avec les exigences de performance requises par l'Europe. En hydrobiologie, en particulier, il s'agira de définir les bases d'une démarche qualité cohérente avec les méthodes spécifiques à ce domaine.
- ❖ Développements scientifique et technologique sur les problèmes émergents : AQUAREF propose d'accélérer le développement et le transfert de nouveaux outils et méthodes de mesure innovants en chimie et en biologie. En lien avec le réseau européen NORMAN, AQUAREF propose de synthétiser et mettre à disposition des acteurs du domaine de l'eau des informations sur les substances émergentes.