



**Synthèse des actions de développement et de validation
de méthodes d'analyse opérationnelles du chlordécone
dans les eaux littorales de Martinique par les techniques
d'échantillonnage passif (POCIS et membrane silicone)
et par SBSE**

**Gonzalez J-L., Allenou J-P., Togola A., Guyomarch J.,
Tapie N., Budzinski H.**

Rapport final

Décembre 2019

En partenariat avec



Avec le soutien de :
**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre de :

- Contribution au développement et à la validation d'une méthode d'analyse opérationnelle du chlordécone dans les eaux littorales de Martinique par la technique d'échantillonnage intégratif POCIS (*Contrat AQUAREF RSP-EIP 2018-2019-Lot E_2018-2019_A13: "Démonstration in situ de la pertinence des EIP "classiques" pour une surveillance plus représentative des substances réglementaires -Suivi spatial"*)
- Développement d'une méthode d'analyse opérationnelle du CHLORDÉCONE dans l'eau (rivières et eaux littorales de MARTINIQUE par la technique SBSE (CHLOMAREP) (*Action AQUAREF_2018_G2b7 du thème G "Valider et transférer des méthodes et technologies innovantes"*)

Auteurs :

Jean-Louis Gonzalez

*Ifremer, Département RBE Unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie" Centre de Méditerranée, ZP de Brégaillon CS 20330- 83507 La Seyne/mer cedex
jean.louis.gonzalez@ifremer.fr*

Jean-Pierre Allenou

*Ifremer, Unité Biodiversité et Environnement de la Martinique, 79 route de Pointe-Fort, 97231 Le Robert
Jean.Pierre.Allenou@ifremer.fr ; Nicolas.Cimiterra@ifremer.fr*

Anne Togola

*BRGM, Direction Environnement Procédés et Analyses. 3 av. Claude-Guillemin, 45060 Orléans Cedex 2 - France
a.togola@brgm.fr*

Nathalie Tapie, Hélène Budzinski

*Université de Bordeaux, EPOC UMR 5805 CNRS
Bat A 12 2ème étage Ouest, 351 cours de la libération, 33405 Talence
nathalie.tapie@u-bordeaux.fr ; helene.budzinski@u-bordeaux.fr*

Vérification du document :

Cécile Miege

INRAE

cecile.miege@inrae.fr

Les correspondants

OFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr - OFB-DAST, Le Nadar Hall C - 5 square Nadar - 94300 Vincennes

Ifremer : Remi Buchet et Philippe Nicolas, Philippe.Nicolas@ifremer.fr Ifremer, RBE, Unité Biogéochimie et Ecotoxicologie - Rue de l'Île d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes Cedex 03

Référence du document : Gonzalez J-L., Allenou J-P., Togola A., Guyomarch J., Tapie N., Budzinski H. - Synthèse des actions de développement et de validation de méthodes d'analyse opérationnelles du chlordécone dans les eaux littorales de Martinique par les techniques d'échantillonnage passif (POCIS et membrane silicone) et par SBSE- Rapport AQUAREF - Décembre 2019, 29 p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

SOMMAIRE

1. Contexte et objectifs	6
2. Matériel et méthodes.....	7
2.1. Sites choisis et campagnes réalisées	7
2.2. Stratégie d'échantillonnage et techniques mises en œuvre	8
2.3. Développement des protocoles d'analyse du chlordécone dans les eaux: POCIS et analyse des échantillons ponctuels.....	10
2.3.1. Extraction des POCIS.....	11
2.3.1.1. EPOC.....	11
2.3.1.2. BRGM	12
2.3.2. Méthodes d'analyse des POCIS.....	12
2.3.2.1. EPOC par LC/MS/MS	12
2.3.2.2. BRGM par GC/MS/MS.....	13
2.3.3. Analyse du chlordécone dans l'eau par différentes méthodes	13
2.3.3.1. EPOC par injection directe /LC/MS/MS	13
2.3.3.2. BRGM par LLE/GC/MS/MS	13
2.4. Développement du protocole d'extraction et d'analyse du chlordécone dans les membranes silicone (BRGM)	14
2.5. Développement du protocole d'analyse du chlordécone dans les eaux par la technique SBSE+GC/MS (CEDRE).....	14
2.5.1. Prélèvement et préparation des échantillons	14
2.5.2. Récupération des barreaux SBSE après extraction.....	14
2.5.3. Etalonnage des SBSE.....	15
2.5.4. Analyses	15
3. Résultats et discussion.....	16
3.1. Paramètres physico-chimiques mesurés dans la colonne d'eau.....	16
3.2. Analyse du chlordécone dans les eaux par POCIS versus par injection directe et LC/MS/MS.....	17
3.3. Comparaison des résultats obtenus.....	21
3.3.1. Comparaison des résultats obtenus sur les POCIS PES+LCMS et entre 2 laboratoires	21
3.3.2. Comparaison des analyses des échantillons d'eau entre les différentes approches	21
3.3.3. Identification des métabolites par POCIS-PES+LC/MS versus membrane silicone+GC/MS.....	21
3.4. Analyse du chlordécone dans les eaux par la technique SBSE.....	23
4. Conclusion et perspectives	24
5. Bibliographie.....	27

Liste des annexes :

Annexe 1 : Protocole d'extraction des membranes silicone

RESUME

Les résultats présentés sont la synthèse des actions menées dans le cadre :

- du lot E qui traite spécifiquement de la démonstration des performances opérationnelles des échantillonneurs passifs intégratifs (EIP) pour l'évaluation de la contamination chimique dans le cadre de la DCE, en ce qui concerne la mise en œuvre et la validation des techniques d'échantillonnage intégratif POCIS et membrane silicone pour l'analyse du chlordécone;
- de l'action AQUAREF 2018 G2b7 du thème G ("Valider et transférer des méthodes et technologies innovantes") en ce qui concerne le développement d'une méthode d'analyse opérationnelle du chlordécone dans l'eau par la technique SBSE.

Plus particulièrement, dans le cadre du Réseau national de surveillance prospective, de pouvoir répondre à un besoin spécifique en Martinique sur la question du chlordécone des sites ont été rajoutés (baie du Galion) pour pouvoir mener ces actions.

L'objectif principal était de démontrer la validité du dosage du chlordécone dans l'eau de mer par échantillonnage passif (membrane silicone et POCIS), en utilisant comme méthode de "référence" la méthode d'analyse par LC-MS/MS développée par EPOC. La méthode par SBSE a aussi été développée conjointement afin de pouvoir disposer d'une technique qui pourrait permettre de réaliser sur place (DOMs) l'extraction de contaminants hydrophobes (et chlordécone) sur des échantillons ponctuels (méthode DCE compatible) et éviterait le transport de volumes importants d'eau dans des conditions peu appropriées à la conservation et la représentativité des échantillons. Les opérations ont été réalisées sur 4 sites choisis dans la baie du Galion : rivière Galion et 3 stations dans la baie sur une radiale embouchure rivière-large. Cinq campagnes ont été réalisées (une campagne toutes les trois semaines) sur les 4 sites entre le 7 mars et le 14 juin 2018.

Mots clés (thématique et géographique) : Echantillonneurs passifs ; POCIS ; SBSE ; membranes silicone ; analyse LC-MS/MS ; Chlordécone ; Martinique ; baie du Galion.

1. Contexte et objectifs

L'ensemble des données traitées dans le rapport ont été acquises lors des mêmes campagnes, sur les mêmes sites et échantillons. Il semblait donc beaucoup plus pertinent de faire la synthèse et la comparaison des résultats acquis, par des méthodes d'analyse du chlordécone, dans le même rapport.

La contribution au développement et à la validation d'une méthode d'analyse opérationnelle du chlordécone par les techniques d'échantillonnage intégratif POCIS et membrane silicone a été réalisée dans le cadre du contrat AQUAREF RSP-EIP 2018-2019-Lot E 2018-2019 A13 ("Démonstration *in situ* de la pertinence des EIP "classiques" pour une surveillance plus représentative des substances réglementaires -Suivi spatial").

Le développement d'une méthode d'analyse opérationnelle du chlordécone dans l'eau par la technique SBSE entre dans le cadre de l'action AQUAREF 2018 G2b7 du thème G ("Valider et transférer des méthodes et technologies innovantes").

L'évaluation de la pertinence des EIP pour la surveillance des milieux aquatiques a été engagée dans le cadre d'AQUAREF depuis 2013. En juin 2017, des sites ont été ajoutés pour répondre à un besoin spécifique en Martinique sur la question du chlordécone. L'Ifremer a géré les campagnes sur ces sites. La mise en œuvre de la partie POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) et analyse du chlordécone dans l'eau; la technique SBSE (Stir bar Sorptive Extraction); la technique "membrane silicone" (Mb) a été prise en charge respectivement par EPOC (Univ. de Bordeaux), le CEDRE et le BRGM.

A partir de 2012, nous avons initié les premiers essais pour évaluer les possibilités d'analyse du chlordécone dans l'eau de mer (dans le cadre d'une convention Ifremer/Deal/ODE/CACEM) par technique SBSE en comparant les données obtenues par rapport aux analyses du chlordécone dans l'eau réalisées par le LPTC (EPOC) à partir du protocole d'extraction-analyse Liq/Liq LC-MS/MS qu'ils ont développé. Deux résultats majeurs avaient été obtenus : il était possible de diminuer la LQ de la méthode d'extraction Liq/Liq développée par EPOC (les concentrations en chlordécone dans l'eau étant très faibles); qu'il fallait éviter la thermo désorption suite à l'extraction SBSE et s'orienter vers une extraction solide liquide.

Suite à ce projet, EPOC a poursuivi le développement et l'amélioration des méthodes d'analyse du chlordécone dans l'eau et par la technique POCIS pour aboutir à un protocole d'analyse par injection directe en LC-MS/MS dont la LQ est inférieure au ng/L et à l'utilisation potentielle des POCIS pour mesurer le chlordécone.

Les objectifs généraux sont de contribuer à:

- la mise en œuvre des actions pouvant améliorer les méthodes de suivi de l'évaluation de la qualité chimique des milieux aquatiques (Réseau national de surveillance prospective: RSP) ;
- l'évaluation *in situ* et à la démonstration de l'intérêt de déployer des EIP pour la surveillance dans les milieux aquatiques de substances réglementées ;
- l'utilisation des EIP pour révéler la présence dans les milieux aquatiques de substances émergentes.

Plus spécifiquement, dans le cadre de ces actions, nos objectifs étaient:

- de démontrer la validité du dosage du chlordécone dans l'eau de mer par échantillonnage passif (membrane silicone analyse GC/MS/MS par le BRGM et POCIS analyses par GC/MS/MS par le BRGM et par LC/MS/MS par EPOC), en utilisant comme méthode de "référence" la méthode d'analyse de l'eau par extraction liquide/liquide et LC-MS/MS développée par EPOC;

- de développement d'une méthode d'analyse opérationnelle du chlordécone par la technique SBSE. Le but était aussi d'évaluer l'amélioration des performances analytiques apportée par cette technique en utilisant comme méthode de "référence" la méthode d'analyse par LC-MS/MS développée par EPOC. Le couplage à l'étude spatiale du RSP-EIP a permis de bénéficier, sur la station eau douce, en complément, des analyses d'eau par LLE/GC/MS/MS (BRGM)

En ce qui concerne la SBSE, l'intérêt a été aussi de développer conjointement une technique qui pourra permettre de réaliser sur place (DOMs) l'extraction de contaminants hydrophobes (et chlordécone) sur des échantillons ponctuels (méthode DCE compatible) et pourra éviter le transport de volumes importants d'eau dans des conditions peu appropriées à la conservation et la représentativité à l'analyse de contaminants à l'état de traces.

2. Matériel et méthodes

2.1. Sites choisis et campagnes réalisées

Les 4 sites choisis dans la baie du Galion sont présentés dans le tableau 1 et la figure 1: rivière Galion et 3 stations dans la baie sur une radiale embouchure rivière-large.

Tableau 1 : Liste des sites d'étude "chlordécone-Martinique" sélectionnés pour l'étude temporelle (leur localisation est indiquée dans la figure 1).

Site RSP 4	Nom du bassin	Code national	Code liste vigilance	Nom de la station
RSP_4_Site 18	Martinique	8225101	site RCS	Grand Galion
RSP_4_Site 21	Martinique	6000530		Galmang
RSP_4_Site 22	Martinique	6000530		Galherb
RSP_4_Site 23	Martinique	6000530		Galcora



Figure 1 : Localisation des stations de la radiale "Baie du Galion".

Cinq campagnes ont été réalisées (une campagne toutes les trois semaines) sur les 4 sites (Tab. 2). Les campagnes se sont déroulées entre le 7 mars et le 14 juin 2018. Les extractions et analyses ont été terminées début 2019.

2.2. Stratégie d'échantillonnage et techniques mises en œuvre

L'objectif était de doser le chlordécone sur les 4 sites de la baie du Galion : 1 site d'eau douce et 3 sites d'eaux marines (Fig. 1). Les différentes opérations (mise à l'eau, récupération, prélèvements d'eau) ont été réalisées à partir de la berge pour le site de la rivière du Galion (Fig. 2), tandis qu'elles ont nécessité l'utilisation d'un bateau pour les 3 sites de la baie.



Figure 2 : Mise en place du mouillage EIP dans la rivière du Galion.

La mise en œuvre des membranes silicone n'a été réalisée que lors de la première campagne (mars 2017), pour les 4 autres campagnes, seule la technique d'échantillonnage intégratif POCIS a été utilisée. Les durées d'exposition des EIP étaient de 21 jours.

Lors de la première campagne, à chaque station: 2 membranes silicone (SR); 2 POCIS PES (PES: membrane en polyéther sulfone) "BRGM"; 1 POCIS PES "EPOC"; 1 POCIS Nylon "EPOC" ont été exposées. Les POCIS Nylon ont été mis en œuvre à titre exploratoire. Il est à noter que les cages posées dans 2 des stations de la baie ont été perdues (vandalisme).

Pour la suite des campagnes, 1 POCIS PES et 1 POCIS Nylon (membrane en Nylon) "EPOC" ont été immergés.

Des prélèvements d'eau ont été réalisés (Fig. 3), lors des opérations d'immersion et de récupération des EIP, pour l'analyse du chlordécone dans l'eau par:

- Injection directe en LC-MS/MS (EPOC-LPTC);
- Extraction SBSE et analyse GC-MS/MS (CEDRE).
- Extraction liquide/liquide, analyse GC/MS/MS (BRGM) pour la 1ere campagne

Tableau 2 : Récapitulatif des opérations d'immersion et de récupération des EIP (POCIS PES, POCIS Nylon, Mb) et des prélèvements d'eau pour SBSE (la localisation des stations est indiquée dans la figure 1).

POCIS		Pose	Récup/Pose	Récup/Pose	Récup/Pose	Récup/Pose	Récup/Pose
Station		07/03/2018	22/03/2018	12/04/2018	03/05/2018	24/05/2018	14/06/2018
Rivière		3 POCIS PES EPOC 1 POCIS Nylon	1 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	1 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	1 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	1 POCIS PES eau	1 POCIS PES Eau
Galion	RG	EPOC Eau EPOC					
GalMang	RM1	3 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	1 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	1 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	1 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	1 POCIS PES eau	1 POCIS PES Eau
GalHerb	RM2	3 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	1 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	<i>(cage volée)</i> Eau	1 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	1 POCIS PES eau	1 POCIS PES Eau
GalCora	RM3	3 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	Eau <i>(cage volée)</i>	1 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	1 POCIS PES 1 POCIS Nylon Eau	1 POCIS PES Eau	1 POCIS PES Eau

SBSE		Prélèvement d'eau					
Station		07/03/2018	22/03/2018	12/04/2018	03/05/2018	24/05/2018	14/06/2018
Rivière							
Galion	RG	X	X	X	X	X	X
GalMang	RM1	X	X	X	X	X	X
GalHerb	RM2	X	X	X	X	X	X
GalCora	RM3	X	X	X	X	X	X

Station	Membrane Silicone + POCIS	
	POSE	RÉCUP
Rivière Galion	BRGM	07/03/2018
GalMang	RG	PES BRGM+ Mb BRGM + eau BRGM
GalHerb	RM1	PEs+ Mb
GalCora	RM2	PEs+ Mb
	RM3	PEs+ Mb

Les opérations d'immersion et de récupération des EIP, les prélèvements d'eau et la mesure des paramètres physico-chimiques ont été réalisées par Ifremer (Unité Biodiversité et Environnement de la Martinique).

Les différents échantillons de l'ensemble des campagnes ont été réceptionnés par: le LPTC (EPOC) pour analyse des POCIS et des eaux ; le BRGM pour analyse des membranes silicone et des POCIS de la première campagne ; le CEDRE pour les extractions SBSE et analyses.

Pour les membranes silicones et les POCIS-EPOC, des PRC (composés traceurs) sont utilisés pour corriger les taux d'échantillonnage *in situ* de ces EIP, et pour le contrôle des conditions d'exposition. Des "blancs terrain" sont également déployés : sur 1 site pour les POCIS, sur tous les sites pour les membranes silicone.



Figure 3 : Prélèvement d'eau dans la baie du Galion pour extraction SBSE.

Lors de chaque campagne des paramètres complémentaires ont été mesurés grâce à une sonde multi paramètres : température ; salinité ; turbidité ; oxygène dissous.

2.3. Développement des protocoles d'analyse du chlordécone dans les eaux : POCIS et analyse des échantillons ponctuels

Dans le cadre de cette étude, des POCIS de configuration classique (Alvarez *et al*, 2004) ont été déployés pour le suivi du chlordécone afin d'optimiser l'échantillonnage du chlordécone. Ils sont composés de deux membranes en polyéthersulfone (PES) de 0,1 μm de diamètre de pore emprisonnant 0,2 g de phase de type OASIS HLB 60 μm (copolymère de divinylbenzène N vinylpyrrolidone) (Waters, Guyancourt, France). Conjointement aux POCIS PES, des POCIS Nylon ont aussi été mis en œuvre à titre exploratoire.

La cinétique d'accumulation théorique des échantillonneurs de type POCIS est caractérisée par une phase d'accumulation linéaire durant laquelle l'échantillonneur est intégratif (Vrana *et al*, 2005), suivi d'une deuxième phase où l'échantillonneur arrive à l'équilibre avec le milieu et où il n'est plus intégratif (Fig. 4). Durant la phase de régime intégratif, la quantité de composé accumulée dans le POCIS est proportionnelle à la concentration dans l'eau. Le taux d'échantillonnage (R_s) doit être défini en conditions contrôlées pour chaque molécule cible.

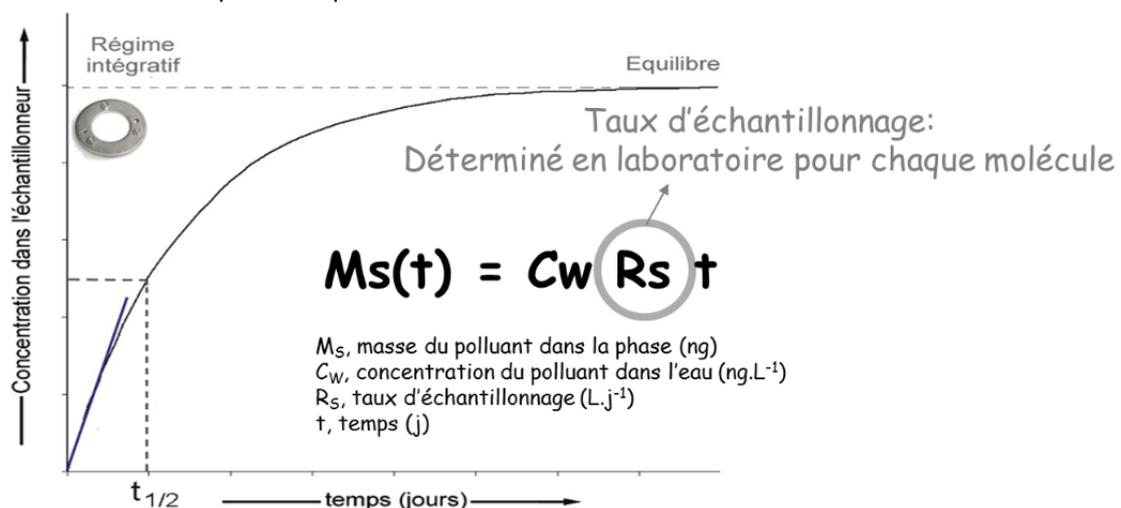


Figure 4 : Cinétique théorique d'accumulation d'un composé cible dans un échantillonneur passif (Vrana *et al.*, 2005).

Afin d'optimiser l'aspect quantitatif des outils POCIS, des composés traceurs, la DIA d5 (déisopropyl-atrazine d5), la caféine C13 et le Salbutamol D3 ont été introduits en tant que PRC (Performance Reference Compound) dans la phase OASIS HLB (Mazzella *et al*, 2007, Belles *et al*, 2014). Les PRC sont des molécules non interférentes, isotopiquement substituées dont la désorption durant la période d'exposition permet de calculer un taux d'échantillonnage *in situ* (R_s *in situ*). La désorption de ces composés durant la période d'exposition va permettre le calcul d'une constante de désorption du PRC (k_e) qui suit une cinétique d'ordre 1 dans le cas d'échange isotrope :

$$\frac{d C_{\text{POCIS}}}{dt} = -k_e C_{\text{POCIS}}$$

Cette constante de désorption (k_e) est directement corrélée au R_s et varie en fonction des conditions du milieu. En effet plus le k_e est faible plus le R_s sera faible, et inversement. L'obtention de cette constante dans les conditions environnementales permet ensuite par comparaison aux R_s et aux k_e obtenus durant les calibrations en laboratoire de déterminer un R_s *in situ* :

$$R_s \text{ in situ} = (k_e \text{ in situ} / k_e \text{ calibration}) \times R_s \text{ calibration}$$

R_s *in situ*: Taux d'échantillonnage calculé *in situ* dans les conditions environnementales

k_e *in situ*: Constante de dépurabilité déterminée *in situ* dans les conditions environnementales

k_e *calibration*: Constante de dépurabilité déterminée en laboratoire en conditions contrôlées

R_s *calibration*: Taux d'échantillonnage déterminé en laboratoire en conditions contrôlées

Ce R_s *in situ* déterminé dans les conditions d'exposition sur le terrain va permettre de déterminer la concentration des composés ciblés dans le milieu exprimé en ng.L^{-1} .

Dans le cadre de ce travail, les 3 traceurs PRC ont été testés dans les POCIS "EPOC" enfin de déterminer le plus adapté pour la correction des R_s *in situ* du chlordécone. Les conversions en ng.L^{-1} ont été réalisées à partir des couples R_s/k_e obtenus pour chaque PRC dans le cadre de calibrations en Guadeloupe dans le cadre de l'ANR CHLORINDIC (ANR-11-CESA-0019) (Tapie *et al*, 2016). En résumé, trois couples R_s/k_e issus de ces travaux seront utilisés pour la transformation :

- Calibration 1 : Couples R_s/k_e obtenus à partir d'une calibration conduite en laboratoire en conditions contrôlées avec des R_s calculés grâce à un modèle linéaire (Dufour, 2017).
- Calibration 2 : Couples R_s/k_e obtenus à partir d'une calibration réalisée *in situ* en rivière en Guadeloupe avec des R_s calculés grâce à un modèle exponentiel (Dufour, 2017).
- Calibration 3 : Couples R_s/k_e obtenus à partir d'une calibration réalisée *in situ* en rivière en Guadeloupe avec des R_s calculés grâce à un modèle linéaire sur le temps d'exposition optimal (Dufour, 2017).

2.3.1. Extraction des POCIS

2.3.1.1. EPOC

Les POCIS sont récupérés par le laboratoire de l'Ifremer de la station de la Martinique (Fig. 5) qui les conditionne pour l'envoi au laboratoire (emballage papier aluminium pyrolysé et congélation). L'état des POCIS (biofouling, cages abimées...) est noté lors de chaque récupération (Fig. 6).



Figure 5 : Ouverture des cages au laboratoire et récupération des POCIS



Figure 6 : Exemple de fouling des POCIS
(à gauche : rivière Galion ; à droite : baie du Galion).

Quand les POCIS sont réceptionnés au laboratoire d'analyse (EPOC-LPTC), ils sont démontés, puis la phase est transférée dans des cartouches SPE en verre de 6 mL. La phase est ensuite séchée puis éluée selon le protocole appliqué en routine au laboratoire avec 2 x 5 mL de méthanol, 2 x 5 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane, et 2 x 5 mL de dichlorométhane (Tapie *et al*, 2010; Belles *et al*, 2014; Dufour, 2017). L'extrait obtenu est récupéré dans un flacon de 60 mL contenant l'étalon interne pour la quantification (chlordécone C¹³). L'extrait est ensuite concentré, puis repris dans l'acétonitrile avant injection en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (Agilent LC Infinity / 6460 Triple quadripôle).

2.3.1.2. BRGM

Le protocole d'extraction des POCIS est similaire à celui du LPTC. L'étalon interne (chlordécone C13) est ajouté à l'extrait, qui est évaporé à sec, repris dans 1 mL de cyclohexane avant analyse. Aucun PRC n'est utilisé.

2.3.2. Méthodes d'analyse des POCIS

2.3.2.1. EPOC par LC/MS/MS

Une méthode d'analyse spécifique pour le chlordécone a été développée et validée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (Agilent LC Infinity/6460 Triple quadripôle) sur une source ESI (Electrospray ionization) utilisée en mode d'ionisation positive. La séparation chromatographique est réalisée sur une colonne Acquity BEH C18 50 x 2,1mm; 1,7µm avec une méthode d'éluion basée sur un mélange de phase

mobile Eau/ Acétonitrile avec un débit de 0,6 mL.min⁻¹. L'acquisition est réalisée en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) afin de pouvoir compter sur 4 critères d'identification (Tab. 3) par composé (temps de rétention, transition de quantification (Q), transition de confirmation (c), ratio de l'aire de la transition de quantification sur l'aire de la transition de confirmation).

Tableau 3 : Paramètres d'analyse du chlordécone par spectrométrie de masse en tandem couplée à la chromatographie en phase liquide.

Composé	Transition	Energie de collision	Temps de rétention (min)	Polarité	Dwell (s)
Chlordécone (Q)	506,7 > 426,8	18	2,46	négatif	0,085
Chlordécone (q)	508,7 > 428,7	20	2,46	négatif	0,085
Chlordécone C13 (Q)	516,7 > 433,8	20	2,44	négatif	0,085

2.3.2.2. BRGM par GC/MS/MS

Les conditions chromatographiques en phase gazeuse sont les suivantes :

colonne	Rxi- 1 MS, RESTEK, 30 m; 0.25 ID; 0.25 µm
injecteur (splitless)	280 °C
	50°C (1min)
rampe	50°C à 250°C (10°C/min)
	250°C à 310°C (10°C/min)
	310°C (1.5 min)

Les conditions de détection sont les suivantes:

Le chlordécone, la chlordécol et le chlordécone 5b-hydro ont été analysés.

	temps rétention (min)	transition SRM Quantification	transition SRM qualification
chlordécone	9.9	272<237	270<235
chlordécone 5b- hydro	9.4	272<237	272<235
Chlordécol	11	220<147	220<119
chlordécone C13	9.9	281<246	279<244

2.3.3. Analyse du chlordécone dans l'eau par différentes méthodes

2.3.3.1. EPOC par injection directe /LC/MS/MS

Les échantillons d'eau ont été décongelés, filtrés sur coton en fibre de verre et reconditionnés dans des flacons d'injections par aliquote de 1 mL. Après ajout d'étalon interne pour la quantification (chlordécone C¹³), l'analyse des échantillons d'eau filtrée a été réalisée par injection directe en LC-MS/MS selon la même méthode analytique que les POCIS. La limite de quantification obtenue est de 1,5 ng.L⁻¹.

2.3.3.2. BRGM par LLE/GC/MS/MS

Les échantillons d'eau brute (0,5 L) sont extraits (extraction Liquide/liquide) après acidification des eaux (pH 2,5), par 2x 50 mL de dichlorométhane. L'extrait reconcentré est injecté en GC/MS en mode SRM selon la méthode présentée précédemment pour les POCIS. Les limites de quantification pour la prise d'essai de 500 mL sont fixées à 30 ng/L.

2.4. Développement du protocole d'extraction et d'analyse du chlordécone dans les membranes silicone (BRGM)

Après récupération (Fig. 7), l'extraction des membranes est effectuée selon protocole développé avec Ifremer. Le protocole d'extraction est détaillé dans l'annexe 1. Le chlordécone C¹³ est utilisée en tant que traceur suivant l'intégralité des étapes (extraction, purification et analyse). Les extraits sont ensuite purifiés par chromatographie par perméation de gel puis analysés par GC/MS/MS comme présenté précédemment.

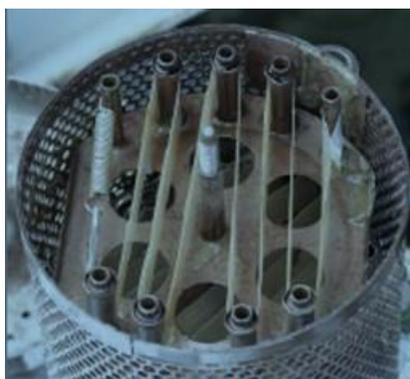


Figure 7 : Système d'exposition des membranes silicones (fixées à un canister inox Exposmeter)

2.5. Développement du protocole d'analyse du chlordécone dans les eaux par la technique SBSE+GC/MS (CEDRE)

2.5.1. Prélèvement et préparation des échantillons

Les échantillons d'eau sont prélevés (Fig. 3) à l'aide d'une bouteille en verre (500 mL) propre (nettoyée au méthanol et rincée à l'eau "ultra pure"). Le prélèvement est conservé dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire (Ifremer station de La Martinique) ou l'échantillon sera congelé en attendant l'envoi au CEDRE.

Au CEDRE, l'eau ainsi prélevée est dans un premier temps utilisée pour rincer les flacons en verre de 125 mL (dans lesquels se fera l'extraction SBSE), ainsi que l'éprouvette graduée de 100 mL.

Chacun des 3 flacons (extractions en triplicat) est rempli avec 100 mL d'eau auxquels sont ajoutés 10 mL de la solution d'étalons internes (concentration finale dans l'eau de 100 ng/L).

Les barreaux SBSE sont introduits dans chaque flacon délicatement en utilisant une pince propre (conditions de nettoyage identiques à la verrerie). Une fois tous les flacons préparés et refermés, l'agitation est lancée pour une durée de 16 heures (vitesse de rotation de 700 tours/minute) à l'abri de la lumière.

2.5.2. Récupération des barreaux SBSE après extraction

Après 16 heures d'extraction, l'agitation est arrêtée. Les flacons sont ouverts et la majeure partie de l'eau est lentement vidée. Le barreau est récupéré avec la pince et rincé au-dessus du flacon avec de l'eau osmosée. Le barreau est alors séché sur papier propre puis introduit dans un tube de désorption thermique. Il est important d'éviter tout contact avec le barreau (autre que la pince ou du papier aluminium).

2.5.3. Etalonnage des SBSE

Des échantillons d'eau de mer sont dopés avec les molécules cibles à des concentrations comprises entre 0 et 100 ng/L (0, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 et 100 ng/L), la concentration en étalons internes étant maintenue à 100 ng/L. Les conditions d'extraction et d'analyse sont identiques à celles des échantillons.

2.5.4. Analyses

Les analyses par injection directe par désorption thermique, après extraction par SBSE, avaient montré une sensibilité de l'ordre de 100 ng/L. Cette limite de quantification, est élevée au regard des objectifs de l'analyse (NQE marine= 5.10^{-7} µg/L), était due à la dégradation thermique de la molécule lors de l'injection. En outre, l'étalonnage interne n'était pas réalisé avec un composé suffisamment proche du chlordécone (HAP deutéré lors des premières mises au point). Aussi, il a été envisagé de combiner l'extraction SBSE avec une désorption liquide, ainsi que d'utiliser du chlordécone C₁₃, afin de réduire de façon notable la LQ.

Le protocole expérimental proposé pour cette étude est le suivant :

- à 100 mL d'eau de mer sont ajoutés 10 mL d'une solution étalon de chlordécone C13 (réalisée dans du méthanol-concentration de 10 ng/mL);
- un barreau SBSE (20 mm de longueur, 0,5 mm d'épaisseur de film de PDMS) est introduit dans le flacon et agité pendant 2 heures;
- à l'issue de cette phase, le barreau est récupéré, séché sur papier puis extrait par 200 µL de dichlorométhane (15 minutes aux ultra-sons);
- 10 µL sont injectés dans le couplage GC-MS/MS en mode MRM. Les deux composés sont analysés sur une colonne Rxi -5MS (longueur 30 m, diamètre interne 0.25 mm et contenant une phase de 0.25 µm de diméthylpolysiloxane). La colonne est chauffée à 70°C pendant 1 minute puis jusqu'à 300 °C à un gradient de 15°C/min. La ligne de transfert est chauffée à 300°C. La source d'ionisation en impact électronique est chauffée à 250°C.
- Pour l'analyse en mode MRM et pour chaque molécule - chlordécone et chlordécone C13 - deux fragments, dits quantifier et qualifier, sont définis. Les transitions retenues pour la quantification et la confirmation du chlordécone et chlordécone C13 sont les suivantes :

Composé	Transition MRM de quantification (énergie de collision eV)	Transition MRM de confirmation (énergie de collision eV)
Chlordécone	272-237 (15 eV)	270-235 (15 eV)
Chlordécone C13	281-246 (15eV)	279-244 (15 eV)

Les premiers essais avaient montré une bonne sensibilité de l'analyse mais l'étape de validation a mis en évidence une variabilité des résultats dans les niveaux bas de concentration. Afin de diminuer la limite de quantification, la désorption thermique a été privilégiée à la désorption liquide. Les conditions d'analyse (phase d'injection et de séparation par chromatographie) ont été optimisées afin de réduire sensiblement la limite de quantification obtenue précédemment.

Dans ces conditions, les limites de détection et de quantification sont respectivement de 25 ng/L et 75 ng/L.

3. Résultats et discussion

3.1. Paramètres physico-chimiques mesurés dans la colonne d'eau

Lors de chaque campagne, la température, salinité, turbidité et oxygène dissous ont été mesurées grâce à une sonde multi paramètres (Fig. 8).

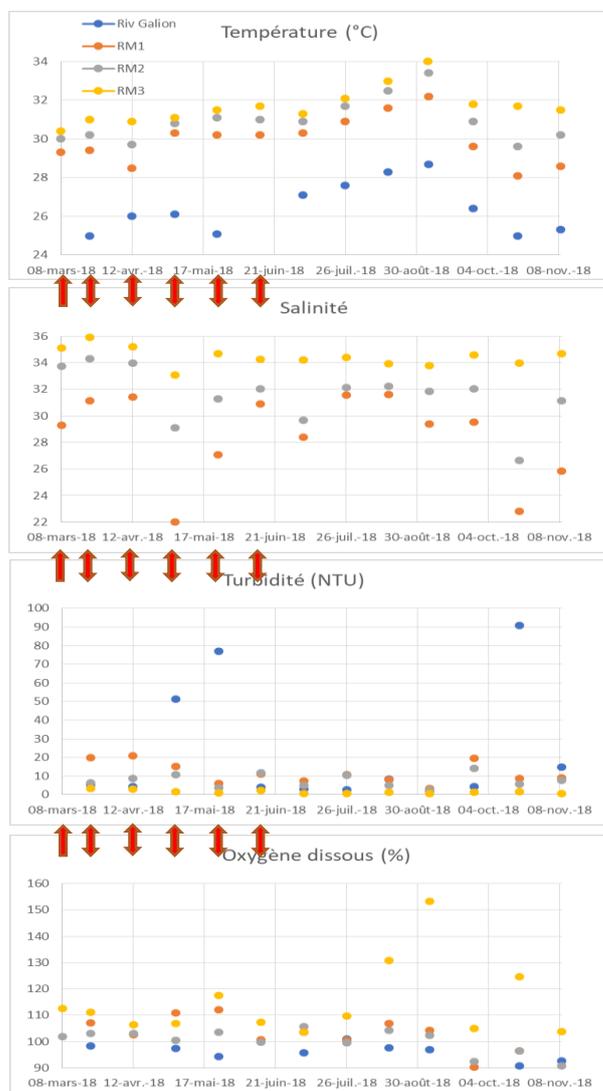


Figure 8 : Évolution des paramètres physico-chimiques au cours des campagnes de mise en œuvre des EIP et des prélèvements d'eau (les flèches rouges indiquent les phases de mise à l'eau/récupération des EIP et des prélèvements réalisés dans le cadre des 5 campagnes RSP).

Les résultats (Fig. 8) montrent un gradient de température et salinité, quel que soit la période, de la rivière du Galion vers le large. On peut aussi observer, mais de façon moins nette ce même gradient pour le pourcentage d'oxygène dissous. A noter les 2 pics de turbidité au cours de la période d'étude, ces pics sont associés à une baisse notable de la salinité à la station RM1, la plus proche du débouché de la rivière Galion, ce qui indique probablement des périodes où l'influence des apports de la rivière étaient plus importants.

3.2. Analyse du chlordécone dans les eaux par POCIS versus par injection directe et LC/MS/MS

Le suivi de la concentration en chlordécone a été réalisé sur l'ensemble des 4 sites (RG1, RM1, RM2 et RM3) du 07/03/2018 au 14/06/2018 par prélèvement ponctuel et par échantillonnage passif (POCIS PES et POCIS Nylon). Les résultats obtenus au terme de ce suivi sont présentés en ng.g^{-1} de phase et en ng/outil dans le tableau 4, puis dans le tableau 5 en ng.L^{-1} . Les données présentées pour les analyses de l'eau correspondent aux concentrations de chlordécone analysées par injection directe en LC-MS/MS après ajout d'étalon interne (chlordécone C^{13}). Les données POCIS PES et POCIS NYL en ng.L^{-1} sont extrapolées à partir des données de concentrations en ng.g^{-1} de phase obtenues après analyse par LC-MS/MS et des différentes valeurs de R_s *in situ* obtenues grâce aux différents PRC (DIA D^5 , Caféine C^{13} , Salbutamol D^3) et aux différentes calibrations (c.f. paragraphe 2.3; Tapie *et al*, 2016).

Tous les résultats obtenus, quelle que soit la méthode d'analyse ou de calcul utilisée montrent un gradient terre-Mer du site RG1 au site RM3. Afin de comparer les différents résultats obtenus, nous avons choisi de comparer les concentrations obtenues par échantillonnage passif aux concentrations obtenues par analyse directe de l'eau (Tab. 6). Bien qu'imparfaite, cette comparaison permet de "valider" les échantillonneurs utilisés par rapport à une technique validée et reconnue (analyse directe par LC-MS/MS).

Cette comparaison (Tab. 6) montre que les résultats obtenus grâce aux corrections réalisées par les couples R_s/k_e calculés avec le modèle linéaire de la calibration *in situ* (calibration 3) présentent les résultats les plus proches des concentrations mesurées dans l'eau, et les POCIS PES présentent la meilleure justesse (de plus, les résultats indiquent que la DIA D^5 présente une désorption plus erratique que la caféine dans les POCIS Nylon). Il faut tout de même noter que la désorption des PRC pour des temps d'exposition de 21 jours a parfois été supérieure à 80% de la concentration initiale, rendant de ce fait l'aspect quantitatif moins précis. Pour ce type de milieu et de conditions, des temps d'exposition plus courts, de l'ordre de 14 jours semblent plus adaptés.

Pour la suite, seuls les résultats obtenus grâce à la caféine C^{13} et la DIA $\text{d}5$ (calibration 3) seront utilisés.

Les résultats obtenus sur la radiale (Fig. 9) montrent, quelle que soit la campagne, une décroissance très nette des concentrations du chlordécone du site de la Rivière Galion (RG1) jusqu'au point le plus marin (RM3). Les concentrations moyennes mesurées, pour toutes les campagnes et toutes techniques confondues pour les différents sites sont RG1: $597 \pm 547 \text{ ng.L}^{-1}$; RM1: $41 \pm 21 \text{ ng.L}^{-1}$; RM2: $28 \pm 23 \text{ ng.L}^{-1}$; RM3: $5 \pm 2 \text{ ng.L}^{-1}$. Malgré la diminution importante des concentrations le long de la radiale, les concentrations, quel que soit le site, restent très supérieures à la NQE (NQE marine = $5.10^{-7} \mu\text{g.L}^{-1}$).

Tableau 4 : Concentrations du chlordécone dans les POCIS exprimées en ng.g⁻¹ de phase POCIS et en ng/POCIS (soit pour 0,2 grammes de phase) après analyse par LC-MS/MS + LCMS

		Temps d'immersion (j)	Chlordécone (ng.g ⁻¹ de phase POCIS)	Chlordécone (ng / POCIS)	
POCIS PES	Rivière Galion (RG 1)	22/03/2018	15	8390	1 678
		12/04/2018	21	6327	1 265
		03/05/2018	21	4908	982
		24/05/2018	21	9118	1 824
		14/06/2018	21	11988	2 398
	Radiale Mer (RM1)	22/03/2018	15	membrane percée	membrane percée
		12/04/2018	21	503	101
		03/05/2018	21	1736	347
		24/05/2018	21	786	157
		14/06/2018	21	967	193
	Radiale Mer (RM2)	22/03/2018	15	121	24
		14/04/2018	21	cage volée	cage volée
		03/05/2018	21	272	54
		24/05/2018	21	220	44
		14/06/2018	21	175	35
Radiale Mer (RM3)	22/03/2018	15	cage volée	cage volée	
	12/04/2018	21	108	22	
	03/05/2018	21	pas de phase	pas de phase	
	24/05/2018	21	membrane percée	membrane percée	
	14/06/2018	21	membrane percée	membrane percée	
POCIS NYLON	Rivière Galion (RG 1)	22/03/2018	15	10693	2 139
		12/04/2018	21	9393	1 879
		03/05/2018	21	10919	2 184
	Radiale Mer (RM1)	22/03/2018	15	200	40
		12/04/2018	21	1474	295
		03/05/2018	21	745	149
	Radiale Mer (RM2)	22/03/2018	15	173	35
		12/04/2018	21	cage volée	cage volée
		03/05/2018	21	513	103
Radiale Mer (RM3)	22/03/2018	15	cage volée	cage volée	
	12/04/2018	21	157	31	
	03/05/2018	21	318	64	
LQ		21	0,8	0	

Tableau 5 : Concentrations du chlordécone obtenue par LC-MS/MS sur les 4 sites échantillonnés (RG1, RM1, RM2, RM3) exprimée en ng.L⁻¹ après injection directe de l'eau et échantillonnage passif (POCIS PES, POCIS Nylon) après correction des Rs in situ par les 3 traceurs PRC (Caféine C¹³, DIA D⁵, Salbutamol D³).

	Eau	POCIS PES (Caf C13) Calib 1	POCIS PES (Caf C13) Calib 2	POCIS PES (Caf C13) Calib 3	POCIS PES (DIA d5) Calib 1	POCIS PES (DIA d5) Calib 2	POCIS PES (DIA d5) Calib 3	POCIS PES (Salb d3) Calib 1	POCIS PES (Salb d3) Calib 2	POCIS PES (Salb d3) Calib 3	POCIS NYL (Caf C13) Calib 1	POCIS NYL (Caf C13) Calib 2	POCIS NYL (Caf C13) Calib 3	POCIS NYL (DIA d5) Calib 1	POCIS NYL (DIA d5) Calib 2	POCIS NYL (DIA d5) Calib 3	POCIS NYL (Salb d3) Calib 1	POCIS NYL (Salb d3) Calib 2	POCIS NYL (Salb d3) Calib 3	
	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	(ng.L ⁻¹)	
Rivière Galton (RG 1)	07/03/18	267	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	22/03/18	347	875	1 582	582	2 074	3 856	1 299	423	786	265	2 609	1 242	846	Pb PRC	Pb PRC	Pb PRC	1 230	535	363
	12/04/18	449	382	691	254	613	1 139	384	226	420	141	1 525	726	494	5 672	2 466	1 674	922	401	272
	03/05/18	548	697	1 261	464	3 886	7 225	2 434	340	633	213	2 473	1 177	802	Pb PRC	Pb PRC	Pb PRC	1 056	459	312
	24/05/18	309	557	1 007	371	564	1 049	353	390	724	244	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	14/06/18	608	658	1 190	438	715	1 329	448	476	1 172	547	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	moy	421	634	1146	422	1570	2919	983	371	747	282	2202	1048	714	5 672	2 466	1 674	1070	465	316
	σ	137	182	329	121	1439	2675	901	95	275	155	591	281	192	-	-	-	155	67	46
Radiote Mer (RM1)	07/03/18	64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	22/03/18	72	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	18	8	6	28	12	8	10	4	3
	12/04/18	49	22	39	14	28	52	18	11	21	7	112	53	36	184	80	54	77	33	23
	03/05/18	46	78	141	52	125	233	78	42	79	27	61	29	20	108	47	32	31	13	9
	24/05/18	35	53	97	36	68	126	42	28	52	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	14/06/18	40	25	45	16	26	48	16	16	39	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	moy	51	44	80	30	62	115	39	24	47	17	63	30	21	107	46	31	39	17	12
	σ	14	27	48	18	46	86	29	14	24	8	47	22	15	78	34	23	34	15	10
Radiote Mer (RM2)	07/03/18	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	22/03/18	34	20	35	13	153	285	96	6	12	4	55	26	18	Pb PRC	Pb PRC	Pb PRC	20	9	6
	12/04/18	19	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée
	03/05/18	35	31	57	21	84	156	53	14	26	9	138	66	45	Pb PRC	Pb PRC	Pb PRC	58	25	17
	24/05/18	32	23	41	15	26	49	16	12	22	7	-	-	-	-	-	-	-	-	
	14/06/18	35	9	17	6	10	18	6	6	14	6	-	-	-	-	-	-	-	-	
	moy	28	21	38	14	68	127	43	9	18	7	97	46	31	-	-	-	39	17	12
	σ	9	9	16	6	65	121	41	4	7	2	59	28	19	-	-	-	27	12	8
Radiote Mer (RM3)	07/03/18	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	22/03/18	8	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	cage volée	
	12/04/18	<LD	5	9	3	7	14	5	3	5	2	19	9	6	54	23	16	9	4	3
	03/05/18	7	pas de phase	pas de phase	pas de phase	pas de phase	pas de phase	pas de phase	pas de phase	pas de phase	pas de phase	32	15	10	79	34	23	16	7	5
	24/05/18	1	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	-	-	-	-	-	-	-	-	
	14/06/18	4	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	mb percée	-	-	-	-	-	-	-	-	
	moy	5	5	9	3	7	14	5	3	5	2	26	12	8	67	29	20	12	5	4
	σ	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9	4	3	18	8	5	5	2	2
LQ (ng.L ⁻¹)	1,5	0,056	0,101	0,037	0,080	0,149	0,050	0,031	0,075	0,035	0,095	0,045	0,031	0,257	0,112	0,076	0,049	0,021	0,015	

Tableau 6 : Rapports entre les concentrations obtenues par échantillonnage passif POCIS et les concentrations obtenues par analyses directes de l'eau [Eau].

			[EP]/[Eau]	Coefficient de variation (%)
PES	Caféine C13	Calib 1	1,1 ± 0,64	58,5
		Calib 2	2,1 ± 0,80	37,9
		Calib 3	0,6 ± 0,40	67,3
	DIA D5	Calib 1	3,4 ± 3,00	90,5
		Calib 2	3,6 ± 3,70	105,6
		Calib 3	1,0 ± 1,34	134,7
	Salbutamol D3	Calib 1	0,6 ± 0,32	47,3
		Calib 2	1,9 ± 0,43	22,9
		Calib 3	0,5 ± 0,20	43,7
Nylon	Caféine C13	Calib 1	4,4 ± 6,37	130,8
		Calib 2	1,1 ± 1,14	106,8
		Calib 3	0,8 ± 0,71	87,7
	DIA D5	Calib 1	4,4 ± 5,4	122,7
		Calib 2	1,9 ± 2,4	126,3
		Calib 3	1,3 ± 1,6	123,1
	Salbutamol D3	Calib 1	1,4 ± 1,28	91,5
		Calib 2	0,6 ± 0,45	85,6
		Calib 3	0,5 ± 0,32	73,6

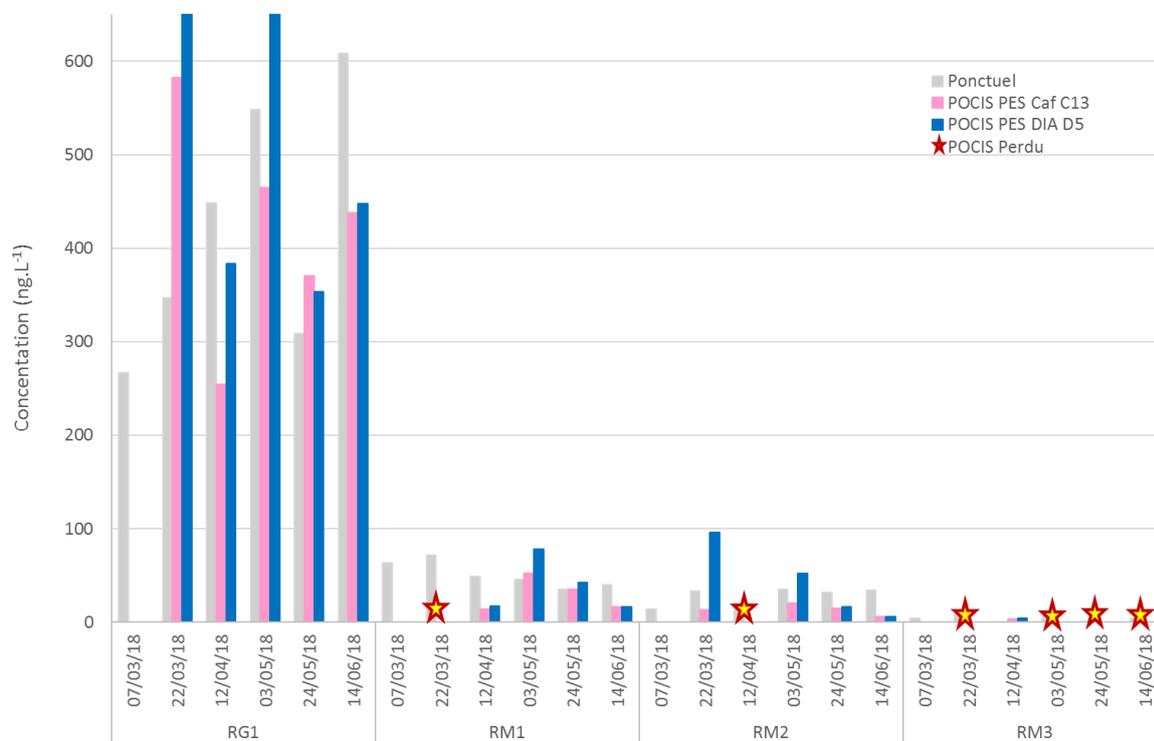


Figure 9 : Comparaison des concentrations (ng.L⁻¹) en chlorthaloprop obtenues par échantillonnage ponctuel et par échantillonnage POCIS PES (DIA D5 et Caféine C13 calib 3).

3.3. Comparaison des résultats obtenus

Lors de la première campagne, réalisée en simultané de l'action démonstration spatiale, différentes analyses complémentaires ont été réalisées. En plus des analyses POCIS PES et NYL et analyse d'eau (injection directe) du LPTC et SBSE du CEDRE, des analyses sur un autre jeu de POCIS (type PES) et sur des membranes silicone ont été réalisées par le BRGM. En complément de la mesure du chlordécone, les composés chlordécol et 5b hydroxychlordécone, analysables simultanément, ont été recherchés.

3.3.1. Comparaison des résultats obtenus sur les POCIS PES+LCMS et entre 2 laboratoires

Tableau 7 : Comparaison des concentrations en chlordécone dans les POCIS /PES exprimés en ng/POCIS.

			BRGM GC/MS/MS	LPTC LC/MS/MS
Galion	RG1	POCIS 1	2320	1678
Galion	RG1	POCIS 2	1880	

La comparaison (Tab. 7) ne peut malheureusement n'être faite que sur la station Galion, les autres POCIS ayant été perdus (pour l'un ou l'autre des laboratoires, pour les autres stations). Néanmoins, les résultats s'avèrent similaires entre les deux laboratoires.

3.3.2. Comparaison des analyses des échantillons d'eau entre les différentes approches

Sur le site de la rivière Galion, un suivi a été effectué (T0 le 07/03 et T15j le 22/03) par analyses conventionnelles (extraction liquide/liquide, analyse GC/MS). Ces mesures ponctuelles ont permis de doser le chlordécone à 760 ng/L (T0) et 640 ng/L (T15). Ces concentrations sont du même ordre, mais supérieures, à celles mesurées sur les échantillons ponctuels par EPOC (Fig. 9). Les deux autres composés recherchés n'ont pas été détectés (LQ = 30 ng/L). Cette différence de résultats peut être largement expliquée par le fait que les analyses du laboratoire EPOC ont été réalisées par injection de 100 µL d'eau filtrée, alors que les extractions BRGM ont été réalisées sur 500 mL d'eau brute (non filtrée).

3.3.3. Identification des métabolites par POCIS-PES+LC/MS versus membrane silicone+GC/MS

La méthode permettant de suivre les métabolites, une comparaison des capacités des deux outils à accumuler ces composés a pu être réalisée. Les deux types d'outils ont été analysés au BRGM selon la même méthode, permettant de s'affranchir de l'impact potentiel de la partie analytique. Chaque outil a été exposé en duplicat (1 et 2) sur les sites Galion RG1 (Fig. 10) et Galmang RM1 (Fig. 11). Les résultats sont présentés en ng/outil ce qui permet de comparer les deux outils dans leur format respectif d'utilisation : ici des membranes de 10 g et des POCIS contenant environ 200 mg de phase.

La différence de LQ entre les deux outils (15 ng pour les SR et 30 ng pour les POCIS) est liée aux conditions d'analyse (le volume d'extrait étant deux fois plus important pour les POCIS, la LQ est deux fois plus élevée); ce point pourrait facilement être amélioré en reconcentrant plus les extraits de POCIS (0,5 mL au lieu de 1 mL).

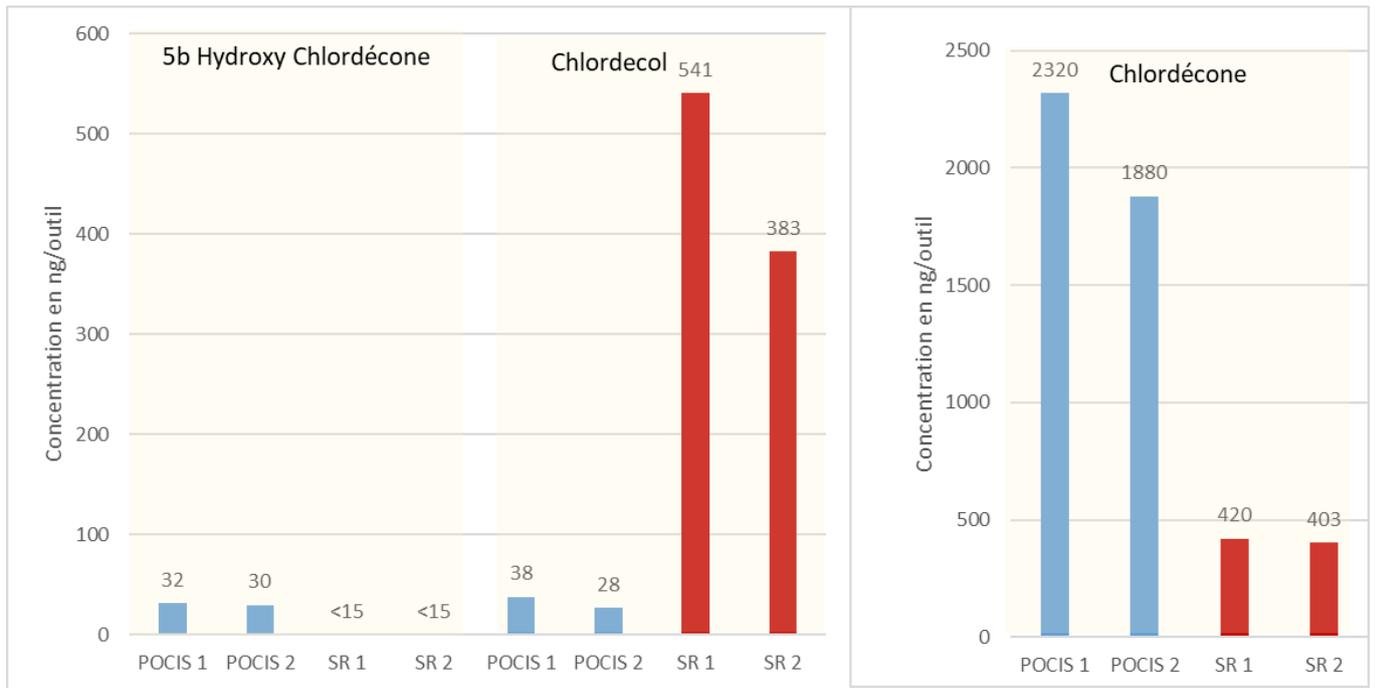


Figure 10 : Comparaison des 2 types d'EIP, membrane silicone (SR1 et SR2 pour les duplicats) et POCIS (1 et 2), exposition sur la rivière Galion (RG1).

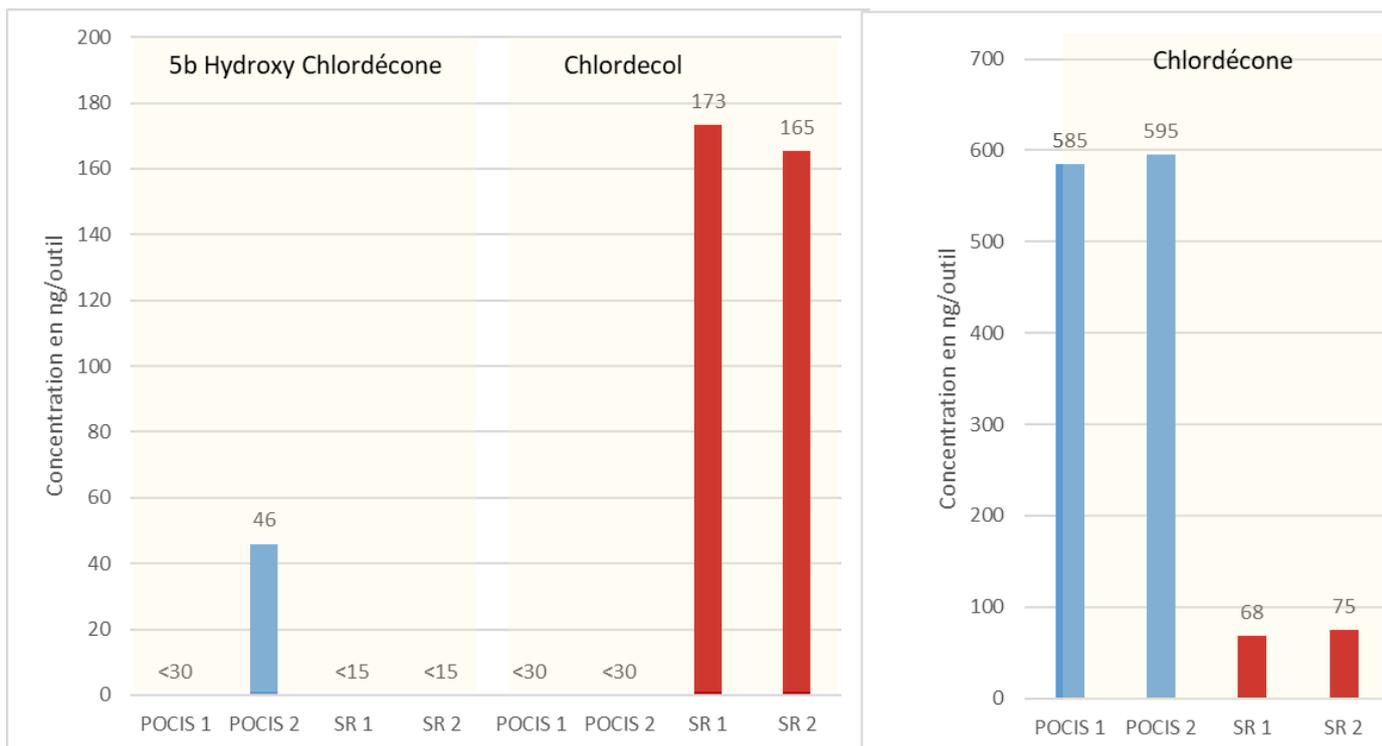


Figure 11 : Comparaison des 2 types d'EIP, membrane silicone (SR1 et SR2 pour les duplicats) et POCIS (1 et 2), exposition sur la station GalMang (RM1).

Pour le chlordécone et la 5b hydroxy-chlordécone l'accumulation (exprimée en ng/outil) est plus importante sur les POCIS que sur les membranes (compte tenu de la masse de l'outil entre POCIS et membranes (Fig. 10).

Pour le chlordecocol, les membranes montrent une capacité d'accumulation plus importante que les POCIS.

Les 2 types d'EIP permettent de mesurer les métabolites du chlordécone qui n'avaient pas pu être quantifiés dans les échantillons d'eau (station Galion).

La répétabilité entre les duplicats est remarquable, aux incertitudes analytiques près. Et les conclusions sont similaires sur les deux stations RG1 (eau douce) et RM1 (eau salée).

Si l'on compare les résultats obtenus entre les deux stations, on observe bien une diminution des concentrations entre RG1 et RM1.

Actuellement l'évaluation de la concentration moyenne dans l'eau n'est pas réalisable, les paramètres (à acquérir en laboratoire) pour les 3 composés d'intérêt n'étant pas disponibles.

3.4. Analyse du chlordécone dans les eaux par la technique SBSE

Les résultats des analyses effectuées sur l'ensemble des échantillons (Tab. 8 et Fig. 12) mettent en évidence la présence de chlordécone au-dessus de la limite de quantification (75 ng/L) pour trois sites sur quatre, et de manière systématique pour le site de la rivière du Galion (RG). Les échantillons prélevés sur ce site présentent des concentrations comprises entre 500 et 700 ng/L. Elles sont en moyenne 5 fois plus fortes que celles mesurées aux stations RM1 et RM2.

C'est au cours du mois de juin que sont mesurées les concentrations les plus élevées. Le mois de mai se caractérise par des concentrations du même ordre pour les 3 sites (Fig. 7). Seules les analyses effectuées sur les échantillons d'eau prélevés à la station RM3 ne révèlent pas la présence de chlordécone au-dessus des limites de quantification et détection (25 ng/L).

Tableau 8 : Concentrations (en ng/L) dans l'eau en chlordécone mesurées par la technique SBSE + GCMS.

	RG		RM1		RM2		RM3	
	moyenne	ET	moyenne	ET	moyenne	ET	moyenne	ET
07/03/2018	519,8	74,9	104,8	nc	<LQ	nc	<LD	nc
22/03/2018	597,3	125,0	98,5	nc	<LQ	nc	<LD	nc
12/04/2018	642,9	108,9	<LQ	nc	<LQ	nc	<LD	nc
03/05/2018	188,5	33,2	188,8	28,9	93,2	14,5	<LD	nc
24/05/2018	541,1	28,2	130,3	10,2	81,0	nc	<LQ	nc
14/06/2018	700,9	58,8	106,8	10,3	<LQ	nc	<LD	nc
Moyenne	531,8		125,8		87,1			
%ET	34		30					

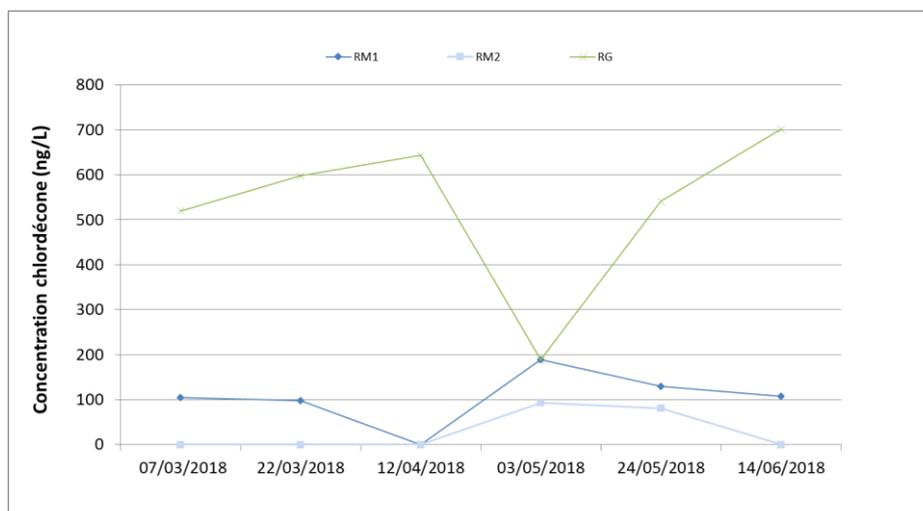


Figure 12 : Évolution des concentrations en chlordécone (ng/L) mesurées par la technique SBSE.

4. Conclusion et perspectives

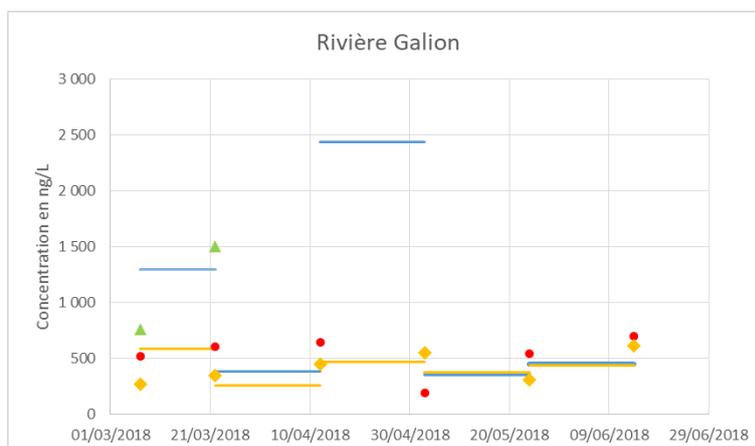
La comparaison des données (Fig. 13) montre que, dans l'ensemble, les différentes méthodes indiquent des concentrations du même ordre. Les concentrations mesurées par POCIS avec Dia d5 sont dans la plupart des cas supérieures à celles obtenues par POCIS avec la caféine. Il est à noter (en gardant à l'esprit que la comparaison de concentrations ponctuelles et intégrées présente des biais), que les analyses réalisées par LC-MS/MS indiquent dans la plupart des cas les concentrations les plus proches des mesures POCIS (caféine).

Les résultats obtenus par la méthode SBSE sur les prélèvements ponctuels, par rapport à ceux obtenus par analyse de l'eau par injection directe (LPTC) sont : du même ordre à la station rivière Galion; largement supérieurs pour l'ensemble du suivi réalisé à RM1 (et ponctuellement à RM2) et en dessous de la LQ à RM3.

La capacité des outils à échantillonner aussi des métabolites du chlordécone peut être intéressante dans un objectif de compréhension du devenir de ce contaminant.

L'utilisation de membrane silicone ne semble pas être une alternative intéressante à premier abord puisque les quantités accumulées sur l'outil sont plus faibles (facteur 5 à 10 selon les composés) que celles accumulées sur les POCIS.

Néanmoins, la gestion de la calibration *in situ* étant plus simple à gérer pour les SR que pour des POCIS et les membranes donnant accès à certains métabolites, il reste intéressant de poursuivre les recherches sur cet outil.



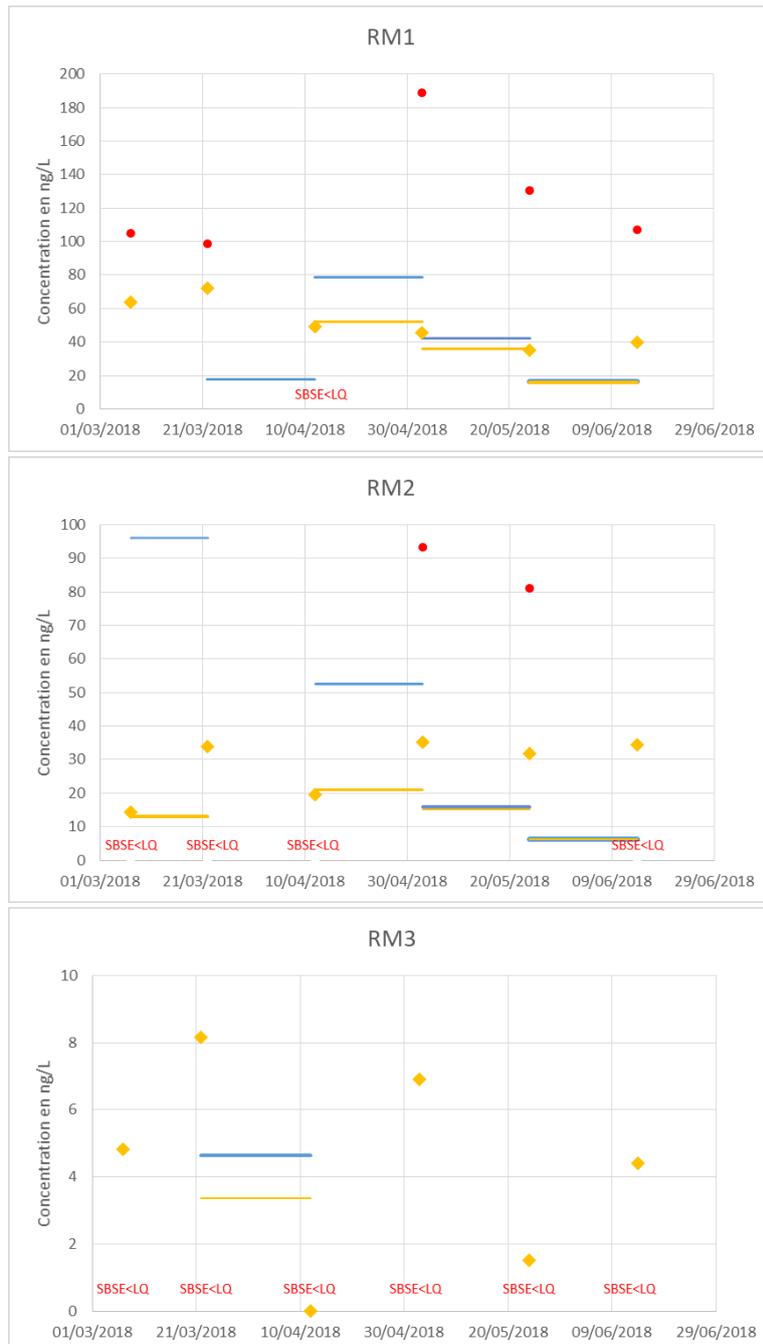


Figure 13 : Comparaison des concentrations en chlordécone mesurées par POCIS PES (Calibration 3: Dia d5 en bleu et Caf C13 en orange) et échantillonnage ponctuel : par LC-MS/MS (EPOC) losanges oranges ; SBSE ronds rouges (LQ= 75 ng/L) ; GC/MS (BRGM) triangles verts.

En ce qui concerne l'approche POCIS, le protocole développé initialement pour l'analyse de l'eau permet de suivre la contamination par le chlordécone avec une limite de quantification (LQ) de l'ordre du ng.L⁻¹. Cette performance analytique était compatible avec la norme de qualité environnementale (NQE) de 100 ng.L⁻¹ définie dans l'Arrêté du 27 juillet 2015, mais n'est plus compatible avec la nouvelle NQE de 0,5 pg.L⁻¹ fixée pour l'eau marine par l'arrêté du 27 juillet 2018 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de

surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement.

Les POCIS tels qu'ils ont été traités permettent d'atteindre une LQ de 50 pg.L⁻¹, ce qui n'est pas encore suffisant pour satisfaire les exigences d'une NQE de 0,5 pg.L⁻¹. Cependant les performances analytiques de l'outil peuvent être améliorées en reconcentrant au maximum l'extrait obtenu après l'élution des POCIS et en utilisant un couplage LC-MS/MS plus récent présentant de meilleures performances. Des tests seront conduits ultérieurement sur les prochains extraits afin de baisser la LQ et de tenter de la rendre compatible avec le nouvelle NQE de 0,5 pg.L⁻¹.

Mais à priori, ces premiers résultats montrent que la LQ ne pose pas de problème pour la détection du chlordécone dans les eaux car ce composé a toujours été détecté sur tous les sites à des concentrations supérieures à la LQ (et à la NQE).

Le tableau 9 synthétise les atouts et inconvénients de chaque méthode. La représentativité (et l'interprétation) des concentrations obtenues est directement liée à la méthode (ponctuelle ou intégrative), chacune ayant un intérêt en fonction des objectifs recherchés. Au vu de ces premiers résultats, dans des eaux contaminées, le prélèvement d'un échantillon et l'analyse par LC-MS/MS semble suffisant pour mettre en évidence des niveaux de contamination avec une précision suffisante, mais l'approche POCIS semble incontournable pour faire de mesures dans des milieux peu contaminés ou au "large". Pour les membranes silicone, l'absence d'étalonnage ayant permis de déterminer les coefficients de partage ne permet actuellement pas de revenir à une concentration intégrée dans l'eau.

Tableau 9 : Avantages et inconvénients des différentes méthodes utilisées.

Technique	Volume d'eau nécessaire	Facilité mise en œuvre	Facilité transport	Coût transport	Facilité analyse	Représentativité de la donnée	LQ ng/L
Ponctuel LC-MS/MS	10 mL	++	++	++	++	Mesure ponctuelle	1,5
Ponctuel SBSE	500 mL pour faire un triplicat	++	++	+	++	Mesure ponctuelle	75
POCIS PES	0	+	- Poids cages POCIS doivent être congelés	--	+	Mesure intégrée	0,5 (fonction du temps immersion)
Membranes SR	0	+	- Poids cages SR doivent être congelés	+	-	Mesure intégrée	nd

5. Bibliographie

Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1640-8.

Aminot, Y., 2013. Etude de l'impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne : application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV. Thèse en chimie analytique et environnement. Université de Bordeaux, 1-500.

Belles, A., 2012. Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques. Thèse en Chimie Analytique. Université de Bordeaux. 1-470.

Belles, A., Tapie, N., Pardon, P., Budzinski, H., 2014. Development of the performance reference compound approach for the calibration of 'polar organic chemical integrative sampler' (POCIS). *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 1131-1140.

Booij, K., Vrana, B., Huckins, J.N., 2007. Chapter 7 Theory, modeling and calibration of passive samplers used in water monitoring, in: *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. pp. 141-169.

Cruz, J., 2015. Etude de la contamination par les pesticides des milieux eau, air et sols: développement de nouveaux outils et application à l'estuaire de la Gironde. Thèse en Chimie Analytique et Environnementale. Université de Bordeaux. 1-481.

Dufour, V., 2017. Identification des sources en pesticides en contexte urbain et développements d'échantillonneurs passifs de type POCIS. Application à la Métropole Bordelaise. Thèse en Chimie Analytique et Environnementale. Université de Bordeaux. 1-520.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J. a, Almeida, F. V, Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 36, 85-91.

INERIS 2017: <http://www.ineris.fr/substances/fr> (consulté le 16 juin 2017)

Mazzella, N., Debenest, T., Delmas, F., 2008. Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. *Chemosphere* 73, 545-50.

Mazzella, N., Dubernet, J.-F., Delmas, F., 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers. *J. Chromatogr. A* 1154, 42-51.

Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P., Huckins, J.N., 2010. Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1713-9.

PPDB 2017 : Pesticides Properties Database.

<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/220.htm> consulté le 19/03/2017

Tapie, N., Risser, T., Pardon, P., Lauga, B., Monti, D., Budzinski, H., Calibration d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour le suivi de la contamination des eaux en Chlordécone. 46e congrès du Groupe Français des Pesticides, 17-19 mai 2016, BORDEAUX.

Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends Anal. Chem.* 24, 845-868.

Wund, P., 2013. Développements d'échantillonneurs passifs pour l'étude de la contamination des eaux par les micropolluants organiques. Thèse en chimie analytique et environnement. Université Bordeaux. 1-319.

ANNEXE 1 : PROTOCOLE D'EXTRACTION DES MEMBRANES SILICONE

Extraction

Lorsque la membrane est « propre », la déposer à plat dans un pot de 280mL propre.

Ajouter le standard interne sur la membrane. Et verser environ 120mL de solvant d'extraction. Laisser les pots fermés avec de l'aluminium, sous la hôte pendant 1 nuit.

Transvaser avec une pipette graduée dans un ballon.

Ajouter à nouveau 120mL de solvant d'extraction et laisser les pots fermés pendant 4h sous la hôte. Transvaser de nouveau, dans le même ballon.



Rincer 1 fois les parois du pot et transvaser dans le même ballon.

Evaporer les ballons au rota/vap (vide à environ 120mbar) jusqu'à environ 5mL.

Transférer en tube et rincer le ballon avec 1mL de solvant.

Répéter l'opération 2 fois.

Evaporer les tubes à environ 500µL.

Ajouter une pipette pasteur de dichlorométhane et concentrer à environ 500µL.

Compléter le tube, avec du dichlorométhane, pour obtenir un volume de 3mL.

***Attention :** Laisser sécher les membranes dans les pots, après extraction. Et les peser pour connaître la quantité de silicone.*