

**THÈSE**

Présentée à

**L'Université de Lille**  
**Faculté des Sciences et technologies**

**École Doctorale Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement**  
**Spécialité : Chimie organique, minérale, industrielle**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Par

**Giovanni CARIA**

**Développement d'une stratégie de caractérisation de l'état de contamination  
organique des sols par criblage en masse ciblé et non ciblé**

Thèse soutenue publiquement le **15 décembre 2022**

**Membres du Jury**

<b>M. Pierre VAN ANTWERPEN</b> , Professeur, Université Libre de Bruxelles, Belgique	Président
<b>Mme. Yao LIU</b> , Chargée de recherche HDR, Université de Grenoble, France	Rapporteure
<b>M. Pascal WONG WAH CHUNG</b> , Professeur, Université de Marseille, France	Rapporteur
<b>M. Marc ELSKENS</b> , Professeur, Vrije Universiteit Brussel, Belgique	Examineur
<b>M. Nicolas PROIX</b> , Docteur, Directeur du laboratoire Inrae, Arras, France	Examineur
<b>M. Baghdad OUDDANE</b> , Professeur, Université de Lille, France	Directeur
<b>Mme. Sopheak NET-DAVID</b> , Maître de conférences HDR, Université de Lille, France	Co-Directrice



Institut national de recherche pour  
l'agriculture, l'alimentation et l'environnement



Laboratoire de Spectroscopie pour les  
Interactions, la Réactivité et l'Environnement

*A la mémoire de mon père,  
de mes grands-parents de Calabre et de Sardaigne.*

*A ma mère, mes frères, ma sœur, mes enfants et ma compagne.*

## REMERCIEMENTS

---

Les travaux de cette thèse ont été réalisés à temps partiel au sein du laboratoire d'analyses des sols d'Arras, unité de service Inrae. En effet, j'ai partagé mon temps de travail entre mes fonctions de responsable production du laboratoire et de responsable technique de la plateforme de chromatographie, et mes travaux de thèse.

Par ailleurs, cette dernière année, j'ai effectué l'essentiel de l'exploitation des données d'analyses ainsi que la rédaction du rapport lors de mes soirées, weekends et vacances. Aussi, je remercie mes enfants et ma compagne des sacrifices consentis sur leurs loisirs.

Je remercie Monsieur Nicolas Proix, Directeur du laboratoire, et Monsieur Philippe Hinsinger, Chef du département scientifique Inrae AgroEcoSystem, pour avoir accepté la réalisation de cette thèse au sein d'Inrae et le financement des travaux.

Je remercie Monsieur Baghdad Ouddane, Directeur de la thèse, et Madame Sopheak Net-David, co-Directrice de la thèse, de m'avoir accompagné et soutenu tout au long de ces années avec une grande bienveillance et patience. Votre implication a été décisive pour l'aboutissement des travaux et je vous en suis infiniment reconnaissant.

Je remercie les membres du comité de suivi de la thèse, Madame Sopheak Net-David, Messieurs Baghdad Ouddane, Pierre Van Antwerpen (Président du comité), Nicolas Proix, et Christian Mougin pour leur participation active et continue, la pertinence de leur expertise sur les travaux et les résultats et leurs conseils sur la rédaction du rapport.

Je remercie Madame Maurine Lenoir, stagiaire en DUT Chimie, pour sa participation à une partie des essais.

Je remercie les collègues de l'unité Inrae Infosol d'Orléans, Madame Claire Froger et Monsieur Claudy Jolivet, pour la mise à disposition des sols français de la région Centre-Val de Loire et pour la fourniture de données sur leur nature et les usages agricoles.

Je remercie Monsieur Alexandre Verdu, ingénieur de la société Bruker, pour son appui méthodologique en LC-QTOF-MS et sur le logiciel chimiométrique Metaboscape.

Je remercie les rapporteurs, Madame Yao Liu et Monsieur Pascal Wong-Wah-Chung, et les examinateurs, Messieurs Pierre Van Antwerpen et Marc Elskens, d'avoir accepté de participer à mon jury de soutenance, de la lecture attentive de ma thèse, des discussions et remarques très enrichissantes sur les travaux, résultats et perspectives de ma thèse.

### **Article scientifique**

A new, simple, efficient and robust multi-residue method based on pressurised-liquid extraction of agricultural soils to analyze pesticides by liquid chromatography coupled with a high resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometer.

International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Pages 1-16, february 2021, DOI: 10.1080/03067319.2021.1889531.

Giovanni Caria<sup>a, d</sup>, Nicolas Proix<sup>a</sup>, Christian Mougin<sup>b, c</sup>, Baghdad Ouddane<sup>d</sup>, Sopheak Net<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Inrae - Laboratoire d'Analyses des Sols - 273 rue de Cambrai 62000 Arras, France

<sup>b</sup> Inrae, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, UMR ECOSYS, 78026, Versailles, France

<sup>c</sup> Sorbonne Université, CNRS, Federation Ile-de-France of Research for the Environment FR3020, 75005 Paris, France

<sup>d</sup> Univ. Lille, CNRS, UMR 8516, LASIRE, Equipe Physico-Chimie de l'Environnement, F-59000 Lille, France

### **Abstract :**

A new method for the analysis of pesticides in agricultural soils by using liquid chromatography coupled with a high-resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometer (LC-QTOF-MS) has been developed. Twenty-four pesticides including herbicides, insecticides or fungicides have been studied. The linearity of the external calibration of the pesticides obtained from levels of concentration ranging from 0.010 to 400 µg/L gives satisfactory results with the correlation coefficients higher than 0.99. The quantification limits of the equipment range from 0.010 to 1.250 µg/L and correspond to the lowest standard in the calibration range for which the residual deviation is less than 60%. An experimental design has been used to optimise the parameters of pressurised-liquid extraction (PLE) of pesticides in soils. The optimised conditions have been found by using methanol as extraction solvent at a temperature of 80°C, a pressure of 150 Bars and two extraction cycles of five minutes. The mean recoveries of pesticides (Mean) are higher than 72% with a relative standard deviation (RSD) less than 21%. These results demonstrate the good efficiency of PLE for the extraction of pesticides in agricultural soils of different nature. The LC-QTOF-MS is a sensitive, linear and robust instrument for the quantification of pesticides in unpurified soil extracts by external calibration. This analytical tool is not subjected to matrix effects of soil extracts.



### **Communications orales**

“A new, simple, efficient and robust multi-residue method based on pressurized-liquid extraction of agricultural soils to analyze pesticides by liquid chromatography coupled with a high-resolution quadrupole time-offlight mass spectrometer”.

International Webinar on “Mass Spectrometry & Analytical Techniques” - August 05, 2021.

“ Développement de méthodes de screening ciblé et non ciblé de composés traces organiques dans les sols à l’aide de la chromatographie liquide à haute performance couplée à un spectromètre de masse à haute résolution et à temps de vol ”.

Société chimique de France Hauts de France “ Journées Nord-Ouest européennes des jeunes chercheurs ” - Webinar – 10 juin 2021.

“ Approche méthodologique pour l’analyse non ciblée de sols français par LC-QTOF-MS et le logiciel chimiométrique Metaboscape ”.

Journées du Réseau de la Mesure de la Qualité des Sols (RMQS) – mai 2022.

### **Poster scientifique**

“ A new, simple, efficient and robust multi-residue method based on pressurized-liquid extraction of agricultural soils to analyze pesticides by liquid chromatography coupled with a high-resolution quadrupole time-offlight mass spectrometer ”.

SEP 2021, “ 14ème congrès francophone sur les sciences séparatives et les couplages de l’AFSEP ” - Porte Expo Porte de Versailles, Paris - 05 au 07 octobre 2021.

### **Projets scientifiques**

#### **- Pari scientifique « Orgascreen »**

Le pari « Orgascreen » est un projet d’innovation méthodologique accepté en février 2018 par Mr Guy RICHARD, chef du département scientifique Inrae « Environnement et Agronomie ». Il portait sur le développement de méthodes de screening ciblé et non ciblé de composés traces organiques dans les sols afin de contribuer à la pharmacovigilance des sols. Le rapport de thèse constitue un livrable de ce pari scientifique.

#### **- Projet unité Inrae Astro**

Dans le cadre d’un projet de pharmacovigilance des eaux de rivières de Guadeloupe piloté par l’unité de recherche Inrae ASTRO « Agrosystèmes tropicaux » de Guadeloupe en 2018-2019,

des échantillons d'eaux de rivières guadeloupéennes ont été prélevés à différentes périodes de l'année et envoyés pour analyse à l'unité de service Inrae d'Arras.

Les échantillons d'eaux ont été traités par deux méthodes d'extraction différentes, l'extraction liquide/liquide (LLE) et l'extraction sur phase solide adsorbante (SPE). Les extraits d'eaux ont été analysés par LC-QTOF-MS en mode non-ciblé « suspect » et les données ont été traitées à l'aide de la base de données TargetScreeener.

- Projet Hapoferti

Le projet de recherche Hapoferti 2018-2021 a été piloté par l'unité UMR Inrae « Physiologie de la reproduction et des comportements » de Tours. Il visait à étudier les liens entre deux familles de perturbateurs endocriniens, 8 fongicides triazoles et 16 HAP, et la prévalence de l'obésité et de l'infertilité féminines dans la région Centre-Val de Loire. Cette région française est la plus consommatrice de produits phytopharmaceutiques dont la plupart des molécules actives sont des perturbateurs endocriniens environnementaux.

Les triazoles étudiées sont les composés cyproconazole, difénoconazole, époxiconazole, metconazole, propiconazole, prothioconazole, tébuconazole, et tétraconazole. La méthode d'analyse ciblée par LC-QTOF-MS a été utilisée avec l'étalonnage interne (propiconazole- d5). Cette méthode validée a été appliquée pour la recherche et la quantification des 8 triazoles dans une cinquantaine de sols issus de sites de la région Centre-Val de Loire et prélevés par le réseau Inrae RMQS d'Orléans.

- Projet Pestiferti

Le projet de recherche Pestiferti 2021-2024 est piloté par l'unité UMR Inrae « Physiologie de la reproduction et des comportements » de Tours. Il vise à étudier les liens entre 18 produits phytopharmaceutiques à effet perturbateur endocrinien et l'infertilité féminine dans les régions Centre-Val de Loire, Ile de France et Auvergne-Rhône-Alpes.

Les produits phytopharmaceutiques étudiés sont les composés atrazine, simazine, propoxur, métolachlore, diuron, hexaflumuron, carbofuran, propiconazole, dichlorprop-P, linuron, imidaclopride, flusilazole, fenbuconazole, carbendazime, tebuconazole, époxiconazole, diméthomorphe, prochloraze et métabolites.

Après développement et validation de la méthode d'analyse ciblée, l'outil de screening de masse LC-QTOF-MS a été utilisé pour la recherche et la quantification des 18 produits phytopharmaceutiques dans une cinquantaine de sols issus de sites des 3 régions françaises (Centre-Val de Loire, Ile-de-France, Auvergne Rhône-Alpes) concernées et prélevés par le réseau Inrae RMQS d'Orléans.

# Table des matières

---

Remerciements .....	3
Valorisation des travaux de thèse .....	4
Liste des figures.....	13
Liste des tableaux.....	16
Liste des annexes .....	19
Glossaire .....	21
Résumé.....	27
Introduction générale.....	31
Partie 1 : Etat de l'art.....	40
1. Les composés organiques.....	40
1.1. Produits phytopharmaceutiques (PPP) utilisés en France .....	40
1.1.1. Le marché des PPP en France et dans le monde.....	40
1.1.2. Nature des PPP utilisés en France.....	45
1.2. Composés organiques dans les amendements organiques agricoles en France .....	46
1.3. Classification et propriétés physico-chimiques des composés organiques .....	47
1.3.1. Les produits phytopharmaceutiques .....	47
1.3.2. Les composés organiques issus de l'épandage agricole .....	48
1.4. Teneurs des composés organiques dans les sols et amendements organiques.....	51
1.4.1. Les produits phytopharmaceutiques .....	51
1.4.2. Les autres polluants organiques persistants .....	68
1.5. Devenir et transfert des polluants organiques .....	76
1.5.1. Les produits phytopharmaceutiques .....	76
1.5.2. Les autres polluants organiques.....	81
1.6. Impacts des polluants organiques sur la santé humaine .....	84
1.6.1. Les produits phytopharmaceutiques .....	84
1.6.2. Les autres polluants organiques.....	85
1.7. Impacts des PPP sur la biodiversité et les services écosystémiques.....	86
2. Les méthodes d'analyse des polluants organiques dans les sols en LC-Masse .....	89
2.1. La période de prélèvement des sols.....	89
2.2. L'échantillonnage des sols .....	90
2.3. La préparation des sols.....	90
2.4. La caractérisation des sols.....	91
2.5. Les techniques d'extraction.....	91
2.6. Les techniques de purification.....	93

2.7. Les techniques de dosage.....	94
2.7.1. La LC-MS/MS .....	94
2.7.2. La LC-HRMS .....	95
2.8. Le traitement des données.....	96
3. Les méthodes d'analyse non ciblée .....	98
3.1. Criblage en mode « suspect ».....	98
3.2. Criblage en mode NTS.....	100
3.2.1. Principe .....	100
3.2.2. Harmonisation .....	101
3.2.3. Criblage et priorisation.....	101
3.2.4. Analyse non ciblée de sols .....	103
<b>Partie 2 : Matériels et méthodes .....</b>	<b>106</b>
<b>1. Sélection des composés traces organiques.....</b>	<b>106</b>
1.1. Les produits phytopharmaceutiques .....	106
1.1.1. Les triazines.....	106
1.1.2. Les phénylurées .....	108
1.1.3. Les produits phytopharmaceutiques émergents .....	110
1.2. Les produits pharmaceutiques .....	112
1.2.1. Les produits vétérinaires.....	112
1.2.2. Les médicaments humains .....	115
1.2.3. Propriétés des produits pharmaceutiques .....	117
1.3. Les hormones.....	118
2. Sélection des sols.....	120
2.1. Sélection des sols pour le développement et la validation de méthode .....	120
2.2. Sélection des sols pour l'application de l'analyse ciblée et non ciblée .....	120
3. L'échantillonnage et la préparation des sols.....	121
3.1. L'échantillonnage des sols.....	121
3.2. La préparation des sols pour leur caractérisation .....	121
3.3. La préparation des sols pour l'analyse ciblée et non ciblée.....	122
4. Les méthodes de caractérisation des sols .....	122
4.1. La détermination de la matière sèche.....	122
4.2. La granulométrie 5 fractions.....	122
4.3. Le carbone organique total et l'azote total .....	122
4.4. Le carbonate de calcium total .....	123
4.5. Le pH eau.....	123
5. Sélection des méthodes d'analyse chimique.....	124

5.1. Sélection des méthodes d'extraction .....	124
5.1.1. Extraction PLE .....	124
5.1.2. Extraction SPE .....	126
5.1.3. Extraction QuEChERS .....	127
5.2. Sélection des méthodes d'évaporation .....	128
5.2.1. Evaporation à effet rotatif.....	128
5.2.2. Evaporation sous flux d'azote .....	129
5.3. Sélection de la LC-MS.....	130
5.3.1. Séparation par chromatographie liquide .....	130
5.3.2. La spectrométrie de masse .....	131
5.3.3. Ionisation par électrospray (ESI) .....	132
5.3.4. Le choix des solvants.....	133
5.3.5. Spectromètre quadripolaire de masse/masse.....	134
5.3.6. Spectromètre de masse à haute résolution et à temps de vol.....	136
<b>Partie 3 : Développement et validation de méthodes d'analyse ciblée par LC-QTOF-MS .....</b>	<b>139</b>
<b>1. Développement de méthodes d'analyse ciblée par LC-ESI-QTOF-MS.....</b>	<b>139</b>
1.1. Réactifs .....	139
1.2. Les étalons organiques .....	139
1.2.1. Les produits phytopharmaceutiques .....	139
1.2.2. Les produits pharmaceutiques et les hormones.....	140
1.2.3. Les étalons internes marqués .....	140
1.2.4. La gamme d'étalonnage .....	141
1.3. Matériels .....	141
1.3.1. L'extracteur PLE.....	141
1.3.2. Le système LC .....	141
1.3.3. L'analyseur QTOF-MS.....	142
1.3.4. Les logiciels et bases de données.....	143
1.4. Étude de l'étalonnage .....	149
1.4.1. Etalonnage externe en mode positif.....	149
1.4.1.1. Les produits phytopharmaceutiques .....	149
1.4.1.2. Les produits pharmaceutiques .....	151
1.4.1.3. Les hormones .....	152
1.4.2. Etalonnage externe en mode négatif.....	153
1.4.3. Etalonnage interne en mode positif .....	153
1.4.3.1. Les produits phytopharmaceutiques .....	154
1.4.3.2. Les produits pharmaceutiques .....	156

1.4.3.3. Les hormones .....	157
1.5. Comparaison étalonnage externe et interne .....	157
2. Etude de rendement des PPP dans les sols agricoles.....	161
2.1. Les sols agricoles .....	161
2.1.1. Origine et nature des sols .....	161
2.1.2. Caractéristiques des sols .....	161
2.2. Optimisation de l'extraction PLE .....	162
2.2.1. Protocole analytique des sols .....	162
2.2.2. Dopage des sols.....	162
2.2.3. Extraction PLE des sols.....	163
2.2.4. Préparation des extraits de sol.....	163
2.2.5. Analyse par LC-QTOF-MS.....	164
2.3. Plan d'expériences.....	164
2.3.1. Etude de l'acétone .....	166
2.3.2. Etude du méthanol .....	169
2.3.3. Comparaison acétone et méthanol.....	170
2.3.4. Optimisation de la température pour l'extraction au méthanol.....	171
3. Etude des autres composés organiques .....	174
3.1. Etude de la température d'extraction PLE .....	174
3.1.1. Les produits pharmaceutiques .....	174
3.1.2. Les hormones .....	174
3.1.3. Les étalons internes .....	175
3.2. Etude de différents solvants organiques .....	176
3.2.1. Les produits phytopharmaceutiques .....	176
3.2.2. Les produits pharmaceutiques .....	178
3.2.3. Les hormones .....	178
3.2.4. Les étalons internes .....	179
4. Validation de la méthode d'analyse des PPP par étalonnage interne en LC-QTOF-MS..	180
4.1. Sélection des étalons internes.....	180
4.2. Etude de l'étalonnage interne .....	180
4.3. Etude de l'exactitude de la méthode d'analyse .....	183
4.3.1. Les sols dopés en triazines .....	184
4.3.2. Les phénylurées.....	186
4.3.3. Les PPP émergents.....	188
4.3.4. Validation statistique de l'exactitude de la méthode.....	190
5. Application de la méthode validée aux autres composés organiques .....	192

5.1. Les produits pharmaceutiques .....	192
5.2. Les hormones .....	193
6. Impact de l'humidité des sols sur le rendement de la méthode validée.....	194
7. Etude de rendement de l'extraction à l'eau ultrapure.....	194
<b>Partie 4 : Analyse non ciblée des sols agricoles .....</b>	<b>197</b>
1. Les sols agricoles.....	197
1.1. Origine et nature des sols .....	197
1.2. Caractéristiques des sols .....	197
2. Les méthodes d'analyse appliquées .....	197
2.1. Les protocoles d'extraction.....	197
2.2. Le traitement des extraits de sol .....	198
2.2.1. Les extraits « acétonitrile ».....	198
2.2.2. Les extraits aqueux .....	198
2.3. La méthode de chromatographie .....	198
2.4. Les méthodes de spectrométrie de masse .....	198
2.4.1. La méthode d'analyse d'inconnus connus (« suspect »).....	198
2.4.2. La méthode d'analyse d'inconnus inconnus (NTS).....	199
3. Les résultats d'analyses de solutions d'étalons en mode « suspect » .....	201
3.1. Analyse en mode positif .....	201
3.2. Analyse en mode négatif .....	206
4. Résultats de l'analyse de sols français extraits à l'acétonitrile.....	207
4.1. Analyse en mode positif .....	207
4.1.1. Bilan en analytes pour les 40 sols.....	207
4.1.2. Bilan en analytes pour chaque sol.....	213
4.1.3. Analyse semi-quantitative des analytes dans les sols.....	219
4.2. Analyse en mode négatif .....	220
5. Résultats de l'analyse de sols français extraits à l'eau ultrapure .....	224
5.1. Analyse en mode positif .....	224
5.2. Analyse en mode négatif .....	232
5.3. Apport de l'extraction à l'eau ultrapure.....	237
6. L'analyse non ciblée d'inconnus inconnus dans les sols .....	238
6.1. Extraits « acétonitrile » en mode positif.....	238
6.2. Extraits « acétonitrile » en mode négatif.....	247
7. Analyse qualitative des données et résultats d'analyses .....	247
7.1. Analyse qualitative des données du mode « suspect » .....	247
7.2. Analyse qualitative des données du mode NTS .....	248

<b>8. Analyse quantitative des données en mode « suspect »</b> .....	<b>249</b>
<b>8.1. Analyse quantitative ciblée par la méthode validée</b> .....	<b>249</b>
<b>8.2. Analyse des amplitudes de pics</b> .....	<b>252</b>
<b>9. Résultats et discussion</b> .....	<b>253</b>
<b>9.1. Les produits phytopharmaceutiques</b> .....	<b>253</b>
<b>9.1.1 Triazines et phénylurées</b> .....	<b>253</b>
<b>9.1.2. Les PPP émergents</b> .....	<b>254</b>
<b>9.1.3. Les PPP interdits</b> .....	<b>255</b>
<b>9.2. Les produits pharmaceutiques</b> .....	<b>255</b>
<b>9.3. Les hormones</b> .....	<b>256</b>
<b>9.4. Les produits organiques sous surveillance dans les eaux en Europe</b> .....	<b>257</b>
<b>9.5. Les produits phytopharmaceutiques sous surveillance dans l’air</b> .....	<b>258</b>
<b>Discussion générale</b> .....	<b>259</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	<b>264</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>270</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>289</b>



## LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : VOIES DE DISSIPATION DES POLLUANTS ORGANIQUES A PARTIR DU SOL [GUIGNON-MOREAU, THESE, 2006] .....	34
FIGURE 2 : EVOLUTION ANNUELLE DE LA QSA SELON LES USAGES DE TRAITEMENTS [ECOPHYTO - NOTE DE SUIVI PLAN] .....	41
FIGURE 3 : EVOLUTION ANNUELLE DU NODU PAR FONCTION DE SUBSTANCE POUR LES USAGES AGRICOLES [ECOPHYTO, NOTE DE SUIVI] .....	42
FIGURE 4 : EVOLUTION ANNUELLE DU NODU POUR LES ZONES NON AGRICOLES [ECOPHYTO, NOTE DE SUIVI].....	42
FIGURE 5 : PART DES SUBSTANCES ACTIVES CMR DANS LES VENTES TOTALES DE SUBSTANCES ACTIVES [MINISTERE DE LA TRANSITION ECOLOGIQUE] .....	43
FIGURE 6 : VENTES DE PPP DANS LES PAYS DE L'UNION EUROPEENNE [EUROSTAT, UE, 2020].....	44
FIGURE 7 : EVOLUTION EN MILLIERS DE TONNES DES VENTES DE PPP DANS LE MONDE [FAOSTAT, 2022] .....	45
FIGURE 8 : NOMBRE DE PPP UTILISES EN FRANCE SELON LEUR FONCTION [ANSES - DONNEES E-PHY – 2022].....	45
FIGURE 9 : NOMBRE DE PPP UTILISES EN FRANCE SELON LES FAMILLES CHIMIQUES [ANSES - DONNEES E-PHY – 2022] .....	46
FIGURE 10 : TENEURS EN 2,3,7,8-TCDD DES HORIZONS DE SURFACE (0-30CM) DES SOLS DU NORD DE LA FRANCE – GIS SOL, INRAE, 2008.....	69
FIGURE 11 : TENEURS EN PCB-128 DES HORIZONS DE SURFACE (0-30CM) DES SOLS DU NORD DE LA FRANCE – GIS SOL, INRAE, 2008.....	70
FIGURE 12 : TENEURS EN FLUORANTHENE DES HORIZONS DE SURFACE (0-30 CM) DES SOLS FRANÇAIS, GIS SOL, INRAE, 2011 .....	71
FIGURE 13 : VARIATIONS DU DEHP (µG/KG) ET BPA (NG/KG), SELON LES TRAITEMENTS AGRICOLES, DANS 4 HORIZONS DE SOLS AMENDES DE FONTENAY-LES-BRIIS (FRANCE) .....	72
FIGURE 14 : DISTRIBUTION EN % DU TOTAL DE PHTALATES DANS L'HORIZON 0-20 CM D'UN SOL AGRICOLE, AVANT ET APRES EPANDAGE DE BOUE DE STATION D'EPURATION, ET DANS UNE BOUE DE STATION D'EPURATION. FONTENAY-LES-BRIIS (FRANCE) .....	72
FIGURE 15 : FREQUENCE DE DETECTION DE PROGESTATIFS, ANDROGENES ET ESTROGENES DANS TOUS LES SOLS (N = 430), LES SOLS DE SERRE (N = 199), ET LES SOLS DE PLEIN CHAMP (N = 231) - [YANG ET AL., 2020] .....	75
FIGURE 16 : EVOLUTION DU "TOP 15" DES PPP LES PLUS DETECTES EN FRANCE METROPOLITAINE ENTRE 2009 ET 2013. AGENCES DE L'EAU ; INERIS, 2015 (H : HERBICIDE OU SON PRODUIT DE DEGRADATION, F : FONGICIDE, I : INSECTICIDE) .....	77
FIGURE 17 : TENEUR MOYENNE (µG/L) EN PPP PAR PETIT BASSIN HYDROGRAPHIQUE. AGENCES DE L'EAU., 2015 .	78
FIGURE 18 : ETAPES DE L'ANALYSE NON CIBLEE .....	102
FIGURE 19 : STRUCTURE GENERALE D'UNE TRIAZINE .....	106
FIGURE 20 : STRUCTURES MOLECULAIRES DES TRIAZINES [CHEBI, 2021] .....	107
FIGURE 21 : STRUCTURES MOLECULAIRES DES PHENYLUREES [CHEBI, 2021] .....	109
FIGURE 22 : STRUCTURE DES PPP EMERGENTS [CHEBI, 2021].....	111
FIGURE 23 : STRUCTURES MOLECULAIRES DE FLUOROQUINOLONES [CHEBI, 2021] .....	113
FIGURE 24: STRUCTURES MOLECULAIRES DES CYCLINES [CHEBI, 2021] .....	113
FIGURE 25 : STRUCTURES MOLECULAIRES DES SULFONAMIDES ET TRIMETHOPRIME [CHEBI, 2021] .....	114
FIGURE 26 : STRUCTURES MOLECULAIRES D'ANTIBIOTIQUES VETERINAIRES [CHEBI, 2021 ; PUBCHEM, 2021].....	115
FIGURE 27 : STRUCTURE MOLECULAIRE DES MEDICAMENTS HUMAINS D'INTERET D'ETUDE [INERIS, 2007 ; CHEBI, 2021] .....	117
FIGURE 28 : STRUCTURES MOLECULAIRES DES HORMONES [CHEBI, 2021] .....	119
FIGURE 29 : PRINCIPE DE L'EXTRACTION PLE (CHIMACTIV DE AGROPARISTECH) .....	125
FIGURE 30 : EXTRACTEUR PLE BÜCHI E-916 (INRAE ARRAS) .....	125
FIGURE 31 : SCHEMA SIMPLIFIE DE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE SPE [HUMBERT, 2010] .....	127

FIGURE 32 : EVAPORATEUR A EFFET ROTATIF .....	129
FIGURE 33 : EVAPORATEUR SOUS FLUX D'AZOTE .....	129
FIGURE 34 : PRINCIPE DE L'IONISATION PAR ELECTROSPRAY .....	132
FIGURE 35 : COUPE D'UN QUADRIPOLE .....	135
FIGURE 36 : DIAGRAMME DE STABILITE D'UN ION DANS UN QUADRIPOLE .....	135
FIGURE 37 : SCHEMA DE LA TRAJECTOIRE STABLE D'UN ION TRAVERSANT LE QUADRIPOLE .....	135
FIGURE 38 : ANALYSEUR A TEMPS DE VOL - TOF (WIKIPEDIA, TECHNOSCIENCES) .....	136
FIGURE 39 : LC ULTIMATE 3000 THERMOFISHER .....	142
FIGURE 40 : QTOF-MS IMPACT II (BRUKER) .....	143
FIGURE 41 : SCHEMA DU PROTOCOLE D'ANALYSE DES SOLS .....	162
FIGURE 42 : COMPARAISON DU RENDEMENT MOYEN EN % DES PPP POUR LES 5 SOLS - EXTRACTION PLE A L'ACETONE .....	168
FIGURE 43 : COMPARAISON DU RENDEMENT MOYEN EN % DES PPP POUR LES 5 SOLS - EXTRACTION PLE AU METHANOL .....	170
FIGURE 44 : COMPARAISON DU RENDEMENT MOYEN EN % DES PPP POUR LES 5 SOLS - EXTRACTION PLE A 60°C .....	171
FIGURE 45 : RENDEMENT MOYEN EN % DES PPP POUR LES 5 SOLS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE - EXTRACTION AU METHANOL DES 5 SOLS AGRICOLES (150 BARS, 2 CYCLES D'EXTRACTION) .....	172
FIGURE 46 : RENDEMENT MOYEN DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES POUR LES 5 SOLS SELON LA TEMPERATURE D'EXTRACTION .....	174
FIGURE 47 : RENDEMENT MOYEN DES HORMONES POUR LES 5 SOLS SELON LA TEMPERATURE D'EXTRACTION .....	175
FIGURE 48 : RENDEMENT MOYEN DES ETALONS INTERNES POUR LES 5 SOLS SELON LA TEMPERATURE D'EXTRACTION .....	175
FIGURE 49 : RENDEMENT MOYEN DES TRIAZINES POUR LES 5 SOLS SELON LES SOLVANTS ORGANIQUES .....	177
FIGURE 50 : RENDEMENT MOYEN DES PHENYLUREES POUR LES 5 SOLS SELON LES SOLVANTS ORGANIQUES.....	177
FIGURE 51 : RENDEMENT MOYEN DES PPP EMERGENTS POUR LES 5 SOLS SELON LES SOLVANTS ORGANIQUES .....	177
FIGURE 52 : RENDEMENT MOYEN DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES POUR LES 5 SOLS SELON LES SOLVANTS ORGANIQUES .....	178
FIGURE 53 : RENDEMENT MOYEN DES HORMONES POUR LES 5 SOLS SELON LES SOLVANTS ORGANIQUES .....	179
FIGURE 54 : RENDEMENT MOYEN DES ETALONS INTERNES POUR LES 5 SOLS SELON LES SOLVANTS ORGANIQUES .....	179
FIGURE 55 : RENDEMENT MOYEN DES TRIAZINES POUR LES 5 SOLS DOPES A 40 µG/KG .....	184
FIGURE 56 : RENDEMENT MOYEN DES TRIAZINES POUR LES 5 SOLS DOPES A 10 µG/KG .....	185
FIGURE 57 : RENDEMENT MOYEN DES TRIAZINES POUR LES 5 SOLS DOPES A 1 µG/KG.....	185
FIGURE 58 : RENDEMENT MOYEN DES PHENYLUREES POUR LES 5 SOLS DOPES A 40 µG/KG.....	186
FIGURE 59 : RENDEMENT MOYEN DES PHENYLUREES POUR LES 5 SOLS DOPES A 10 µG/KG.....	187
FIGURE 60 : RENDEMENT MOYEN DES PHENYLUREES POUR LES 5 SOLS DOPES A 1 µG/KG .....	187
FIGURE 61 : RENDEMENT MOYEN DES PPP EMERGENTS POUR LES 5 SOLS DOPES A 40 µG/KG .....	188
FIGURE 62 : RENDEMENT MOYEN DES PPP EMERGENTS POUR LES 5 SOLS DOPES A 10 µG/KG .....	189
FIGURE 63 : RENDEMENT MOYEN DES PPP EMERGENTS POUR LES 5 SOLS DOPES A 1 µG/KG .....	189
FIGURE 64 : RENDEMENT MOYEN DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES POUR LES 5 SOLS DOPES A 40 µG/KG .....	192
FIGURE 65 : RENDEMENT MOYEN DES HORMONES POUR LES 5 SOLS DOPES A 40 µG/KG .....	193
FIGURE 66 : RENDEMENT MOYEN EN % DES CTO EXTRAITS DANS LES 5 SOLS A L'ACETONITRILE ET L'EAU ULTRAPURE .....	196
FIGURE 67 : FREQUENCE DE DETECTION DES ANALYTES POUR LES 40 SOLS (SUSPECT ACETONITRILE + OU SUSPECT Ac+).....	209
FIGURE 68 : FREQUENCE DE DETECTION D'ANALYTES POUR CHAQUE SOL ETUDIE (SUSPECT Ac+) .....	213
FIGURE 69 : FREQUENCE DE DETECTION DES ANALYTES DANS LES SOLS SELON LEUR DEPARTEMENT D'ORIGINE (SUSPECT Ac+).....	214

<b>FIGURE 70 : FREQUENCE DE DETECTION DES ANALYTES DANS LES SOLS SELON LEUR USAGE AGRICOLE (SUSPECT AC+)</b>	<b>214</b>
<b>FIGURE 71 : FREQUENCE DE DETECTION DE 3 FAMILLES DE PPP SELON L'OCCUPATION DES SOLS (SUSPECT AC+) ...</b>	<b>215</b>
<b>FIGURE 72 : FREQUENCE DE DETECTION DES FAMILLES D'ANALYTES DANS LES SOLS SELON LEUR USAGE AGRICOLE (SUSPECT AC+)</b>	<b>216</b>
<b>FIGURE 73 : FREQUENCE DE DETECTION DES CLASSES DE BIOCIDES DANS LES SOLS SELON LEUR USAGE AGRICOLE (SUSPECT AC+)</b>	<b>217</b>
<b>FIGURE 74 : FREQUENCE DE DETECTION DES CLASSES DE MEDICAMENTS DANS LES SOLS SELON LEUR USAGE AGRICOLE (SUSPECT AC+)</b>	<b>217</b>
<b>FIGURE 75 : FREQUENCE DE DETECTION DES CLASSES D'HORMONES DANS LES SOLS SELON LEUR USAGE AGRICOLE (SUSPECT AC+)</b>	<b>218</b>
<b>FIGURE 76 : FREQUENCE DE DETECTION DES PRODUITS INTERDITS ET METABOLITES DANS LES SOLS SELON LEUR USAGE AGRICOLE (SUSPECT AC+)</b>	<b>219</b>
<b>FIGURE 77 : TENEUR DES ANALYTES PRESENTS DANS TOUS LES EXTRAITS DE SOLS SELON LEUR USAGE AGRICOLE (SUSPECT AC+)</b>	<b>220</b>
<b>FIGURE 78 : FREQUENCE DE DETECTION D'ANALYTES DANS LES SOLS SELON LEUR USAGE AGRICOLE (SUSPECT AC-)</b>	<b>221</b>
<b>FIGURE 79 : NOMBRE D'ANALYTES DETECTES POUR CHAQUE SOL ETUDIE (SUSPECT EAU POSITIF OU SUSPECT H2O+)</b>	<b>224</b>
<b>FIGURE 80 : FREQUENCE DE DETECTION D'ANALYTES DANS LES 40 SOLS ETUDIES (SUSPECT H2O+)</b>	<b>224</b>
<b>FIGURE 81 : NOMBRE D'ANALYTES DETECTES POUR CHAQUE SOL ETUDIE (SUSPECT EAU NEGATIF OU SUSPECT H2O-)</b>	<b>233</b>
<b>FIGURE 82 : TABLEAU METABOSCAPE DE L'ANALYSE NON CIBLEE</b>	<b>239</b>
<b>FIGURE 83 : TABLE "SAMPLE TREE" DES GROUPES D'ECHANTILLONS DANS METABOSCAPE</b>	<b>240</b>
<b>FIGURE 84 : REPARTITION DES ECHANTILLONS PAR ANALYSE A COMPOSANTES MULTIPLES (ACP)</b>	<b>241</b>
<b>FIGURE 85 : REPARTITION DES COMPOSES ANNOTES PAR L'ACP</b>	<b>242</b>
<b>FIGURE 86 : TABLE DES "FEATURES" OU ANNOTATIONS DE L'ANALYSE NON CIBLEE</b>	<b>243</b>
<b>FIGURE 87 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DES "BOX PLOTS" DU DIURON</b>	<b>244</b>
<b>FIGURE 88 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DES "BOX PLOTS" DE L'EPOXICONAZOLE</b>	<b>245</b>
<b>FIGURE 89 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DES "BOX PLOTS" DE L'ADENINE</b>	<b>246</b>
<b>FIGURE 90 : FINGERPRINT OU EMPREINTE DES IONS DU SOL REFERENCE "796"</b>	<b>247</b>

## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : TENEURS DE 25 HERBICIDES DANS DES SOLS FRANÇAIS [VILLANEAU ET AL., 2011] .....	52
TABLEAU 2 : TENEURS DE 12 INSECTICIDES ORGANOCHLORES DANS DES SOLS FRANÇAIS [VILLANEAU ET AL., 2011].....	53
TABLEAU 3 : FREQUENCE ET TENEUR DE 31 PPP DANS DES SOLS FRANÇAIS [PELOSI ET AL., 2021].....	54
TABLEAU 4 : FREQUENCE ET TENEURS DANS LES SOLS FRANÇAIS [SILVA ET AL., 2018] .....	55
TABLEAU 5 : FREQUENCE ET TENEURS DE GLYPHOSATE ET AMPA DANS DES SOLS AGRICOLES EUROPEENS ET SELON LE TYPE DE CULTURES [SILVA ET AL., 2018] .....	56
TABLEAU 6 : FREQUENCE ET TENEURS DE RESIDUS DE PPP DANS DES SOLS AGRICOLES EUROPEENS [SILVA ET AL., 2019].....	57
TABLEAU 7 : FREQUENCE ET TENEURS DE PPP DANS DES SOLS AGRICOLES DE LA REPUBLIQUE TCHEQUE [SCHERR ET AL., 2017].....	58
TABLEAU 8 : FREQUENCE ET TENEURS DE PPP DANS DES SOLS AGRICOLES DE LA REPUBLIQUE TCHEQUE [HVEZDOVA ET AL., 2018].....	58
TABLEAU 9 : FREQUENCE ET TENEURS DE PPP DANS DES SOLS AGRICOLES DE LA SUISSE [CHIAIA-HERNANDEZ ET AL., 2017] .....	59
TABLEAU 10 : TENEURS DE PPP DANS DES SOLS AGRICOLES DE LA SUISSE [CHIAIA-HERNANDEZ ET AL., 2020] .....	60
TABLEAU 11 : FREQUENCE ET TENEURS DE PPP DANS DES SOLS AGRICOLES DE LA SUISSE [RIEDO ET AL., 2021].....	61
TABLEAU 12 : FREQUENCE ET TENEURS EN PPP DANS DES SOLS AGRICOLES D'ESPAGNE [PADILLA-SANCHEZ ET AL., 2015].....	63
TABLEAU 13 : FREQUENCE ET TENEURS EN PPP DANS DES SOLS DE VIGNES D'ESPAGNE [MANJARRES-LOPEZ ET AL., 2021].....	64
TABLEAU 14 : FREQUENCE ET TENEURS EN PPP DANS DES SOLS AGRICOLES DE POLOGNE [UKALSKA-JARUGA ET AL., 2020].....	64
TABLEAU 15 : FREQUENCE ET TENEURS EN PPP DANS DES SOLS AGRICOLES DE TURQUIE [SEFILOGLU ET AL., 2021].....	65
TABLEAU 16 : FREQUENCE ET TENEURS EN PPP DANS DES SOLS TRAITES ET NON TRAITES EN ARGENTINE [BERNASCONI ET AL., 2021] .....	66
TABLEAU 17 : FREQUENCE ET TENEURS EN PPP DES 147 SOLS TRAITES ET NON TRAITES AU NEPAL [BHANDARI ET AL., 2020].....	67
TABLEAU 18 : FREQUENCE ET TENEURS EN PPP DE 42 SOLS AGRICOLES EN CHINE [WANG ET AL., 2020] .....	68
TABLEAU 19 : FREQUENCE ET TENEURS EN POLLUANTS ORGANIQUES DANS DES SOLS AGRICOLES D'ESPAGNE [PADILLA-SANCHEZ ET AL., 2015] .....	74
TABLEAU 20 : NATURE DES PPP CIBLES DANS L'AIR [LIG'AIR, 2020] .....	80
TABLEAU 21 : NOMBRE DE DETECTIONS ET CUMUL DE CONCENTRATION EN NG/M <sup>3</sup> DES PPP RETROUVES DANS L'AIR DANS LES 3 SITES ETUDIES [LIG'AIR, 2020] .....	81
TABLEAU 22 : PRODUITS PHARMACEUTIQUES DETECTES ET NON DETECTES SUR LES DIFFERENTS CONTINENTS .....	83
TABLEAU 23 : CLASSIFICATIONS HRAC, FRAC ET IRAC DE PPP.....	84
TABLEAU 24 : EFFETS DE PPP SUR LA SANTE HUMAINE .....	85
TABLEAU 25 : RECAPITULATIF DES TECHNIQUES D'ANALYSE.....	97
TABLEAU 26 : PUBLICATIONS SUR L'ANALYSE NON CIBLEE .....	104
TABLEAU 27 : GRANDEURS PHYSICO-CHIMIQUES DES TRIAZINES [INERIS, 2007 ; ECHA, 2021 ; CHEBI, 2021] .....	108
TABLEAU 28 : GRANDEURS PHYSICO-CHIMIQUES DES PHENYLUREES [INERIS, 2007 ; ECHA, 2021 ; CHEBI, 2021].....	110
TABLEAU 29 : GRANDEURS PHYSICO-CHIMIQUES DES PPP EMERGENTS [INERIS, 2007 ; ECHA, 2021 ; CHEBI, 2021].....	112
TABLEAU 30 : GRANDEURS PHYSICO-CHIMIQUES DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES [CHEMIDPLUS, 2021].....	117
TABLEAU 31 : GRANDEURS PHYSICO-CHIMIQUES DES HORMONES OESTROGENIQUES [CHEMIDPLUS, 2021].....	119

<b>TABLEAU 32 : SOLUTIONS ETALONS INDIVIDUELLES DE PPP .....</b>	<b>139</b>
<b>TABLEAU 33: SOLUTIONS MERES D'ETALONS NATIFS .....</b>	<b>140</b>
<b>TABLEAU 34 : SOLUTIONS MERES D'ETALONS INTERNES.....</b>	<b>140</b>
<b>TABLEAU 35 : BASES DE DONNEES D'IDENTIFICATION DE CONTAMINANTS ORGANIQUES .....</b>	<b>144</b>
<b>TABLEAU 36 : BASE DE DONNEES PESTSCREENER (MODE POSITIF) .....</b>	<b>145</b>
<b>TABLEAU 37 : BASE DE DONNEES TOXSCREENER (MODE POSITIF) .....</b>	<b>146</b>
<b>TABLEAU 38 : BASE DE DONNEES VETDRUGSCREENER (MODE POSITIF) .....</b>	<b>147</b>
<b>TABLEAU 39 : BASE DE DONNEES TARGETSCREENER (MODE POSITIF).....</b>	<b>147</b>
<b>TABLEAU 40 : BASE DE DONNEES PESTSCREENER (MODE NEGATIF) .....</b>	<b>149</b>
<b>TABLEAU 41 : BASE DE DONNEES VETDRUGSCREENER (MODE NEGATIF) .....</b>	<b>149</b>
<b>TABLEAU 42 : ETALONNAGE EXTERNE DES TRIAZINES (MODE POSITIF) .....</b>	<b>150</b>
<b>TABLEAU 43 : ETALONNAGE EXTERNE DES PHENYLUREES (MODE POSITIF) .....</b>	<b>150</b>
<b>TABLEAU 44 : ETALONNAGE EXTERNE DES PPP EMERGENTS (MODE POSITIF).....</b>	<b>150</b>
<b>TABLEAU 45 : ETALONNAGE EXTERNE DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES (MODE POSITIF).....</b>	<b>151</b>
<b>TABLEAU 46 : ETALONNAGE EXTERNE DES HORMONES (MODE POSITIF).....</b>	<b>152</b>
<b>TABLEAU 47 : ETALONNAGE EXTERNE DES CTO (MODE NEGATIF).....</b>	<b>153</b>
<b>TABLEAU 48 : ASSOCIATION ETALONS NATIFS ET ETALONS INTERNES MARQUES.....</b>	<b>154</b>
<b>TABLEAU 49 : ETALONNAGE INTERNE DES TRIAZINES (MODE POSITIF) .....</b>	<b>154</b>
<b>TABLEAU 50 : ETALONNAGE INTERNE DES PHENYLUREES (MODE POSITIF) .....</b>	<b>155</b>
<b>TABLEAU 51 : ETALONNAGE INTERNE DES PPP EMERGENTS (MODE POSITIF).....</b>	<b>155</b>
<b>TABLEAU 52 : ETALONNAGE INTERNE DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES (MODE POSITIF).....</b>	<b>156</b>
<b>TABLEAU 53 : ETALONNAGE INTERNE DES HORMONES (MODE POSITIF).....</b>	<b>157</b>
<b>TABLEAU 54 : ETALONNAGE EXTERNE ET INTERNE DES TRIAZINES (MODE POSITIF).....</b>	<b>158</b>
<b>TABLEAU 55 : ETALONNAGE EXTERNE ET INTERNE DES PHENYLUREES (MODE POSITIF).....</b>	<b>158</b>
<b>TABLEAU 56 : ETALONNAGE EXTERNE ET INTERNE DES PPP EMERGENTS (MODE POSITIF) .....</b>	<b>158</b>
<b>TABLEAU 57 : ETALONNAGE EXTERNE ET INTERNE DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES (MODE POSITIF) ....</b>	<b>159</b>
<b>TABLEAU 58 : ETALONNAGE EXTERNE ET INTERNE DES HORMONES (MODE POSITIF) .....</b>	<b>159</b>
<b>TABLEAU 59 : CARACTERISTIQUES DES SOLS AGRICOLES DE L'ETUDE.....</b>	<b>161</b>
<b>TABLEAU 60 : PLAN D'EXPERIENCES POUR L'OPTIMISATION DES PARAMETRES D'EXTRACTION PLE.....</b>	<b>164</b>
<b>TABLEAU 61 : PLAN D'EXPERIENCES POUR L'ETUDE DE L'EXTRACTION PLE .....</b>	<b>166</b>
<b>TABLEAU 62 : EFFETS ET INTERACTIONS DES PARAMETRES POUR L'EXTRACTION PLE A L'ACETONE – TRIAZINES .....</b>	<b>167</b>
<b>TABLEAU 63 : EFFETS ET INTERACTIONS DES PARAMETRES POUR L'EXTRACTION PLE A L'ACETONE – PHENYLUREES .....</b>	<b>167</b>
<b>TABLEAU 64 : EFFETS ET INTERACTIONS DES PARAMETRES POUR L'EXTRACTION PLE A L'ACETONE – PESTICIDES EMERGENTS.....</b>	<b>167</b>
<b>TABLEAU 65 : ETUDE DE L'ETALONNAGE INTERNE DE LA SIMAZINE EN PARTIE HAUTE DE LA REPONSE.....</b>	<b>181</b>
<b>TABLEAU 66 : ETUDE DE L'ETALONNAGE INTERNE DE LA SIMAZINE EN PARTIE BASSE DE LA REPONSE.....</b>	<b>182</b>
<b>TABLEAU 67 : VALIDATION STATISTIQUE DE L'EXACTITUDE DE LA METHODE D'ANALYSE CIBLEE (ATRAZINE) .....</b>	<b>190</b>
<b>TABLEAU 68 : VERIFICATION DE LA JUSTESSE DE LA METHODE (ATRAZINE).....</b>	<b>191</b>
<b>TABLEAU 69 : PERFORMANCES D'ANALYSE NON CIBLEE « SUSPECT » EN MODE POSITIF DE L'ETALON LE PLUS CONCENTRE .....</b>	<b>201</b>
<b>TABLEAU 70 : PERFORMANCES D'ANALYSE NON CIBLEE « SUSPECT » EN MODE POSITIF POUR LA GAMME D'ETALONNAGE .....</b>	<b>204</b>
<b>TABLEAU 71 : PERFORMANCES D'ANALYSE NON CIBLEE « SUSPECT » EN MODE NEGATIF POUR L'ETALON LE PLUS CONCENTRE.....</b>	<b>206</b>
<b>TABLEAU 72 : PERFORMANCES D'ANALYSE NON CIBLEE « SUSPECT » EN MODE NEGATIF POUR LA GAMME D'ETALONNAGE.....</b>	<b>207</b>
<b>TABLEAU 73 : NATURE ET ORIGINE DES CTO DETECTES UNIQUEMENT DANS L'EXTRAIT « ACETONITRILE » ET EN MODE NEGATIF .....</b>	<b>221</b>
<b>TABLEAU 74 : NATURE, ORIGINE ET FREQUENCE DE DETECTION DES CTO DETECTES UNIQUEMENT DANS L'EXTRAIT H<sub>2</sub>O+.....</b>	<b>229</b>

<b>TABLEAU 75 : NATURE ET FREQUENCE DE DETECTION DES CTO DETECTES DANS L'EXTRAIT AQUEUX ET EN MODE NEGATIF .....</b>	<b>234</b>
<b>TABLEAU 76 : COMPARAISON DES AMPLITUDES DES PICS DE CTO DETECTES DANS LES EXTRAITS CH<sub>3</sub>CN+ ET H<sub>2</sub>O+ .....</b>	<b>238</b>
<b>TABLEAU 77 : TENEUR EN CTO DANS LES SOLS ETUDIES .....</b>	<b>250</b>
<b>TABLEAU 78 : TENEUR EN FAMILLE DE CTO DANS LES SOLS ETUDIES .....</b>	<b>252</b>

## LISTE DES ANNEXES

---

ANNEXE 1 : RESULTATS D'EXTRACTION PLE POUR LES TRIAZINES (ACETONE, 60°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	289
ANNEXE 2 : GRAPHE DES RESULTATS PLE POUR LES TRIAZINES (ACETONE, 60°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	289
ANNEXE 3 : RESULTATS D'EXTRACTION PLE POUR LES PHENYLUREES (ACETONE, 60°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	290
ANNEXE 4 : GRAPHE DES RESULTATS PLE POUR LES PHENYLUREES (ACETONE, 60°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	290
ANNEXE 5 : RESULTATS D'EXTRACTION PLE POUR LES PPP EMERGENTS (ACETONE, 60°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	291
ANNEXE 6 : GRAPHE DES RESULTATS PLE POUR LES PPP EMERGENTS (ACETONE, 60°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	291
ANNEXE 7 : RESULTATS D'EXTRACTION PLE POUR LES TRIAZINES (ACETONE, 150°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	292
ANNEXE 8 : GRAPHE DES RESULTATS PLE POUR LES TRIAZINES (ACETONE, 150°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	292
ANNEXE 9 : RESULTATS D'EXTRACTION PLE POUR LES PHENYLUREES (ACETONE, 150°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	293
ANNEXE 10 : GRAPHE DES RESULTATS PLE POUR LES PHENYLUREES (ACETONE, 150°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	293
ANNEXE 11 : RESULTATS D'EXTRACTION PLE POUR LES PPP EMERGENTS (ACETONE, 150°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	294
ANNEXE 12 : GRAPHE DES RESULTATS PLE POUR LES PPP EMERGENTS (ACETONE, 150°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	294
ANNEXE 13 : RESULTATS D'EXTRACTION PLE POUR LES TRIAZINES (METHANOL, 60°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	295
ANNEXE 14 : GRAPHE DES RESULTATS PLE POUR LES TRIAZINES (METHANOL, 60°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	295
ANNEXE 15 : RESULTATS D'EXTRACTION PLE POUR LES PHENYLUREES (METHANOL, 60°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	296
ANNEXE 16 : GRAPHE DES RESULTATS PLE POUR LES PHENYLUREES (METHANOL, 60°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	296
ANNEXE 17 : RESULTATS D'EXTRACTION PLE POUR LES PPP EMERGENTS (METHANOL, 60°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	297
ANNEXE 18 : GRAPHE DES RESULTATS PLE POUR LES PPP EMERGENTS (METHANOL, 60°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	297
ANNEXE 19 : RESULTATS D'EXTRACTION PLE POUR LES TRIAZINES (METHANOL, 150°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	298
ANNEXE 20 : GRAPHE DES RESULTATS PLE POUR LES TRIAZINES (METHANOL, 150°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	298
ANNEXE 21 : RESULTATS D'EXTRACTION PLE POUR LES PHENYLUREES (METHANOL, 150°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	299
ANNEXE 22 : GRAPHE DES RESULTATS PLE POUR LES PHENYLUREES (METHANOL, 150°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	299
ANNEXE 23 : RESULTATS D'EXTRACTION PLE POUR LES PPP EMERGENTS (METHANOL, 150°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES)	300

<b>ANNEXE 24 : GRAPHE DES RESULTATS PLE POUR LES PPP EMERGENTS (METHANOL, 150°C, 100 ET 150 BARS, 2 ET 3 CYCLES).....</b>	<b>300</b>
<b>ANNEXE 25 : CARACTERISTIQUES DES SOLS DE LA REGION CENTRE – VAL DE LOIRE.....</b>	<b>301</b>
<b>ANNEXE 26 : SYSTEME DE ROTATIONS POUR DES SOLS DE LA REGION CENTRE – VAL DE LOIRE .....</b>	<b>302</b>
<b>ANNEXE 27 : TRAITEMENTS PHYTOSANITAIRES POUR DES SOLS DE LA REGION CENTRE – VAL DE LOIRE .....</b>	<b>303</b>
<b>ANNEXE 28 : COURBE D'ETALONNAGE INTERNE DE LA SIMAZINE – BAS DE GAMME (EN µG/L) .....</b>	<b>304</b>
<b>ANNEXE 29 : COURBE D'ETALONNAGE INTERNE DE LA SIMAZINE - HAUT DE GAMME (EN µG/L) .....</b>	<b>304</b>
<b>ANNEXE 30 : COMPARAISON DES RENDEMENTS POUR LES TRIAZINES – EXTRACTION PLE (80°C, 150 BARS, 2 CYCLES) .....</b>	<b>305</b>
<b>ANNEXE 31 : COMPARAISON DES RENDEMENTS POUR LES PHENYLUREES – EXTRACTION PLE (80°C, 150 BARS, 2 CYCLES).....</b>	<b>305</b>
<b>ANNEXE 32 : COMPARAISON DES RENDEMENTS POUR LES PPP EMERGENTS – EXTRACTION PLE (80°C, 150 BARS, 2 CYCLES).....</b>	<b>305</b>
<b>ANNEXE 33 : RENDEMENTS POUR LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES - EXTRACTION PLE (METHANOL, 150 BARS, 2 CYCLES).....</b>	<b>306</b>
<b>ANNEXE 34 : RENDEMENTS POUR LES HORMONES – EXTRACTION PLE (METHANOL, 150 BARS, 2 CYCLES) .....</b>	<b>306</b>
<b>ANNEXE 35 : RENDEMENTS POUR LES ETALONS INTERNES – EXTRACTION PLE (METHANOL, 150 BARS, 2 CYCLES).....</b>	<b>307</b>
<b>ANNEXE 36 : COMPARAISON DES RENDEMENTS POUR LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES – EXTRACTION PLE (80°C, 150 BARS, 2 CYCLES) .....</b>	<b>307</b>
<b>ANNEXE 37 : COMPARAISON DES RENDEMENTS POUR LES HORMONES – EXTRACTION PLE (80°C, 150 BARS, 2 CYCLES).....</b>	<b>308</b>
<b>ANNEXE 38 : COMPARAISON DES RENDEMENTS POUR LES EI – EXTRACTION PLE (80°C, 150 BARS, 2 CYCLES).....</b>	<b>308</b>
<b>ANNEXE 39 : RENDEMENTS POUR LES TRIAZINES – ETUDE DE FIDELITE INTERMEDIAIRE – 40 µG/KG .....</b>	<b>308</b>
<b>ANNEXE 40 : RENDEMENTS POUR LES TRIAZINES – ETUDE DE FIDELITE INTERMEDIAIRE – 10 µG/KG .....</b>	<b>309</b>
<b>ANNEXE 41 : RENDEMENTS POUR LES TRIAZINES – ETUDE DE FIDELITE INTERMEDIAIRE – 1 µG/KG .....</b>	<b>309</b>
<b>ANNEXE 42 : RENDEMENTS POUR LES PHENYLUREES - ETUDE DE FIDELITE INTERMEDIAIRE – 40 µG/KG .....</b>	<b>310</b>
<b>ANNEXE 43 : RENDEMENTS POUR LES PHENYLUREES – ETUDE DE FIDELITE INTERMEDIAIRE – 10 µG/KG .....</b>	<b>310</b>
<b>ANNEXE 44 : RENDEMENTS POUR LES PHENYLUREES – ETUDE DE FIDELITE INTERMEDIAIRE – 1 µG/KG .....</b>	<b>310</b>
<b>ANNEXE 45 : RENDEMENTS DES PPP EMERGENTS – ETUDE DE FIDELITE INTERMEDIAIRE – 40 µG/KG .....</b>	<b>311</b>
<b>ANNEXE 46 : RENDEMENTS DES PPP EMERGENTS – ETUDE DE FIDELITE INTERMEDIAIRE – 10 µG/KG .....</b>	<b>311</b>
<b>ANNEXE 47 : RENDEMENTS POUR LES PPP EMERGENTS – ETUDE DE FIDELITE INTERMEDIAIRE – 1 µG/KG .....</b>	<b>311</b>
<b>ANNEXE 48 : RENDEMENTS POUR LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES – ETUDE DE FIDELITE INTERMEDIAIRE – 40 µG/KG .....</b>	<b>312</b>
<b>ANNEXE 49 : RENDEMENTS POUR LES HORMONES – ETUDE DE FIDELITE INTERMEDIAIRE – 40 µG/KG .....</b>	<b>312</b>
<b>ANNEXE 50 : RENDEMENT DES CTO POUR LES SOLS D'HUMIDITE A 20 % .....</b>	<b>313</b>
<b>ANNEXE 51 : COMPARAISON EXTRACTION PLE ACETONITRILE/EAU ULTRAPURE .....</b>	<b>314</b>
<b>ANNEXE 52 : AMPLITUDE DES ANALYTES DE SCORE GLOBAL 4+ DANS LES SOLS .....</b>	<b>314</b>
<b>ANNEXE 53 : COMPOSES ORGANIQUES DETECTES DANS LES SOLS FRANÇAIS.....</b>	<b>317</b>
<b>ANNEXE 54 : ACTIVITE DES COMPOSES ORGANIQUES DETECTES EN ANALYSE NON CIBLEE « SUSPECT » DANS LES SOLS FRANÇAIS .....</b>	<b>340</b>
<b>ANNEXE 55 : ANALYSE QUALITATIVE DES DONNEES « ACETONITRILE » EN MODE POSITIF.....</b>	<b>362</b>



## GLOSSAIRE

---

3-CPA : acide 2-(3-chlorophénoxy) propionique

4-CPA : acide (4-chlorophénoxy) acétique

ABA : agriculture basée sur l'agroécologie

ABS : alkylbenzènes sulfonates

Ac : acétonitrile

ADN : acide désoxyribonucléique

ADP : adénosine diphosphate

AFFSA : agence française de sécurité des aliments (ex Anses)

Afnor : agence française de normalisation

AINS : anti-inflammatoires non stéroïdiens

AMPA : acide aminométhylphosphonique

AMPc : adénosine monophosphate cyclique

Anses : agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail.

APCI : atmospheric pressure chemical ionization (ionisation chimique à pression atmosphérique)

APPI : atmospheric pressure photionization (photo-ionisation à pression atmosphérique)

AQ : score de qualité de l'annotation

ARN : acide ribonucléique

ASE : accelerated solvent extraction

ATP : adénosine triphosphate

ATSDR : agency for toxic substances and disease registry (Atlanta, Georgia, USA)

bbCID : broadband collision-induced dissociation

BCF : bio concentration factor (facteur de bio-concentration)

BCR : bureau communautaire de référence

BDE : bromodiphényléther

BPA : bisphénol A

BT : biotransformer (métabolite issu du métabolisme humain)

CAS : chemical abstracts service

CBA : agriculture basée sur l'utilisation de produits chimiques

Ce : dispersion par solubilisation dans l'eau

CEC : capacité d'échange cationique

Cg : dispersion par volatilisation

ChEBI : chemical entities of biological interest

ChemIDplus : recherche de produits chimiques (bibliothèque nationale de médecine, USA)

CICES : Common International Classification of Ecosystem Services

CMR : cancérigène, mutagène, toxique pour la reproduction

Coef. Det. : coefficient de détermination

Cofrac : comité français d'accréditation

COT : carbone organique total

Cs : dispersion par dégradation ou stabilisation

CTO : composé trace organique

CV : coefficient de variation

DCA : 3,4-dichloroaniline

DCE : directive-cadre sur l'eau de l'Union Européenne

DCPMU : 1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée

DCPU : 1,3,4-dichlorophényl-urée

DDD : dichlorodiphényldichloroéthane

DDE : dichlorodiphényldichloroéthylène

DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane

DEA : atrazine déséthyl

DEDIA : atrazine déséthyl déisopropyl

DEET : N, N-diéthyl-m-toluamide ou N, N-diéthyl-3-méthylbenzamide

DEHP : bis(2-éthylhexyle) phtalate ou phtalate de di-2-éthylhexyle

DEP : diéthyle phtalate

DIA : atrazine déisopropyl

DiBP : di-isobutyl phtalate

DnBP : di-n-butyl phtalate

DRAAF : direction régionale de l'alimentation, de l'agriculture et de la forêt

d-SPE : dispersive-Solid Phase Extraction (extraction dispersive sur phase solide)

DT50 : dose létale administrée en une seule fois et causant la mort de la moitié d'une population d'essais

DUSA : dose unité de substance active

E1 : estrone

E3 : estriol

$\alpha$ E2 : 17 $\alpha$ -estradiol

$\beta$ E2 : 17 $\beta$ -estradiol

ECHA : European chemicals agency (agence européenne des produits chimiques)

EDTA : acide éthylènediaminetétraacétique

EE2 : 17 $\alpha$ -éthynylestradiol

EFSA : European food safety authority (autorité européenne de sécurité des aliments)

EI : étalon interne

EMA : écart maximal admissible

EPRW : European Pesticide Residues Workshop (atelier européen sur les résidus pesticides)

ESI : ElectroSpray Ionization (ionisation par électrospray)

EURL : European Reference Laboratories (laboratoires de référence de l'Union européenne)

Exp. Diag. Ions : ions de diagnostic attendus

FA : fulvic acid (acide fulvique)

FAO : Food and Agriculture Organisation (organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture)

Found Diag. Ions : ions de diagnostic détectés

FRAC : Fongicide Resistance Action Committee

Freq : fréquence

FWHM : full width at half maximum (largeur à mi-hauteur du maximum du pic)

GC : Gas Chromatography (chromatographie en phase gazeuse)

GCB : graphitized carbon black (noir de charbon graphite)

GCxGC : bidimensional Gas Chromatography

Gis Sol : Groupement d'intérêt scientifique sur les sols

GUS : Groundwater Ubiquity Score (indice sur le potentiel de lessivage de chaque matière active à partir de ses propriétés physicochimiques)

HA : humic acid (acide humique)

HAP : hydrocarbure aromatique polycyclique

HAPH : hydrocarbure aromatique polycyclique halogéné

HCH : hexachlorocyclohexane

HDL : high density lipo- proteins

HILIC : hydrophilic interaction liquid chromatography (chromatographie liquide à interaction hydrophile)

HLB : Hydrophilic - Lipophilic Balance (équilibre hydrophile – lipophile)

HRAC : Herbicide Resistance Action Committee

HRMS : High Resolution Mass Spectrometer

Ineris : Institut national de l'environnement industriel et des risques

Inserm : Institut national de la santé et de la recherche médicale

Inrae : Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement

IPA : Isopropyl aniline

IPPMU : 1-(4-isopropyl phényl)-3-méthyl urée

IPPU : 1-(4- isopropyl phényl) urée

IRAC : Insecticide Resistance Action Committee

ISO : International Standard Organization (organisation de normation internationale)

Koc : coefficient de partage carbone organique/eau

Kow : coefficient de partage octanol/eau

LAS : linear alkylbenzene sulfonate (sulfonate alkylbenzène linéaire)

LC : liquid chromatography (chromatographie en phase liquide)

LOQ : Limit of quantification (limite de quantification)

LPL : lipoprotéine lipase

LUCAS : Land Use/Cover Area Frame (réseau européen de sites de sols)

M : masse moléculaire

Max : maximum ou maximal

Med : médiane

Min : minimum ou minimal

Moy : moyenne

MS : mass spectrometer (spectromètre de masse)

MS/MS : mass/mass spectrometer

m/z : rapport masse sur charge

NACHR : récepteur acétylcholine nicotinique

NABO : Nationale Bodenbeobachtung (Observatoire national des sols)

NA : non applicable

ND : non déterminé

NF : norme française

NIST : National Institute of Standards and Technology

NODU : nombre de doses unité

NP : nonyl-phénol

NTS : non-target screening (criblage non ciblé)

OCDE : Organisation de coopération et de développement économiques

PAH : polyaromatic hydrocarbon (hydrocarbure polyaromatique)

PbbChem : banque de données de molécules chimiques (Etats-unis d'Amérique)

PBDE : polybromodiphényléther

ACP : principal component analysis (analyse en composantes principales)

PCB : polychlorobiphényl

PCB-DL : polychlorobiphényl – dioxine like

PCDD : polychlorodibenzo-p-dioxine

PCDF : polychlorodibenzofurane

PLE : pressurized-liquid extraction (extraction par liquide sous pression)

PPDB : Pesticide Properties DataBase (base de données sur les propriétés des pesticides)

PPP : produit phytopharmaceutique

ps : poids sec

PSA : Primary secondary amine (amine secondaire-primaire)

PSE : pressurized-solvent extraction (extraction par solvant sous pression)

PSDR : Programme de recherche pour et sur le développement régional

PTFE : polytétrafluoroéthylène

PVC : polyvinyl chloride (polychlorure de vinyle)

Pvp : pression de vapeur

QA/QC : quality assurance / quality control (assurance qualité/contrôle qualité)

QSA : quantité de substances actives

QTOF-MS : quadrupole time-of-flight mass spectrometer

QuEChERS : Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (rapide, facile, abordable, efficace, robuste et sûre)

Rdt : rendement

Réf. : référence

RMN : résonance magnétique nucléaire

RMQS : réseau de la mesure de la qualité des sols

RSDE : action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux

RT : retention time (temps de rétention)

SAU : surface agricole utile

Screening : criblage

Sfi : écart-type de fidélité intermédiaire

S/N : signal/noise (rapport signal sur bruit)

Sr : écart-type de répétabilité

SSD : solid-state drive (disque dur utilisant des éléments de mémoire flash comme éléments de stockage des données)

STEP : station d'épuration des eaux

STH : surface toujours en herbes

Tasq : Target analysis for screening and quantification

TCDD : tétrachlorodibenzo-p-dioxine

TL : target list (liste de composés ciblés)

TP : type de produit

UE : Union Européenne

UIPP : Union des Industries de la Protection des plantes

USDA/ARS-ERRC : United States Department of Agriculture/Agricultural Research Service - Eastern Regional Research Center)

US-EPA : L'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis d'Amérique

UV : ultra-violet

Vidal : site de référence des produits de santé

VLDL : Very Low Density Lipoprotein (lipoprotéine de très basse densité)

ZNA : zone non agricole

## RESUME

---

La pollution de l'environnement par de multiples composés organiques en lien avec les activités humaines est un problème récurrent. Des compartiments environnementaux font l'objet de surveillance continue comme les eaux de surface et d'alimentation humaine et l'air extérieur et intérieur sur certains lieux de travail. En revanche, les sols, et en particulier les sols agricoles, ne sont pas contrôlés au regard de l'utilisation massive de produits phytopharmaceutiques et limités en contrôle pour l'épandage d'amendements organiques susceptibles de contenir d'autres types de polluants organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les polychlorobiphényles. Des travaux de recherche sont réalisés depuis plusieurs années pour évaluer le devenir de différentes familles de polluants organiques dans les sols agricoles en développant des méthodes d'analyse de plus en plus performantes et sensibles grâce à l'essor des couplages de chromatographie en phase gazeuse et liquide avec des spectromètres de masse à basse résolution quadripolaire (GC-MS/MS, LC-MS/MS). Du fait de la diversité des composés, de nombreuses méthodes sont utilisées se limitant à une sélection de quelques dizaines de molécules. Aussi, l'éventuelle mise en place de suivi de polluants organiques dans les matrices environnementales nécessite de faire des choix et ne permet pas d'avoir une vision très large des polluants organiques présents.

L'objectif des travaux de cette thèse est de proposer une stratégie méthodologique afin d'approcher la composition en polluants organiques des sols par un criblage ciblé et non ciblé. Cela nécessite le développement de méthodes d'analyse à l'aide d'un couplage de chromatographie gazeuse ou liquide avec un spectromètre à haute résolution. Cette approche est déjà mise en avant depuis quelques années pour le suivi de la qualité des eaux de l'environnement au moins en Europe. Le développement méthodologique réalisé dans cette thèse en analyse non ciblée pour la recherche d'inconnus connus (mode « suspect ») et d'inconnus inconnus (non-target screening) peut contribuer à la réflexion sur les modalités du suivi de la qualité des sols du territoire français. Les traitements chimiométriques des données d'analyse non ciblée peuvent mettre en évidence des marqueurs environnementaux. L'analyse non ciblée peut permettre d'orienter l'analyse ciblée vers une sélection de composés organiques d'intérêt, produits natifs ou métabolites, selon leur fréquence de détection, leur amplitude, leur toxicité ou leurs propriétés physico-chimiques.

Le rapport de thèse comporte le développement de méthodes d'analyse ciblée dans les sols sur une sélection de composés organiques dont des produits phytopharmaceutiques, des

médicaments humains et vétérinaires, et des hormones à l'aide d'une extraction par solvant chauffé et sous pression (PLE) suivi d'une analyse en chromatographie liquide couplée à une source d'ionisation électrospray et un spectromètre de masse quadripolaire à haute résolution et à temps de vol (LC-ESI-QTOF-MS). La méthode d'analyse ciblée comportant une extraction à l'acétonitrile, une injection en ionisation positive et un dosage en LC-QTOF-MS a été validée selon la norme NF XP X31-131 pour les produits phytopharmaceutiques dans les sols agricoles. Une sélection de 40 sols français de la région Centre-Val de Loire a été analysée à l'aide des deux méthodes d'extraction, l'une à l'acétonitrile et l'autre à l'eau ultrapure. Chaque extrait a été injecté de manière séquentielle en ionisation positive puis négative selon deux paramétrages en masse du LC-QTOF-MS, l'un Full scan MS et bbCID MS et l'autre Full scan MS et auto MS/MS, ces derniers respectivement adaptés aux modes « suspect » et NTS. Le jeu de données final est alors très conséquent avec 8 données différentes pour chaque échantillon de sol dont 4 exploitables en mode « suspect » et 4 autres en mode NTS. L'analyse non ciblée en mode « suspect » a permis de détecter et d'identifier 825 composés organiques à l'aide de la base de données TargetScreener adossée à l'outil LC-QTOF-MS Bruker Impact II. Un classement de ces composés selon la valeur de critères de qualité d'identification a pu être établi et a permis une priorisation d'étude de quelques dizaines de composés d'intérêt. L'analyse non ciblée en mode NTS a été réalisée et exploitée au terme de la thèse pour les extraits « acétonitrile » ionisés en positif et en négatif en utilisant le logiciel chimiométrique Metaboscape et en interrogeant de multiples bases de données indépendantes de l'outil d'analyse. L'identification a pu être confirmée ou renforcée en mode NTS pour des composés organiques déjà identifiés en mode « suspect ». La répartition des 40 sols a été faite en créant des groupes d'échantillons homogènes en usage agricole ce qui a permis de mettre en évidence la présence de produits phytopharmaceutiques exclusivement dans un groupe constituant ainsi un marqueur de groupe d'échantillons. Les travaux de la thèse ouvrent sur de nombreuses perspectives d'exploitation des données d'analyse non ciblée obtenues pour les 40 sols, d'études sur la qualité des sols français et de pharmacovigilance des sols représentatifs du territoire national.



## Summary

The environmental pollution by multiple organic compounds due to human activities is a recurring problem. Environmental compartments are subject to continuous monitoring such as surface and human supply waters and outdoor and indoor air of some working environments. Soils, and in particular agricultural soils, are not controlled for the massive use of pesticides and for the spreading of organic amendments, excepted for PAHs and PCBs. Research work has been carried out for several years to assess the fate of organic pollutants in agricultural soils by developing more efficient and sensitive analysis due to the development of quadrupole mass spectrometry coupled with gas and liquid chromatography. Due to the diversity of compounds, many methods are used but limited to a selection of a few dozen molecules. Also, the possible implementation of organic pollutants monitoring in environmental matrices requires choices and does not allow to have a very broad knowledge about all the organic pollutants.

The objective of this thesis work is to propose a methodological strategy in order to approach the organic composition of soils by targeted and non-targeted screening. This requires the development of analytical methods using a gas or liquid chromatography coupled with a high resolution spectrometer. This approach has already been put forward for several years for monitoring the quality of environmental waters, at least in Europe. The methodological development, carried out in this thesis in non-target analysis for the search of known unknowns (suspect mode) and unknown unknowns (non-target screening), can contribute to the reflection of monitoring the quality of soils in France. Chemometric treatments of non-targeted data can highlight environmental markers. Non-target analysis can make it possible to direct the targeted analysis towards a selection of organic compounds of interest, native products or metabolites, according to their detection frequency, amplitude, toxicity or physico-chemical properties.

The work thesis includes the development of targeted analysis methods in soils on a selection of organic compounds including pesticides, human and veterinary drugs and hormones, using heated and pressurized solvent extraction (PLE) followed by liquid chromatography coupled with an electrospray ionization source and a high-resolution time-of-flight quadrupole mass spectrometer (LC-ESI-QTOF-MS). The targeted analysis method comprising an extraction with acetonitrile, a positive ionization injection and a LC-QTOF-MS has been validated according to the NF XP X31-131 standard for pesticides in agricultural soils. A selection of 40 French soils from Centre-Val de Loire region was analyzed using two extraction methods, one with acetonitrile and the other with ultrapure water. Each extract was injected sequentially in

positive and negative ionization according to two mass settings of the LC-QTOF-MS, one Full scan MS and bbCID MS and the other Full scan MS and auto MS/MS, respectively for suspect and NTS modes. The final dataset is then very substantial with 8 different data for each soil sample, 4 of which can be used in suspect mode and 4 others in NTS mode. Non-targeted suspect mode scanning detected and identified 825 organic compounds using the TargetScreener database backed by the LC-QTOF-MS Bruker Impact II tool. A classification of these compounds according to the value of identification quality criteria could be established and allowed a prioritization of the study of a few dozen compounds of interest. The non-targeted analysis in NTS mode was carried out and exploited at the end of the thesis for the acetonitrile extracts ionized by positive and negative modes using the Metaboscape chemometric software and by querying multiple databases independant of the analysis tool. The identification could be confirmed or reinforced in NTS mode for organic compounds already identified in suspect mode.

The distribution of the 40 soils was completed by creating groups of homogeneous samples for agricultural use, which made it possible to highlight the presence of compounds exclusively in one group, thus constituting a sample group marker. The results of this work thesis offer many perspectives for the exploitation of non-targeted analysis data obtained for the studies on the quality of French soils and pharmacovigilance of representative soils of the national territory.

## INTRODUCTION GENERALE

---

A partir du milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, l'industrie a synthétisé à des fins commerciales des milliers de produits chimiques bénéfiques pour le contrôle des ravageurs et des maladies, la production agricole et l'industrie. Ainsi, l'utilisation de produits phytopharmaceutiques (PPP) a permis aux populations de leur assurer une sécurité alimentaire en protégeant les cultures agricoles et en améliorant les rendements des récoltes, de les protéger efficacement contre les maladies telles que le paludisme endémique, éradiqué en Europe du Sud après 1945, et les épidémies de typhus grâce à l'utilisation de l'insecticide DDT. De même, à partir des années 1970, les produits chimiques commercialisés sous l'appellation de pyralènes se sont avérés très utiles dans de nombreuses applications industrielles comme isolants électriques pour les transformateurs et condensateurs électriques, et comme additifs pour les peintures et lubrifiants.

Cependant, l'utilisation massive, continue et sans contrôle de ces produits chimiques a entraîné une contamination organique des différents compartiments de l'environnement. Les polluants organiques, essentiellement issus des activités humaines, se sont accumulés au fil du temps dans les écosystèmes et la chaîne alimentaire jusqu'à l'espèce humaine. La contamination touche les milieux naturels aquatiques via les eaux de ruissellement, les eaux usées et les rejets du transport maritime [Net et al., 2015 ; Tlili et al., 2016] ; atmosphériques au travers des fumées industrielles, des gaz d'échappement automobiles, des pulvérisations de produits phytopharmaceutiques [Levy et al., 2020] ; ou terrestres de par l'épandage d'amendements organiques divers sur les parcelles agricoles, l'utilisation de produits phytopharmaceutiques en agriculture et pour l'entretien des espaces verts et des voies de communication, les friches industrielles et le transport routier [Kenessov et al., 2016]. Les contaminants organiques proviennent principalement de la combustion de combustibles fossiles, de la fabrication industrielle et des activités agricoles. Les sols agricoles sont potentiellement contaminés par les traitements aux produits phytopharmaceutiques pour la protection des cultures et par l'épandage d'amendements organiques (boues d'épuration, biodéchets, déjections animales, eaux usées) pouvant contenir des polluants organiques du type hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), polychlorobiphényles (PCB), polychlorodibenzodioxines et furanes (PCDD/PCDF), produits pharmaceutiques (médicaments, hormones), détergents et produits phytopharmaceutiques [Chen et al., 2013].

En constante interaction avec l'air, l'eau, la roche, la flore et la faune, les sols jouent un rôle essentiel dans l'environnement. Les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques

des sols leur assurent un rôle majeur pour la production agricole et forestière et la fourniture de nombreux services écosystémiques. Les différentes pressions anthropiques influent sur l'état des sols, leurs fonctions et échanges avec d'autres milieux. Ainsi, les activités agricoles, industrielles et touristiques, la croissance démographique et les changements climatiques entraînent l'observation d'une dégradation très rapide des sols et d'une modification de son fonctionnement par rapport aux plantes, à l'atmosphère et à l'eau.

Les sols sont l'objet de nombreux enjeux comme le développement des villes et des infrastructures, la production alimentaire ou énergétique, la valorisation des déchets, la lutte contre le changement climatique, la préservation de la qualité de l'eau et la protection de la biodiversité. Ces enjeux, à l'origine d'une compétition pour les sols, sont difficiles à concilier, car les différents services rendus par les sols ne sont pas tous compatibles. Si la connaissance de l'état des sols de France a considérablement progressé, de nombreuses incertitudes et de nombreuses interrogations dues à un manque de connaissances subsistent encore. Certaines de ces incertitudes sont tout simplement liées à l'absence de données. On ne dispose pas, par exemple, d'un inventaire national de la distribution dans le sol des produits phytopharmaceutiques et de certains contaminants organiques potentiellement émergents, tels que les substances médicamenteuses ou certains perturbateurs endocriniens. D'autres incertitudes sont liées à celles qui concernent l'évolution des pressions. De même, les changements d'occupation, d'usages ou de pratiques, qui représentent des facteurs majeurs d'évolution des pressions sur les sols, dépendront de contingences économiques ou politiques qui restent en grande partie imprévisibles [Gis Sol, 2011].

Le devenir et le transfert des polluants organiques dans le sol est fonction de la nature et de la composition du sol, des caractéristiques hydrauliques et physico-chimiques du milieu, des conditions climatiques et des propriétés physico-chimiques des contaminants organiques [Lemière et al., BRGM, 2001 et 2008]. Un polluant organique peut se disperser très rapidement dans les différents compartiments de l'environnement (air, eau et sol). Ainsi, les produits phytopharmaceutiques, bien qu'appliqués sur une culture, peuvent se retrouver également dans les sols, dans les rivières et dans l'air. Le devenir des polluants organiques introduits dans le milieu naturel, dont le sol, est fonction de notions fondamentales en écotoxicologie dépendant à la fois des propriétés des polluants organiques et du milieu naturel dans lequel ils ont été introduits : biodisponibilité versus non biodisponibilité, persistance versus biodégradation, stabilité versus transformation, transfert des polluants organiques dans les organismes vivants (bioconcentration, bioaccumulation, bioamplification ou biomagnification) [Orias, 2015].

La rétention d'un composé organique, tels que les produits phytopharmaceutiques, les HAP, les PCB et les Dioxines, par le sol est le résultat global des interactions avec les constituants organiques et minéraux du sol [Calvet, 1989]. La persistance d'un composé organique dépend d'un ensemble de processus de dissipation, physico-chimiques et biologiques, faisant diminuer la concentration du polluant organique en fonction de cinétiques de dissipation caractéristiques du composé et du milieu [Fournier et al.,1996]. Les polluants organiques arrivés au sol se distribuent dans la phase solide, liquide et vapeur du sol. La concentration des polluants organiques dans ces phases évoluent en fonction des conditions physico-chimiques (température, pH, humidité, ...), des transformations du polluant et de l'évolution des interactions avec les constituants du sol. Le comportement des polluants organiques dans le sol est déterminé par des processus biologiques ou abiotiques (transformation, rétention, transport). Leur transformation peut être le résultat du métabolisme, de photolyse et de catalyse. Leur rétention peut être due à une absorption par les végétaux du sol, aux mécanismes d'adsorption/désorption, de précipitation/solubilisation, de précipitation/sublimation, et de réactions de coordination. Leur transport est médié par des végétaux ou animaux et par les eaux avec des phénomènes de lixiviation, de lessivage et de ruissellement [Calvet et al., 1994]. Les principales voies de dispersion des polluants organiques présents dans le sol sont la lixiviation, le ruissellement et la volatilisation.

Les polluants organiques sont par conséquent soumis dans le sol à des processus de rétention (sorption), stabilisation, transformation et transfert. Ils sont dégradés dans les sols, surtout par des micro-organismes, en métabolites entraînant une modification de leur toxicité et devenir dans les sols. Parfois, les métabolites produits sont plus toxiques que la molécule mère. C'est le cas du 3,4-dichloroaniline (DCA) qui s'avère être près de 100 fois plus toxique que la molécule mère, l'herbicide diuron [Bois, 2010]. La dégradation d'un micropolluant organique jusqu'à sa minéralisation nécessite en général la présence d'un ensemble de populations microbiennes spécialisées chacune dans des étapes spécifiques du métabolisme.

La rétention des micropolluants organiques, polaires ou apolaires, est plus ou moins forte selon la teneur en matière organique, laquelle joue aussi un rôle sur les réactions biochimiques aboutissant à leur transformation et dégradation. La mobilité des micropolluants organiques dans le sol est fonction de leurs caractéristiques de rétention. Barriuso et al. (1996) ont observé que le doublement de la teneur en matière organique d'un sol par addition de compost entraîne l'augmentation du coefficient d'adsorption de l'herbicide atrazine. La capacité de sorption d'un composé organique dépendra aussi des caractéristiques physico-chimiques ou de la structure ou

de la texture de la matrice solide. Ainsi, les produits phytopharmaceutiques apolaires auront plus d'affinité avec l'argile, alors que le pH, la capacité d'échange cationique (CEC), l'humidité du sol, la température et la solubilité dans l'eau auront une influence principalement sur les composés organiques polaires [Baer, 1996].

Les principaux facteurs d'influence sur le devenir des résidus de médicaments dans le sol sont le pH, la température, la capacité d'échange cationique, le taux d'humidité, ainsi que les concentrations en nutriments, argiles, matières organiques et matières humiques [Boxall, 2008 ; Camotti Bastos et al., 2020]. Les résidus de médicaments peuvent migrer dans le sol par l'intermédiaire de l'eau selon des mécanismes de percolation, ruissellement et lessivage. Du fait que les médicaments sont principalement fabriqués pour être absorbés par voie orale, ils sont plutôt insensibles aux réactions chimiques telles que l'hydrolyse [Andreozzi et al., 2003]. La principale voie d'élimination des médicaments dans le sol est la biodégradation par les microorganismes [Boxall et al., 2004]. Les principales sources des résidus de médicaments dans le sol sont les antibiotiques et les hormones de croissance particulièrement utilisés dans l'agriculture plutôt qu'en médecine humaine [Thiele-Bruhn, 2003]. Par ailleurs, la photochimie est un processus clef de dégradation des antibiotiques tels que les fluoroquinolones dans les sols agricoles. C'est un fait important du fait de la grande quantité de ces médicaments utilisés en particulier en médecine vétérinaire [Sturini et al., 2014].

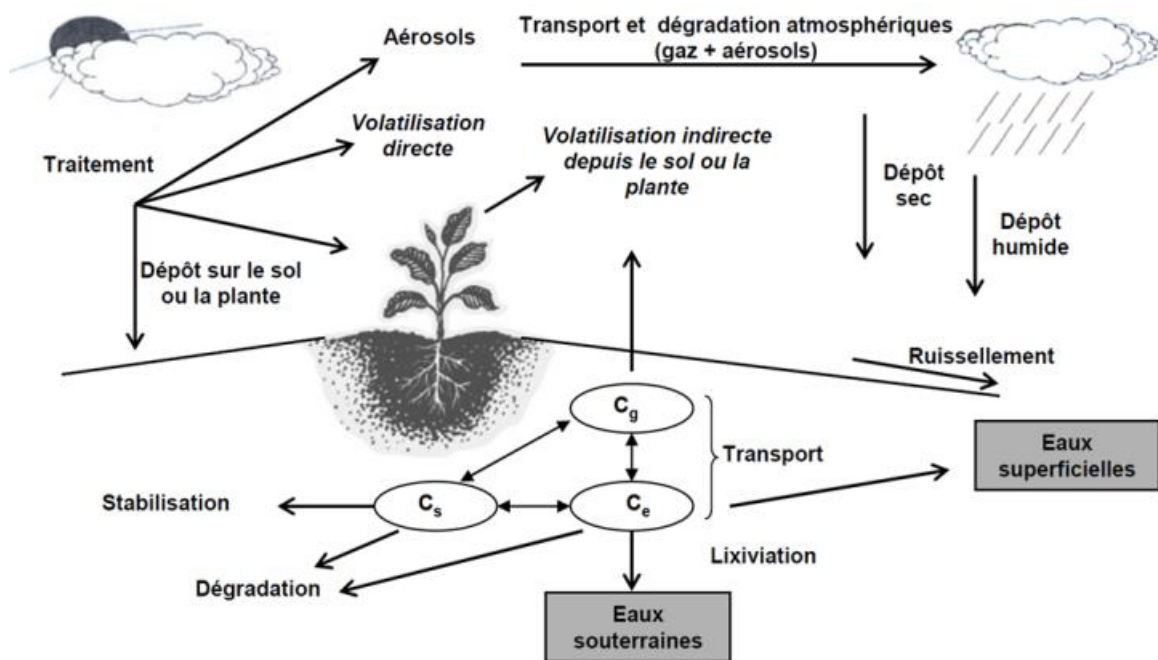


Figure 1 : Voies de dissipation des polluants organiques à partir du sol [Guignon-Moreau, thèse, 2006]

Le devenir des micropolluants organiques dans les différents compartiments de l'environnement peut être prédit au regard de leurs propriétés physico-chimiques et est illustré par la figure 1.

La dispersion par volatilisation (Cg), la dispersion par dégradation ou stabilisation (Cs) et la dispersion par solubilisation dans l'eau (Ce) sont les voies potentielles de dissipation des micropolluants organiques à partir du sol.

Le degré de stabilité et le temps de demi-vie d'un micropolluant organique caractérisent respectivement sa dégradation et sa vitesse de dégradation. Plus ils sont importants, plus le composé organique est potentiellement persistant dans l'environnement. La solubilité des produits phytopharmaceutiques est très variable dans l'eau et, par conséquent, leur stabilité est également très variable. Cependant, on note une forte tendance à la dégradation spontanée sous forme d'autres espèces organiques. Certaines de ces espèces gardent des propriétés voisines des substances du groupe, et l'on peut parler de dérivés secondaires (filiation). Il faut retenir que les critères d'appréciation sur le comportement d'un composé vis-à-vis du milieu dans lequel il se trouve dépendent en grande partie de ses propriétés physiques et chimiques.

La présence des polluants organiques dans l'environnement a un impact sur les écosystèmes et la santé humaine. De manière à préserver la santé humaine, une réglementation s'est mise en place en particulier pour les produits alimentaires avec des limites maximales admissibles pour les teneurs en polluants organiques. D'autre part, la réglementation française relative à l'épandage de boues d'épuration sur les parcelles agricoles fixe des limites de concentration et des analyses pour 3 HAP (fluoranthène, benzo[b]fluoranthène, benzo[a]pyrène) et 7 PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) [décret du 15 septembre 2020, France]. Pour les autres contaminants organiques, aucune limite n'est fixée et aucune analyse n'est requise. Or, certains composés organiques et leurs métabolites sont toxiques et persistants dans l'environnement.

Un niveau élevé de contaminants organiques représente une menace sérieuse pour le fonctionnement des écosystèmes et la santé humaine via les réseaux trophiques et les ressources en eau [Pedrazzani et al., 2019 ; Fremlin et al., 2020]. Le degré de toxicité d'un polluant organique dépend de sa stabilité dans l'environnement (persistance, rémanence, dégradation), des voies de pénétration dans l'organisme (ingestion, inhalation ou contact), de la quantité et la durée d'exposition. La toxicité sera dite aiguë si l'exposition au polluant organique entraîne, pour l'organisme vivant, la mort ou des désordres physiologiques importants. Dans le cas

d'effets irréversibles à long terme, on parlera de toxicité chronique due à l'absorption continue de petites doses de polluants organiques ou à des effets cumulatifs. Les effets toxiques des polluants organiques sur les espèces animales sont des effets cancérigènes (erreur de multiplication cellulaire), mutagènes (apparition de caractères génétiques nouveaux), reprotoxiques (stérilité, problèmes de fécondité), neurotoxiques (perturbation du fonctionnement ou du développement des cellules nerveuses), tératogènes (apparition de malformations congénitales), immunotoxiques (diminution de l'immunité) et de perturbation endocrinienne (perturbation du système hormonal).

Une étude collective menée par l'Inserm et publiée en 2021 a porté sur les produits phytopharmaceutiques et leurs effets sur la santé humaine. A partir des résultats d'études épidémiologiques, est appréciée la présomption d'un lien entre l'exposition aux produits phytopharmaceutiques et la survenue d'une pathologie. La plausibilité biologique des liens observés est évaluée à l'aide des résultats d'études toxicologiques. Ainsi, dans le cas de populations exposées régulièrement, l'expertise confirme une présomption forte d'un lien entre l'exposition aux produits phytopharmaceutiques et des pathologies. Ces dernières sont, chez l'adulte, des lymphomes non hodgkiniens, le myélome multiple, le cancer de la prostate, la maladie de Parkinson, des troubles cognitifs, la bronchopneumopathie chronique obstructive, la bronchite chronique et, chez l'enfant, des troubles du développement neuropsychologique et moteur, des leucémies et des tumeurs du système nerveux central [Inserm, 2021].

Le laboratoire d'Analyses des Sols d'Arras, unité de service de l'Institut National de Recherche pour l'Agriculture, l'Alimentation et l'Environnement (Inrae), a acquis et développé ces 10 dernières années de multiples techniques chromatographiques couplées à des spectromètres de masse à basse résolution (LC-MS/MS et GC-MS/MS) et à haute résolution (GC-HRMS, secteur magnétique). Ces atouts permettent de répondre aux sollicitations analytiques des chercheurs d'Inrae spécialisés dans les pollutions d'origine organique dans les sols, boues de station d'épuration, composts, sédiments, solutions de digestats et végétaux. Les méthodes analytiques développées à l'Inrae d'Arras permettent ainsi d'identifier et de quantifier les CTO ciblés incluant des produits phytopharmaceutiques divers, hydrocarbures aromatiques polycycliques, dioxines et furannes, polychlorobiphényles, produits pharmaceutiques et hormones à l'état de traces dans une matrice donnée. L'ensemble de la plateforme de chromatographie et de ses méthodes d'analyse de polluants organiques a été mobilisé ces quinze dernières années pour de nombreuses études en lien avec la contamination organique des sols, dont le projet du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols (RMQS) d'établir un état des sols



français au regard des contaminants. Le RMQS, géré par l'équipe Inrae Infosol d'Orléans, est un des quatre grands programmes du Gis Sol, groupement d'intérêt scientifique en charge de la constitution et de la gestion du système d'information sur les sols de France de manière à répondre aux demandes des pouvoirs publics et de la société. Le RMQS a installé près de 2200 sites implantés sur des placettes géo-référencées selon une maille carrée de 16 km de côté, avec une observation des sols tous les 10 à 12 ans de l'ensemble du territoire métropolitain et des Antilles françaises. [Villaneau et al., 2011 ; Gis Sol, 2011].

Dans le cadre de la loi d'avenir pour l'agriculture, l'alimentation et la forêt du 13 octobre 2014, la mise en place d'un dispositif de phytopharmacovigilance a été confiée à l'Anses (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail). Ce dispositif de vigilance couvre la contamination organique des milieux naturels, l'exposition et les impacts sur les organismes vivants dont l'espèce humaine, l'ensemble des écosystèmes, et l'apparition de résistances aux produits phytopharmaceutiques. L'Anses a par ailleurs pour mission l'évaluation *a priori* des risques liés aux produits phytopharmaceutiques, la délivrance et le retrait des décisions d'autorisations de mise sur le marché. Par ailleurs, ce dispositif s'inscrit dans l'axe 3 du plan Ecophyto (Evaluer, maîtriser et réduire les risques et les impacts des produits phytopharmaceutiques sur la santé humaine et sur l'environnement).

En 2018, dans le cadre de sa mission de phytopharmacovigilance, l'Anses a sollicité l'unité Inrae InfoSol d'Orléans, en charge du RMQS, afin de monter une étude prospective de 3 ans portant sur la mesure de résidus de substances phytopharmaceutiques actuellement autorisées dans une quarantaine de sols représentatifs des sols français issus des sites du RMQS (Projet Phytosol). Cette étude s'inscrit dans la réflexion sur la mise en place d'une surveillance régulière et pérenne des résidus de produits phytopharmaceutiques dans les sols français.

Ainsi, des études sont menées par les chercheurs pour détecter, quantifier et suivre des polluants organiques dans les compartiments de l'environnement dont les sols agricoles. Cependant, la réalisation de ces études ne se fait qu'après avoir sélectionné en amont quelques polluants organiques d'intérêt. Or, l'idéal serait de connaître le contenu organique du sol de manière à pouvoir sélectionner les polluants organiques à étudier. Dans ce contexte, l'unité Inrae d'Arras souhaite apporter à la communauté scientifique des informations supplémentaires sur les matrices environnementales étudiées telles l'identification de CTO non ciblés polluants ou naturels dès la fin des analyses ou de manière rétrospective à l'aide de l'outil LC-QTOF-MS dont l'unité de service s'est équipée. Etant donné le grand nombre de composés traces organiques (CTO) polluants ou naturels susceptibles de se trouver dans l'environnement, le

projet de thèse vise à développer des méthodes de criblage ciblé et non ciblé afin d'acquérir des données exhaustives en CTO dans les sols. Ce projet contribue à apporter une approche méthodologique pour déterminer les polluants organiques présents dans le sol afin d'établir un diagnostic sur l'état des sols et permettre le suivi de l'évolution de la qualité des sols.

Le projet des travaux de cette thèse a donc porté sur l'utilisation de la LC-QTOF-MS, outil de très haute résolution capable d'identifier des CTO ciblés et non ciblés, par leur temps de rétention, leur formule brute déduite de la masse exacte et du profil isotopique de la molécule mère et de ses fragments. L'originalité de cette étude est le développement d'une méthode d'analyse ciblée de CTO d'origines multiples dans les sols agricoles afin d'identifier par des méthodes d'analyse non-ciblée un large panel de CTO susceptibles d'être présents dans les sols agricoles. Cette nouvelle approche analytique devrait permettre de répondre à terme aux besoins de pharmacovigilance des sols français voire européens.

L'objectif de cette thèse est de proposer une approche méthodologique pour l'étude des micropolluants organiques dans les sols agricoles français à des fins de veille écotoxicologique et sanitaire. Pour y parvenir, l'étude consiste à réaliser les actions suivantes :

(1) inventorier les contaminants organiques susceptibles d'être présents dans les sols agricoles français et étrangers, (2) recenser les méthodes d'analyse appliquées aux sols pour l'identification et la quantification de ces composés organiques, (3) développer et valider des méthodes d'analyse ciblée de produits phytopharmaceutiques sélectionnés selon leurs propriétés physico-chimiques, (4) appliquer ces méthodes d'analyses développées et validées à d'autres molécules organiques et d'optimiser ces méthodes si besoin, (5) appliquer les méthodes d'analyse validées à une sélection de sols agricoles français, de caractéristiques différentes et d'usages agricoles variés, pour l'analyse non ciblée en mode « suspect » et en mode non-target screening (NTS) des extraits de sols afin de déterminer la nature des composés organiques présents.

Le rapport de thèse se compose de quatre parties. La première partie fait état de l'art sur la nature et la concentration des composés organiques retrouvés dans les sols agricoles en France et dans le monde. Les méthodes d'extraction, de purification et de dosage de ces composés organiques dans les sols agricoles sont présentées dans ce chapitre. La seconde partie décrit les produits chimiques et le matériel utilisés pour la réalisation de l'étude dans les sols, ainsi que le principe et l'application des méthodes d'analyse des composés organiques dans les sols. La troisième partie porte sur le développement et la validation de méthodes d'analyse

ciblée des produits phytopharmaceutiques dans les sols à l'aide de la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution. Ces méthodes sont également évaluées pour la recherche d'autres composés organiques susceptibles d'être présents dans les produits résiduels organiques épandus sur les sols agricoles. La quatrième partie présente, pour une quarantaine de sols agricoles français, les résultats d'analyse ciblée d'une sélection de composés organiques ainsi que la nature, la fréquence et l'amplitude des composés organiques retrouvés à partir d'analyse non ciblée d'inconnus connus (mode « suspect ») et d'inconnus inconnus (mode NTS) à l'aide de bases de données chromatographiques et spectrales et de méthodes statistiques et chimiométriques. Enfin, une discussion générale, des conclusions et perspectives sont développées en fin de rapport de thèse.

# PARTIE 1 : ÉTAT DE L'ART

---

## 1. Les composés organiques

Il s'agit de déterminer la nature et l'origine des composés organiques anthropiques susceptibles de se retrouver dans les sols agricoles français du fait des pratiques agricoles.

### 1.1. Produits phytopharmaceutiques (PPP) utilisés en France

#### 1.1.1. Le marché des PPP en France et dans le monde

Les produits phytopharmaceutiques, ou produits de protection des plantes, sont des produits utilisés pour combattre les ennemis des plantes et des cultures. Il en existe principalement trois familles : les insecticides, les fongicides et les herbicides.

Un produit phytopharmaceutique est composé d'un principe actif d'origine naturelle ou synthétique, et commercialisé sous la forme d'un produit formulé comprenant de nombreux adjuvants. Le produit formulé est en général dilué dans l'eau pour être appliqué sur les zones en culture à protéger. Avant d'être mis sur le marché, tout produit fait l'objet de nombreuses études encadrées réglementairement afin de s'assurer de l'innocuité du produit.

Les produits phytopharmaceutiques peuvent être classés et suivis selon leurs usages :

- Produits à usages agricoles : autorisés en agriculture (sauf produits de biocontrôle à risque faible et de traitement de semences) ;
- Produits à usages non-agricoles : usages exclusivement non-agricoles tels jardins, espaces verts et infrastructures (sauf produits de biocontrôle à risque faible) ;
- Produits de biocontrôle à risque faible (utilisés notamment en agriculture biologique) ;
- Produits utilisés pour le traitement des semences.

Pour mesurer la consommation de produits phytopharmaceutiques, un premier indicateur est la quantité de substances actives vendues (QSA) qui est un indicateur utilisé au niveau de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques). Cet indicateur englobe des substances actives utilisées à des teneurs très différentes allant de moins de 100g à plusieurs kg par hectare. Selon cet indicateur, en France, la vente de produits phytopharmaceutiques est passée de 120000 tonnes en 1999 à environ 52000 tonnes en 2019. La répartition de ces produits par type d'utilisation est stable depuis plusieurs années : 46% d'herbicides, 31% de fongicides, 12% d'insecticides et 11% de produits divers [UIPP, 2019].

Les QSA vendues en 2018 (Figure 2) correspondent à 74 % de produits à usages agricoles, 24 % de produits de biocontrôle à risque faible, 1 % de produits pour traitement de semences, et 1 % de produits à usages non agricoles [Ecophyto - Note de suivi 2018-2019 du plan].

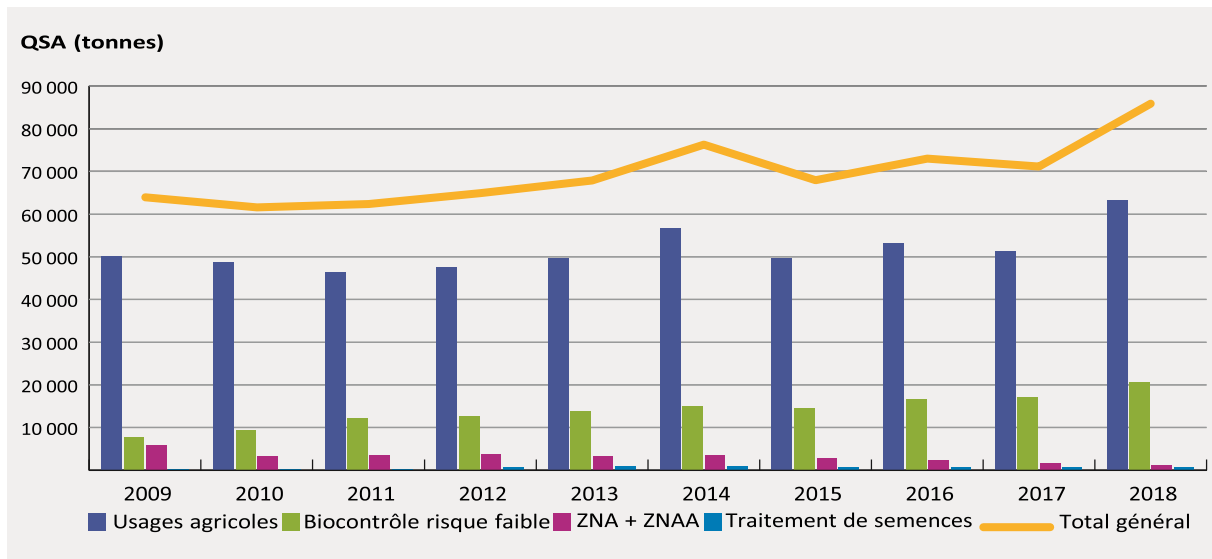


Figure 2 : Evolution annuelle de la QSA selon les usages de traitements [Ecophyto - note de suivi plan]

Un autre indicateur de référence a été retenu par les autorités françaises, il s'agit du nombre de doses unités (NODU). Cet indicateur, qui rapporte la quantité de chaque substance active à une dose « unité » qui lui est propre, permet d'apprécier l'intensité d'emploi des produits phytopharmaceutiques. Rapporté à la surface agricole utile (SAU), le NODU permet de déterminer le nombre moyen de traitements par hectare. La construction du NODU est certes plus complexe que celle du QSA [Baschet et al. 2009].

Le NODU est calculé pour l'ensemble des cultures et l'ensemble des substances actives utilisées (environ 500 en France). Le calcul est réalisé séparément pour chaque type d'usages. Il fait appel à deux résultats intermédiaires évalués pour chaque substance, d'une part la quantité de substance active vendue (QSA) et d'autre part la « dose unité » de la substance active considérée (DUSA). Mis en place en 2007, lors du vote du plan Ecophyto, ce NODU n'a cessé d'augmenter (Figure 3), passant de 76 millions en 2008 à 94 millions en 2017 [Ministère de l'agriculture, 2018]. Le NODU est égal à la somme des ratios QSA / DUSA pour l'ensemble des substances actives [Ecophyto - Note de suivi du plan, 2012] :

$$NODU = \sum_{i=1}^n \frac{QSA_i}{DUSA_i}$$

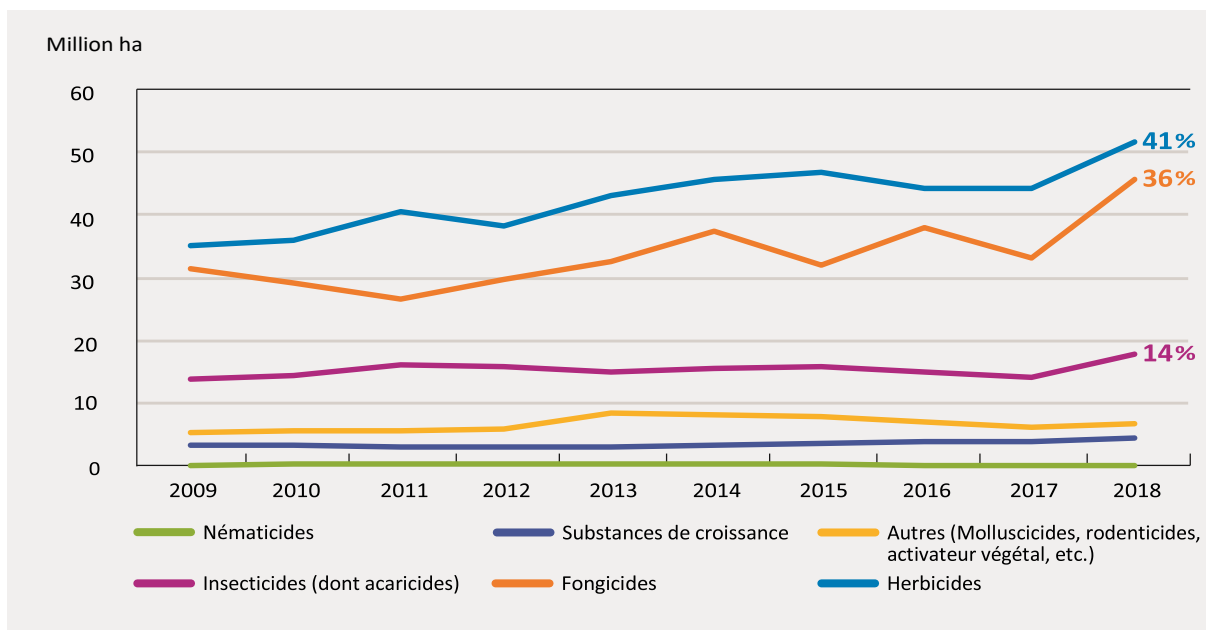


Figure 3 : Evolution annuelle du NODU par fonction de substance pour les usages agricoles [Ecophyto, note de suivi]

Les variations annuelles de la QSA et du NODU sont à relativiser car ces données se rapportent aux quantités vendues mais pas forcément totalement utilisées ; les différents facteurs expliquant ces variations sont les pratiques agricoles, les conditions météorologiques et les évolutions de la surface agricole utile. Par ailleurs, le calcul de ces indicateurs se fait avec un décalage de plusieurs mois du fait des modalités de centralisation des données.

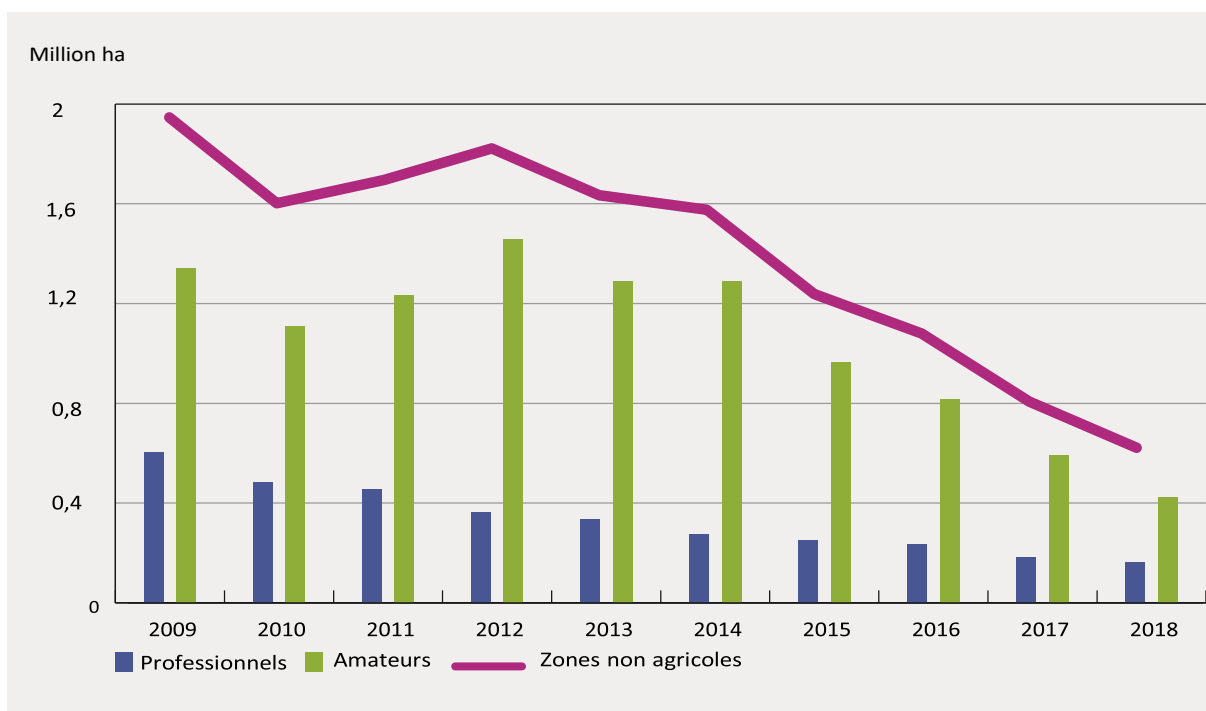


Figure 4 : Evolution annuelle du NODU pour les zones non agricoles [Ecophyto, note de suivi]

Le NODU (Figure 4) pour les zones non-agricoles (jardins, espaces verts et infrastructures) a respectivement baissé de 27 % et de 25 %, entre 2016 et 2017 et entre 2017 et 2018, pour atteindre environ 582 000 ha en 2018. La baisse est de 54 % en moyenne triennale, ce qui s'explique par l'interdiction en janvier 2017 des produits phytopharmaceutiques dans les zones ouvertes au public et en janvier 2019 de la vente aux amateurs (à l'exception de la vente des produits de biocontrôle utilisables en agriculture biologique ou à faible risque).

La figure 5 représente l'évolution décroissante de la part des substances actives CMR (cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques) par rapport aux ventes totales de substances actives. En effet, la proportion en CMR1 et CMR2 est passée respectivement de 10 à 1% et de 21 à 10,5% entre 2009 et 2021. La quantité de substances actives vendues et classées CMR a baissé de plus de la moitié sur cette même période.

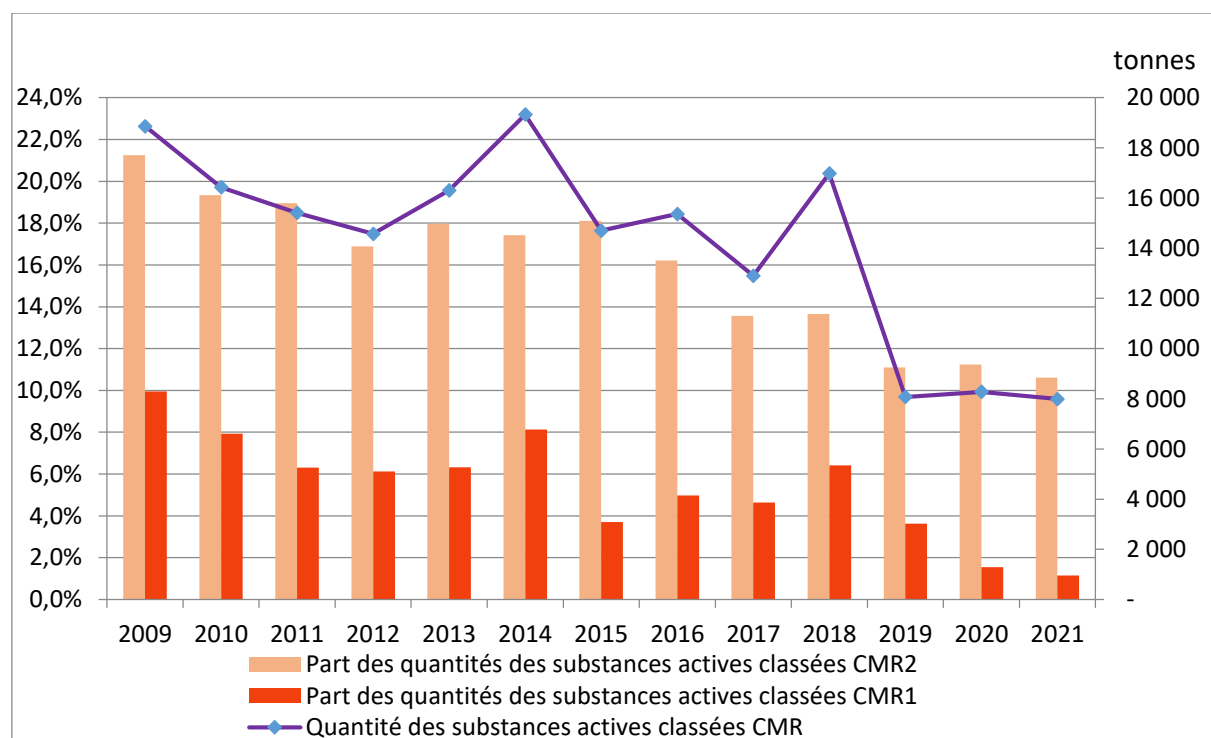


Figure 5 : Part des substances actives CMR dans les ventes totales de substances actives [Ministère de la transition écologique]

Les statistiques sur la vente de produits phytopharmaceutiques (Figure 6) sont utilisées comme indicateur de la consommation de produits phytopharmaceutiques dans l'agriculture. Parmi les 20 états membres de l'Union Européenne (UE) pour lesquels des données complètes sont disponibles, l'Espagne, la France, l'Italie et l'Allemagne représentaient la grande majorité (79%) des ventes de produits phytopharmaceutiques déclarées en 2020. Ces pays sont également les principaux producteurs agricoles de l'UE, représentant collectivement environ la

moitié (46%) de la superficie agricole totale utilisée de l'UE et la moitié (47%) de ses terres arables totales.

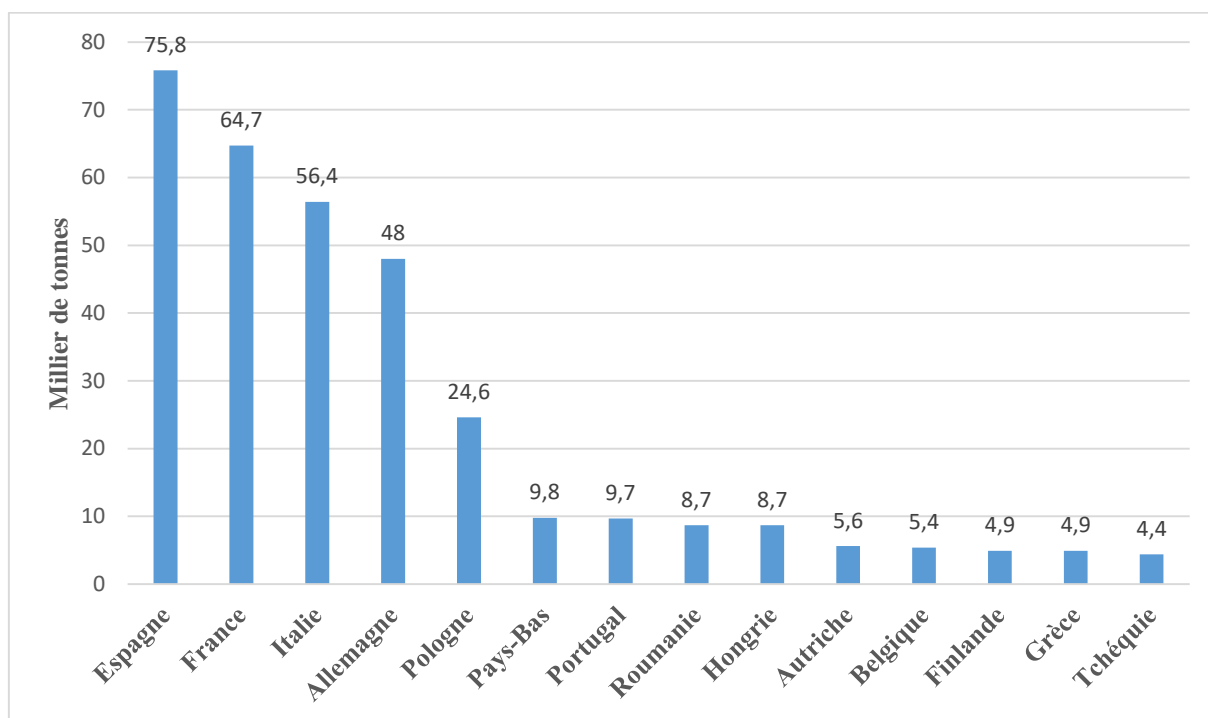
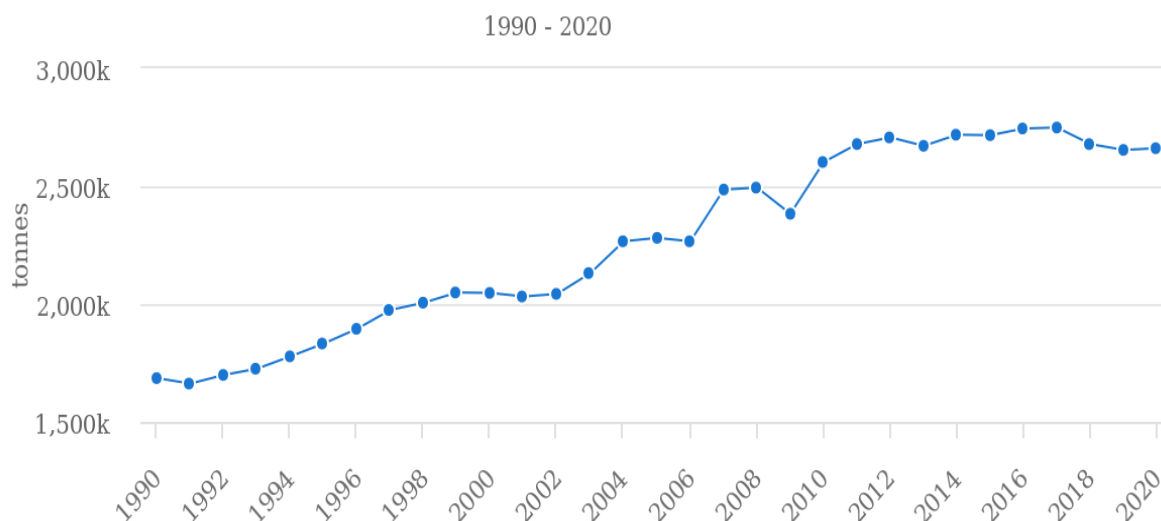


Figure 6 : Ventes de PPP dans les pays de l'Union Européenne [Eurostat, UE, 2020]

Les catégories de produits phytopharmaceutiques les plus vendues sont les fongicides et bactéricides avec 46% des ventes de 20 pays européens. Les pourcentages de vente des herbicides, d'autres produits de protection des plantes et des insecticides/acaricides sont respectivement 29, 14 et 11% [Eurostat, UE, 2020].

Par ailleurs, l'organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, FAO, actualise une base de données sur l'utilisation des produits phytopharmaceutiques comprenant des données sur l'utilisation des principaux groupes de produits phytopharmaceutiques (insecticides, herbicides, fongicides, régulateurs de croissance des plantes et rodenticides) et des familles chimiques pertinentes. Les données indiquent ci-dessous (Figure 7) les quantités (en tonne de substances actives) de produits phytopharmaceutiques utilisés ou vendus au secteur agricole pour les cultures et les semences.





Source: FAOSTAT (Dec 16, 2022)

Figure 7 : Evolution en milliers de tonnes des ventes de PPP dans le monde [FAOSTAT, 2022]

Dans le monde, la France se classe en 6<sup>ème</sup> position parmi les 10 pays les plus gros utilisateurs de produits phytopharmaceutiques après la Chine, les Etats-unis d'Amérique, le Brésil, l'Argentine et la Fédération de Russie [FAOSTAT, 2021].

### 1.1.2. Nature des PPP utilisés en France

Les produits phytopharmaceutiques autorisés en France sont au nombre de 2767 dont 464 pour le biocontrôle, 363 utilisables en agriculture biologique, 99 avec emploi autorisé dans les jardins, 82 avec la mention abeille et 75 pour la production biologique amateur.

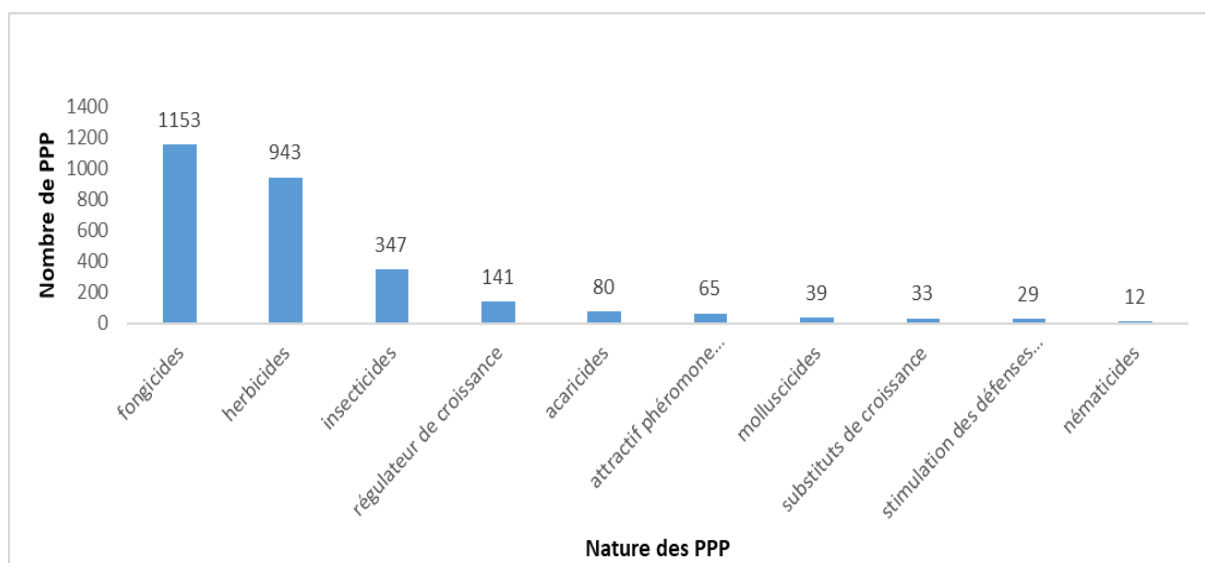


Figure 8 : Nombre de PPP utilisés en France selon leur fonction [Anses - données e-phy – 2022]

Sur ces 2767 PPP, 2668 ont un usage professionnel et 99 sont disponibles pour les amateurs de production biologique et les jardins. Parmi ces PPP (Figure 8), il s'agit principalement de fongicides (40%), d'herbicides (33%) et d'insecticides (12%).

Les produits phytopharmaceutiques correspondent à des mélanges comportant au moins un adjuvant et une substance active, cette dernière ayant la propriété biocide. On dénombre ainsi en France un total de 1301 substances actives appartenant principalement aux familles chimiques (Figure 9) telles que les organophosphorés (14%), carbamates (12%), triazoles (6%), urées (4%) et triazines (3%).

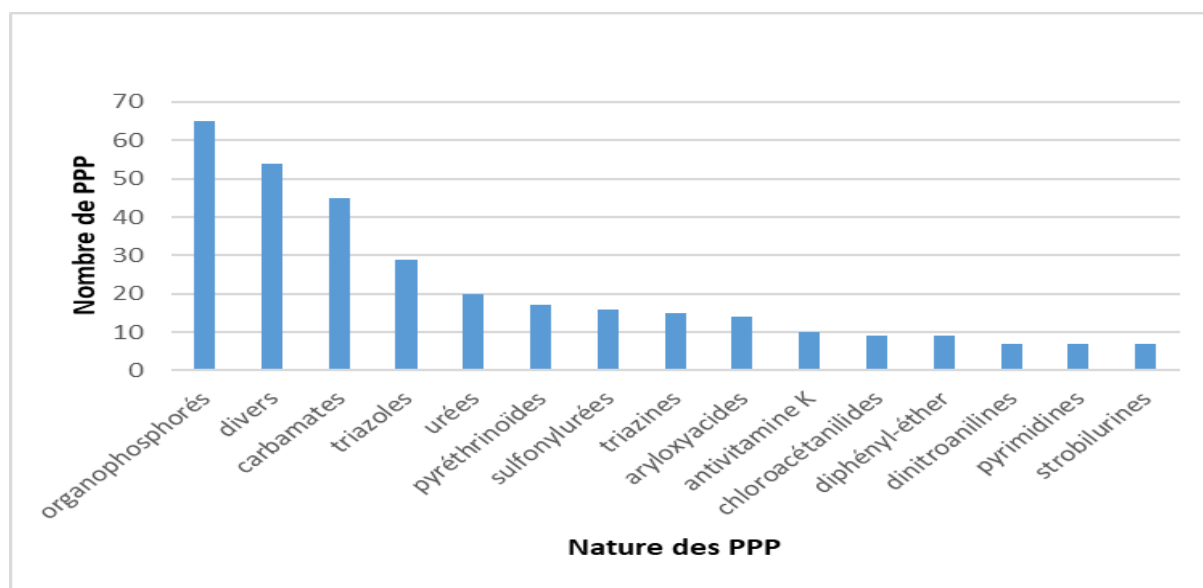


Figure 9 : Nombre de PPP utilisés en France selon les familles chimiques [Anses - données e-phy – 2022]

Par ailleurs, d'autres substances actives peuvent être également autorisées en France par le ministère de l'agriculture et de l'alimentation durant 120 jours en situation d'urgence phytosanitaire. Il s'agit de 6 fongicides, 4 insecticides et 1 herbicide.

## 1.2. Composés organiques dans les amendements organiques agricoles en France

Les amendements organiques agricoles (boues, composts, effluents d'élevage, eaux usées, ...) permettent d'augmenter le taux de matières organiques dans le sol, et limitent leur incinération et leur mise en décharge. Les matières organiques sont issues du traitement des eaux, de la gestion des déchets verts, de la fraction fermentescible des ordures ménagères. La voie principale de retour des amendements organiques au sol est l'épandage direct. C'est le cas de 60% des boues de stations d'épuration des eaux et de la majorité des effluents d'élevage. Chaque année en France, environ 330 millions de tonnes sont épandues sur 30 millions

d'hectare. Quel que soit le type de matière organique utilisée, il existe un risque de contamination des sols par des polluants dont les composés traces organiques. Seuls 3 HAP et 7 PCB font l'objet d'une réglementation fixant des seuils à ne pas dépasser pour pouvoir épandre les amendements organiques sur les sols agricoles. Dans les boues de station d'épuration, les seuils sont 0,8 mg/kg ps pour la somme de 7 PCB (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180), 5 mg/kg ps pour le fluoranthène, 2 mg/kg ps pour le benzo(a)pyrène et 2,5 mg/kg ps pour le benzo(b)fluoranthène [décret du 15 septembre 2020, France]. La liste des polluants organiques susceptibles d'être présents dans les apports organiques ne se limite probablement pas aux seuls composés traces organiques cités ci-dessus. [Muller Fabienne, Ademe, 2016].

Dans le cadre du programme Armistiq, des micropolluants organiques ont été retrouvés dans des boues de station d'épuration autant en entrée (12 échantillons) qu'en sortie (13 échantillons) de traitement. Les composés organiques observés dans les boues sont des HAP, des nonyl-phénols (NP), des PCB, des polybromodiphényléthers (PBDE), le phtalate DEHP (di-2-éthylhexyl phtalate), le Bisphénol-A, le benzothiazole [Besnault et al., 2014].

Dans les boues et les boues compostées, les produits pharmaceutiques tels que les fluoroquinolones (norfloxacin, ofloxacin, ciprofloxacine) et le triclosan (anti-bactérien) sont principalement retrouvés. D'autres produits pharmaceutiques, tels les médicaments diclofénac et ibuprofène, sont surtout observés dans les boues compostées, ainsi que dans des déchets solides municipaux compostés. Dans les effluents d'élevage (fumiers de volailles, lisiers de porcs), l'ofloxacin et les antibiotiques, sulfamérazine et doxycycline, ont été détectés. L'analyse de sols amendés avec des boues et des boues compostées a permis de quantifier des fluoroquinolones (norfloxacin, ofloxacin, ciprofloxacine) [Bourdat-Deschamps et al., 2017].

### **1.3. Classification et propriétés physico-chimiques des composés organiques**

#### ***1.3.1. Les produits phytopharmaceutiques***

Chaque produit phytopharmaceutique lutte contre un type d'attaque. Les fongicides luttent contre les champignons pathogènes tels que l'oïdium ou la rouille, les insecticides éliminent les insectes nuisibles (pucerons) et les herbicides combattent les mauvaises herbes ou adventices, comme par exemple l'ortie, le chiendent, la morelle, le vulpin, l'ambrosie à feuille d'armoise. Il existe d'autres produits spécifiques comme les nématicides, les acaricides et les rodenticides. Les nématicides luttent contre les nématodes qui sont les petits vers qui pullulent dans le sol et s'attaquent aux racines des cultures ; les acaricides luttent contre les acariens, les

larves et les œufs d'acariens (petites araignées microscopiques souvent parasites) et les rodenticides luttent contre les rats, souris et petits rongeurs.

Les produits phytopharmaceutiques sont également classés selon la nature chimique de la substance active. Les insecticides comportent entre autres les pyréthriinoïdes (deltaméthrine), les organo-phosphorés (parathion méthyl), les organo-chlorés (pp'-DDT). Les herbicides comportent entre autres les aminophosphonates (glyphosate), les triazines (atrazine), les urées substituées (diuron), les amides (alachlore), les phénoxy-carboxyliques (dicamba), les dérivés picoliniques (clopyralid) et les cyanophénols (ioxynil). Les fongicides comportent entre autres les dicarboximides (procymidone), les dérivés phtaliques (chlorothalonil) et les triazoles (flusilazole).

### ***1.3.2. Les composés organiques issus de l'épandage agricole***

Les HAP sont généralement des composés organiques comportant au moins deux noyaux benzéniques et uniquement des atomes d'hydrogène et de carbone. Il y a plus de 500 HAP référencés mais seulement 6 ou 16 HAP sont étudiés comme « témoins » de pollutions par les HAP. L'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US-EPA) a placé seize HAP dans sa liste des substances prioritaires : le naphthalène, l'acénaphène, l'acénaphthylène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(a)pyrène, le benzo(ghi)pyrène, le dibenzo(ah)anthracène et l'indéno (1, 2, 3, cd)-pyrène. Cependant, seuls six d'entre eux sont listés parmi les substances prioritaires de la directive-cadre sur l'eau (DCE) de l'Union Européenne. Il existe des « dérivés de HAP » comportant des groupements alkylés sur les noyaux aromatiques ou des atomes de soufre, d'azote ou d'oxygène dans la structure aromatique.

Les PCB sont des contaminants redoutables en raison de leurs caractères particulièrement stables physiquement et chimiquement. Au même titre que les autres hydrocarbures aromatiques polycycliques halogénés (HAPH), ils sont très solubles dans les graisses et peuvent ainsi s'accumuler de manière excessive le long des chaînes alimentaires. Ils posent donc de graves problèmes de toxicité à long terme, même s'ils présentent une toxicité aiguë variable pour l'espèce humaine et l'animal. Les PCB sont molécules formées de deux cycles aromatiques (biphényle) pouvant porter chacun un nombre variable d'atomes de chlore placés en diverses positions. Il est possible d'obtenir théoriquement jusqu'à 209 chlorobiphényles, appelés congénères, avec 1 à 10 atomes de chlore sur la structure biphényle.

Toutefois, il a été identifié 132 congénères dans des productions industrielles. Les congénères les plus toxiques sont ceux non substitués en position ortho ou dits « planaires ». Ils sont présents à l'état de traces sous la forme de mélanges complexes de plusieurs dizaines de congénères. Le bureau communautaire de référence (BCR) a établi en 1982 une liste prioritaire, basée sur leur persistance et relative ubiquité dans l'environnement, de 7 congénères dits « indicateurs » (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180). On distingue également une liste de composés dit PCB-Dioxin like (PCB-DL) : PCB 77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189. Par ailleurs, le chauffage des PCB au-delà de 300°C et en présence d'oxygène peut conduire à la formation de « dioxines » [Ineris, 2012].

Les « dioxines » sont constitués de deux cycles aromatiques reliés par un ou deux ponts oxygène donnant ainsi respectivement les polychlorodibenzo-para-dioxines (PCDD) ou les polychlorodibenzofurannes (PCDF). Selon le nombre d'atomes de chlore présents sur les cycles aromatiques, il est possible d'obtenir théoriquement jusqu'à 210 « dioxines » dont 75 PCDD et 135 PCDF. Les « dioxines » sont des composés très stables à haute température, jusqu'à 1000°C, et fortement lipophiles ce qui entraîne leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire. Parmi les 210 « dioxines », on distingue 7 PCDD et 10 PCDF reconnus comme toxiques. Les sources d'émission de « dioxines » dans l'environnement étaient principalement les cheminées des incinérateurs de déchets et des industries métallurgiques [Ineris, 2005].

Les phénols regroupent le phénol, les chlorophénols, les nitrophénols, les crésols, les diméthylphénols et les xylols. Ce sont des composés aromatiques hydroxylés. Les chlorophénols sont obtenus par chloration directe du phénol avec du chlore gazeux. Ils ont été utilisés comme biocides et antiseptiques. Le 2-chlorophénol est un intermédiaire chimique dans la production de résines phénoliques. Il est également utilisé comme solvant pour les fibres de polyester [ATSDR, 1999, 2008]. La directive-cadre sur l'eau [DCE, 2000/60/CE] fixe des objectifs pour préserver les écosystèmes aquatiques. En France, elle se traduit par l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau (circulaire 3RSDE). Parmi les substances dangereuses figurent des chlorophénols : 2-chlorophénol, 3-chlorophénol, 4-chlorophénol, 2,4,5-trichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 4-chloro-3-méthylphénol et pentachlorophénol.

Les phtalates sont des liquides incolores qui sont couramment utilisés dans la fabrication des plastiques les rendant souples et flexibles comme le polychlorure de vinyle (PVC). Du fait de leur large utilisation, les phtalates sont des polluants ubiquitaires de l'environnement.

Certains phtalates sont nocifs pour la santé humaine avec des interférences hormonales et des allergies [ECHA, 2021].

Les agents tensioactifs se composent d'agents de surface anioniques, non ioniques et cationiques. Les agents de surface anioniques sont des alkylbenzènes sulfonates à chaîne ramifiée résistants (ABS) peu biodégradables, remplacés par des alkylbenzènes sulfonates à chaîne linéaire biodégradables (LAS). Dans le monde, les LAS sont les plus utilisés dans les détergents ménagers ou en applications industrielles [Thèse de Cadoret Aurore, 2004].

Les produits vétérinaires sont utilisés pour soigner les animaux d'élevage. Ils se retrouvent dans les déjections animales, les fumiers et lisiers issus de ces élevages et sont épandus sur les sols agricoles sans obligation réglementaire de contrôle des teneurs en produits vétérinaires et métabolites. La plupart de ces produits sont des antibiotiques, substances chimiques organiques d'origine naturelle ou synthétique inhibant et tuant les bactéries. Depuis 1999, les ventes des médicaments vétérinaires, dont les antibiotiques, sont déclarées par les laboratoires de fabrication auprès de l'Agence Nationale du Médicament Vétérinaire assurant leur suivi. Les données obtenues dans le cadre de ce suivi national contribuent à l'évaluation des risques liés à l'antibiorésistance. En 2017, le volume total des ventes s'élève à 499 tonnes d'antibiotiques et s'inscrit en baisse de 5,9 % par rapport à l'année 2016 (530 tonnes). Il s'agit du tonnage le plus faible enregistré depuis le début du suivi en 1999 (1311 tonnes). Une diminution de 45,2 % est observée par rapport à 2011, année de référence pour le premier plan Ecoantibio, plan national de réduction des risques d'antibiorésistance en médecine vétérinaire du Ministère de l'Agriculture par la prescription raisonnée des antibiotiques. Cette évolution est en grande partie imputable à une diminution des ventes d'antibiotiques administrés par voie orale [Anses, Rapport, 2018].

Les produits médicaments humains sont susceptibles de se retrouver dans l'environnement. En effet, les médicaments humains et leurs métabolites sont véhiculés par les eaux usées jusqu'aux stations d'épuration des eaux. Le traitement conventionnel des eaux usées ne permet pas d'éliminer dans la totalité des produits pharmaceutiques et en particulier les antibiotiques. Par conséquent, en sortie de station une bonne partie des médicaments peut être présente et par la suite être déversée dans les cours d'eau ou d'autres milieux récepteurs. D'autre part, certains médicaments ont une forte affinité pour les matières en suspension et se concentrent ainsi dans les boues de stations d'épuration lesquelles sont susceptibles d'être épandues sur les sols agricoles. Aucune réglementation n'existe pour vérifier les teneurs en produits pharmaceutiques des boues de station d'épuration. Les médicaments peuvent être

présents en entrée de station d'épuration sous forme de mélanges de substances actives ou de formes conjuguées glucuronides [Heberer, 2002]. En conclusion, utilisés pour la santé humaine et vétérinaire, les produits pharmaceutiques sont présents dans les boues de station d'épuration issues du traitement des eaux urbaines ainsi que dans les effluents organiques d'élevages agricoles (fumiers, lisiers). Les produits pharmaceutiques peuvent se retrouver sur les sols agricoles lors d'épandage de boues de station d'épuration ou d'effluents organiques d'élevage.

Les hormones telles que les œstrogènes (ou estrogènes) constituent un groupe de stéroïdes, dont la fonction, à l'état naturel, est d'être une hormone sexuelle femelle primaire. Les trois œstrogènes naturels sont l'estradiol, l'estriol et l'estrone. Le 17 $\alpha$ -éthynylestradiol (EE2) est, quant à lui, un estrogène de synthèse utilisé à des fins contraceptives. Les hormones humaines d'origine naturelle sont présentes dans les boues de station d'épuration issues du traitement des eaux urbaines. Les hormones animales d'origine naturelle se retrouvent dans les effluents organiques d'élevages agricoles (fumiers, lisiers). Les hormones humaines et animales peuvent se retrouver sur les sols agricoles lors d'épandages de boues de station d'épuration ou d'effluents organiques d'élevage [Thèse de Deroo Marine, 2018].

#### **1.4. Teneurs des composés organiques dans les sols et amendements organiques**

##### ***1.4.1. Les produits phytopharmaceutiques***

Le réseau national de surveillance des sols français, le réseau de mesure de la qualité des sols (RMQS), est un des programmes du Groupement d'Intérêt scientifique Sol (Gis Sol). Il est le premier réseau européen de surveillance ayant permis de cartographier la contamination des sols. Ce programme a alimenté de nombreuses études comme celles de la contamination des sols par des polluants organiques persistants, Les cartographies réalisées mettent ainsi en exergue les zones où des contaminations diffuses d'origine anthropique sont suspectées. Ce réseau peut également s'appuyer sur le conservatoire national d'échantillons de sols créé à partir de ses prélèvements de sol. Dans le cadre du RMQS, Villaneau et al. (2011) ont mené une étude sur l'état des sols français concernant entre autres la présence de résidus de produits phytopharmaceutiques. Ainsi, les concentrations de 25 herbicides (13 triazines et 12 phénylurées) et 12 insecticides organochlorés ont été mesurées dans la région du Nord de la France comportant 105 sites d'observation. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 1 et 2.

On observe une large gamme de limites de quantification pour les herbicides allant de 8 à 63 ng/kg pour les triazines et de 8 à 31 ng/kg pour les phénylurées. De même, les concentrations mesurées sont très variables en triazines allant de < 18 ng/kg pour l'atraton à 8687 ng/kg pour la prométryne, et en phénylurées allant de 46 ng/kg pour le méthabenzthiazuron à 6263 ng/kg pour le linuron. Les teneurs moyennes en herbicides varient de 28 ng/kg pour le DCPU (1,3,4-dichlorophényl-urée) à 646 ng/kg pour le prométon. Les résidus d'herbicides sont majoritairement retrouvés dans les sites agricoles par rapport aux prairies et forêts. Sur la totalité des sols étudiés, sont détectés 17 herbicides dans 50% des sites et 10 herbicides dans 25% des sites. L'atraton est le seul herbicide non détecté dans tous les sols.

*Tableau 1 : Teneurs de 25 herbicides dans des sols français [Villaneau et al., 2011]*

Herbicides	Nombre de sols >LOQ	LOQ (ng/kg)	Maximale (ng/kg)	Moyenne (ng/kg)	Sites (%)		
					agricoles	prairies	forestiers
<i>Triazines</i>							
Prométryne	23	8	8687	521	91	9	0
DIA	20	63	4651	598	80	10	10
Méthoprotryne	3	9	3109	288	100	0	0
Cyanazine	4	15	2918	163	75	25	0
Terbutylazine	27	8	2446	217	85	7	7
Amétryne	8	8	1740	205	63	25	13
Prométon	7	8	1496	646	43	57	0
Simazine	53	8	521	83	79	15	6
Desmétryne	23	31	451	125	78	13	9
Propazine	23	8	436	81	91	4	4
DEA	42	32	258	86	74	10	17
Atrazine	84	8	145	36	75	15	10
Atraton	0	18	-	-	-	-	-
<i>Phénylurées</i>							
Linuron	63	17	6263	269	79	13	8
IPPU	23	8	5744	462	65	35	0
Diuron	59	18	3500	469	80	12	8
Néburon	54	31	2818	411	76	17	7
Isoproturon	67	17	1173	68	85	10	4
Fénuron	41	9	995	266	73	12	15
DCPU	47	32	284	28	70	23	6
DCPMU	67	16	228	44	82	10	7
IPPMU	75	8	181	46	92	5	3
Monuron	29	9	166	62	69	14	17
Monolinuron	30	8	71	37	93	3	3
Méthabenzthiazuron	30	19	46	29	80	13	7

La limite de quantification est de 0,02 µg/kg pour les insecticides organochlorés. Les concentrations varient de 0,04 µg/kg pour le δ-HCH à 21,8 µg/kg pour le p,p'-DDT. Les teneurs moyennes vont de 0,03 ng/kg pour le δ-HCH à 1,09 µg/kg pour le p,p'-DDE. Le lindane est le composé avec la plus forte fréquence de détection dans les sols. Les



résidus d'insecticides sont majoritairement retrouvés dans les sites agricoles par rapport aux sites de prairies et de forêts. Sur la totalité des sols étudiés, sont détectés 7 insecticides dans 50% des sites et 6 insecticides dans 25% des sites [Villaneau et al., 2011].

*Tableau 2 : Teneurs de 12 insecticides organochlorés dans des sols français [Villaneau et al., 2011]*

Insecticides organochlorés	Nombre de sols > LOQ	LOQ (µg/kg)	Maximale (µg/kg)	Moyenne (µg/kg)	Sites (%)		
					agricoles	prairies	forestiers
α-endosulfan	57	0,02	1,67	0,18	77	14	9
B-endosulfan	8	0,02	0,17	0,06	63	0	38
α-HCH	13	0,02	0,10	0,04	54	31	15
δ-HCH	4	0,02	0,04	0,03	75	25	0
p,p'-DDD	62	0,02	1,69	0,27	74	13	13
p,p'-DDE	97	0,02	21,8	1,09	71	19	10
p,p'-DDT	87	0,02	5,11	0,55	74	15	11
Aldrine	17	0,02	1,01	0,15	71	18	12
Endrine	8	0,02	0,88	0,41	63	38	0
Dieldrine	26	0,02	0,37	0,05	73	15	12
Lindane	105	0,02	4,92	0,76	70	21	10
Heptachlore	31	0,02	0,30	0,07	84	10	6

Des sols ont été échantillonnés au printemps 2016 dans la zone atelier Plaine et Val de Sèvre [Bretagnolle et al., 2018 ; <http://www.za.plainevalsevre.cnrs.fr>], site socio-écologique à long terme. Soixante parcelles paysagères de 1 km<sup>2</sup> ont été sélectionnées sur lesquelles un total de 180 sols ont été prélevés dans des prairies, des bordures de haie, et dans 52 champs arables ensemencés de céréales d'hiver, dont 44 de blé d'hiver, 6 d'orge d'hiver et 2 de petit épeautre. Les parcelles agricoles étaient en agriculture biologique depuis au moins 3 ans au moment de l'échantillonnage. Pour chaque parcelle, quelle que soit la taille des habitats sélectionnés (champs de céréales, prairies, haies), trois sous-échantillons de profondeur 0-5 cm ont été prélevés en utilisant une tarière de 5 cm de diamètre. Ces sous-échantillons ont été mélangés et homogénéisés pour obtenir un échantillon composite. Les produits phytopharmaceutiques ont été sélectionnés pour analyse sur la base de la fréquence et la quantité d'application sur la zone agricole d'échantillonnage enregistrées dans les enquêtes réalisées auprès des agriculteurs au cours des cinq dernières années. Trente-et-un produits phytopharmaceutiques ont été étudiés dont neuf insecticides, dix fongicides et douze herbicides. Parmi eux, l'acétochlore et la bifenthrine sont interdits depuis 2013 (Tableau 3). Sur les 31 PPP, 27 ont été détectés dans les 180 sols lesquels contenaient au moins 1 composé et jusqu'à 5 composés pour 83 % d'entre eux. L'herbicide diflufénican, l'insecticide imidaclopride

et les fongicides boscalide et époxiconazole ont été retrouvés respectivement dans 90%, 89%, 85% et 79% des sols. Les teneurs maximales en diflufénican, imidaclopride, boscalide et époxiconazole sont respectivement 1361, 160, 1212 et 283 µg/kg.

*Tableau 3 : Fréquence et teneur de 31 PPP dans des sols français [Pélosi et al., 2021]*

Pélosi Céline – Agriculture, Ecosystems and Environment – 180 sols - France - 2021			
Composés	Dose d'épandage recommandée (µg/kg)	Nombre de sols positifs	Maximale (µg/kg)
Diflufénican	250	162	1361
Imidaclopride	168	160	160
Boscalide	467	155	1212
Epoxiconazole	153	145	283
Prochloraz	600	96	485
Napropamide	1680	94	19,7
Cyproconazole	133	82	246
Métazachlore	1333	75	4,2
S-métolachlore	2000	65	8,3
Métrafénone	200	61	187
Pendiméthaline	1540	57	923
Pyraclostrobine	221	56	53,9
Propiconazole	167	47	87,1
Aclonifen	1200	41	34,5
Clomazone	159	39	1,0
Thiaméthoxame	53	37	2,0
Pirimicarb	334	35	1,4
Metconazole	120	28	75,2
Thiaclopride	83	25	1,4
Fluoxastrobin	266	25	8,6
Diméthachlor	1000	16	1,5
Pyroxsulam	25	15	99,1
Cloquintocet-mexyl	25	14	15,4
Acétochlore	2447	12	48,8
Cyperméthrine	33	5	50,9
Fenpropidine	1498	3	92,8
Tau-fluvalinate	96	2	1,6
Lambda-cyhalothrine		0	-
Bifenthrine		0	-
Deltaméthrine		0	-
Cycloxydim		0	-

Seuls 4 PPP n'ont pas été détectés dans les 180 sols analysés. Il s'agit des composés lambda-cyhalothrine, bifenthrine, deltaméthrine (insecticides) et cycloxydim (herbicide).

Une étude menée dans plusieurs pays européens a permis une première évaluation à grande échelle de la distribution (occurrence et concentrations) de l'herbicide glyphosate et de son principal métabolite, l'acide aminométhylphosphonique (AMPA), dans 317 terres arables agricoles de l'Union Européenne (UE). Les échantillons de sol sont issus des sites du réseau européen LUCAS (Land Use/Cover Area Frame) et ont été

prélevés entre avril et octobre 2015 sur un horizon 0-15/20 cm. La sélection des sites était basée sur le pourcentage le plus élevé de surface agricole et la plus forte utilisation de produits phytopharmaceutiques par hectare de terres arables. Les pays européens concernés par cette étude étaient l'Allemagne, le Danemark, l'Espagne, la France, la Grèce, la Hongrie, l'Italie, les Pays-Bas, la Pologne, le Portugal et le Royaume-Uni. Le glyphosate et/ou l'AMPA étaient présents dans 45% des terres collectées en provenance de ces onze pays et de six systèmes de culture. Pour la France (Tableau 4), huit sites ont été sélectionnés dont deux au Nord (2 sols), trois à l'ouest (10 sols), un au sud-ouest (2 sols) et deux au sud-est (11 sols). Sur les vingt-cinq sols analysés, le glyphosate et l'AMPA ont été détectés respectivement dans neuf et quinze échantillons de sol avec des gammes de concentration de 0,05 à 0,27 mg/kg et 0,06 à 0,78 mg/kg.

*Tableau 4 : Fréquence et teneurs dans les sols français [Silva et al., 2018]*

Vera Silva – Science of the Total Environment – Europe - 317 sols de surface – horizon 0-15/20 cm - 2018							
NUTS 2	Nombre	Glyphosate (LOQ < 0,05 mg/kg)			AMPA (LOQ < 0,05 mg/kg)		
France	Sites	Sols positifs	Teneur (mg/kg)	Médiane (mg/kg)	Sols positifs	Teneur (mg/kg)	Médiane (mg/kg)
FR22	1	1 (100%)	0,17		1 (100%)	0,74	
FR25	1	1 (100%)	0,06		0	-	
FR51	1	0	-		1 (100%)	0,23	
FR52	6	2 (33%)	0,09 – 0,10	0,10	4 (67%)	0,09 – 0,16	0,12
FR53	3	2 (67%)	0,05 – 0,07	0,06	2 (67%)	0,06 – 0,27	0,16
FR61	2	0	-		1 (50%)	0,13	
FR81	7	3 (43%)	0,07 – 0,27	0,08	5 (71%)	0,06 – 0,78	0,09
FR82	4	0	-		1 (25%)	0,07	

Pour l'ensemble des onze pays étudiés en Europe (Tableau 5), les gammes de concentration du glyphosate et de l'AMPA s'étendent respectivement de 0,05 à 2,05 mg/kg et de 0,05 à 1,92 mg/kg. Les 317 sols européens de surface sont positifs au glyphosate et à l'AMPA respectivement pour 21% et 42% des sols étudiés. Les teneurs les plus fortes sont relevées dans le sud-ouest de l'Europe (Portugal) et observées pour des sols provenant de cultures permanentes avec 30% et 41% de positifs respectivement en glyphosate et AMPA. D'autre part, les teneurs les plus faibles sont relevées dans le nord de l'Europe (Allemagne, Royaume-Uni) et observées pour des sols provenant de cultures de légumineuses sèches et fourragères avec 5% et 29% de positifs respectivement en glyphosate et AMPA.

*Tableau 5 : Fréquence et teneurs de glyphosate et AMPA dans des sols agricoles européens et selon le type de cultures [Silva et al., 2018]*

Vera Silva – Science of the Total Environment – Europe - 317 sols de surface – horizon 0-15/20 cm - 2018							
Echantillons de sol	Nombre de sols	Glyphosate (LOQ < 0,05 mg/kg)			AMPA (LOQ < 0,05 mg/kg)		
		Sols positifs	Teneur (mg/kg)	Médiane (mg/kg)	Sols positifs	Teneur (mg/kg)	Médiane (mg/kg)
<i>Tous les pays</i>	317	67 (21%)	0,05 – 2,05	0,14	133 (42%)	0,05 – 1,92	0,15
<i>Région européenne</i>							
Europe du Nord	60	16 (27%)	0,05 – 0,34	0,12	42 (70%)	0,05 – 0,61	0,14
Europe du Sud	107	24 (22%)	0,07 – 2,05	0,48	30 (28%)	0,06 – 1,92	0,19
Europe de l'Est	60	6 (10%)	0,05 – 0,57	0,11	20 (33%)	0,06 – 0,73	0,15
Europe de l'Ouest	90	21(23%)	0,05 – 0,59	0,10	41 (46%)	0,05 – 1,03	0,14
<i>Pays</i>							
Royaume-Uni	30	8 (27%)	0,05 – 0,21	0,15	18 (60%)	0,07 – 0,59	0,15
Danemark	30	9 (27%)	0,06 – 0,34	0,11	24 (80%)	0,05 – 0,61	0,14
Portugal	17	9 (53%)	0,43 – 2,05	1,14	9 (53%)	0,42 – 1,92	0,73
Italie	30	5 (17%)	0,09 – 0,18	0,13	5 (17%)	0,06 – 1,38	0,10
Grèce	30	3 (10%)	0,39 – 0,63	0,54	5 (17%)	0,16 – 0,38	0,21
Espagne	30	7 (23%)	0,07 – 0,95	0,22	11 (37%)	0,06 – 0,27	0,09
Hongrie	30	4 (13%)	0,05 – 0,57	0,10	6 (20%)	0,06 – 0,73	0,23
Pologne	30	2 (7%)	0,08 – 0,23	0,16	14 (47%)	0,06 – 0,42	0,14
Pays-Bas	30	7 (23%)	0,05 – 0,59	0,13	12 (40%)	0,05 – 1,03	0,13
France	30	9 (30%)	0,05 – 0,27	0,08	15 (50%)	0,06 – 0,78	0,13
Allemagne	30	5 (17%)	0,07 – 0,24	0,13	14 (47%)	0,07 – 0,54	0,15
<i>Système de culture</i>							
Céréales	112	18 (16%)	0,05 – 0,60	0,11	46 (41%)	0,05 – 0,62	0,13
Plantes-racines	27	6 (22%)	0,05 – 0,59	0,33	14 (52%)	0,05 – 1,03	0,12
Cultures industrielles non permanentes	23	5 (22%)	0,05 – 0,21	0,07	11 (48%)	0,06 – 0,59	0,16
Légumineuses sèches et cultures fourragères	21	1 (5%)	0,06		6 (29%)	0,07 – 0,17	0,11
Cultures permanentes	101	30 (30%)	0,07 – 2,05	0,17	41 (41%)	0,06 – 1,92	0,21
Légumes	9	2 (22%)	0,13 – 0,14	0,14	3 (33%)	0,07 – 0,32	0,17
Autres	24	5(21%)	0,05 – 0,95	0,15	12 (50%)	0,06 – 0,74	0,08

Dans la continuité, une seconde étude a été réalisée au niveau européen à partir des mêmes échantillons de sols du réseau LUCAS. La distribution de 76 résidus de produits phytopharmaceutiques a été évaluée dans les 317 échantillons de terres arables agricoles (Tableau 6). Plus de 80% des échantillons de terres se sont révélés positifs dont 25% des sols avec un résidu de PPP et 58% des sols avec au moins deux résidus de PPP. Les composés retrouvés dans les sols le plus fréquemment et aux concentrations les plus élevées sont l'herbicide glyphosate et son métabolite, l'AMPA, les fongicides à

large spectre boscalide, tébuconazole et époxiconazole, l'insecticide DDT et ses métabolites (DDE, DDD). Les teneurs maximales relevées étaient de 2,05 mg/kg pour le glyphosate, de 1,92 mg/kg pour l'AMPA, de 0,41 mg/kg pour le boscalide, de 0,31 mg/kg pour le DDE, de 0,19 pour le tébuconazole et de 0,16 mg/kg pour l'époxiconazole. La teneur maximale en mélange de PPP était de 2,87 mg/kg dans un échantillon de sol.

Tableau 6 : Fréquence et teneurs de résidus de PPP dans des sols agricoles européens [Silva et al., 2019]

Vera Silva - Science of the Total Environment - 2019 (317 sols de surface européens : horizon 0-15/20 cm)				
*NA : non applicable				
Composé	LOQ (mg/kg)	Nombre de sols $\geq$ LOQ (% de sols)	Médiane (mg/kg)	Maximale (mg/kg)
AMPA	0,05	133 (42%)	0,15	1,92
Boscalide	0,01	87 (27%)	0,04	0,41
Epoxiconazole	0,01	75 (24%)	0,02	0,16
DDE pp'	0,005	72 (23%)	0,02	0,31
Glyphosate	0,05	67 (21%)	0,14	2,05
Phthalimide	0,005	59 (19%)	NA*	NA*
Tébuconazole	0,01	39 (12%)	0,02	0,19
DDD op'	0,005	23 (7%)	0,01	0,04
DDT pp'	0,005	23 (7%)	0,01	0,05
Imidaclopride	0,01	23 (7%)	0,02	0,06
Prothioconazole	0,01	23 (7%)	0,04	0,14
Folpet	0,005	22 (7%)	0,01	0,03
Azoxystrobine	0,01	22 (7%)	0,03	0,25
Linuron	0,01	21 (7%)	0,03	0,28
Métamitron	0,01	16 (5%)	0,02	0,07
Dieldrine	0,005	15 (5%)	0,01	0,06
Diméthomorphe	0,01	12 (4%)	0,02	0,08
Difénconazole	0,01	11 (3%)	0,03	0,24
DDD pp'	0,005	10 (3%)	0,01	0,04
Carbofuran	0,01	8 (3%)	0,01	0,02
Propiconazole	0,01	8 (3%)	0,02	0,04
Terbutylazine	0,01	8 (3%)	0,02	0,02
DDTs		78 (25%)	0,03	0,31

La famille des chlorotriazines et métabolites a fait l'objet au printemps 2015 d'une étude en république Tchèque sur 75 sols cultivés de plaine inondable (Tableau 7). A la période d'échantillonnage, la dernière application d'herbicide autorisé (terbutylazine) et interdit (atrazine, simazine) a été réalisé respectivement 6 mois et une dizaine d'années auparavant.

L'atrazine n'a pas été détectée dans les sols et la simazine n'a été décelée que dans un seul sol. La terbutylazine n'est retrouvée que dans 17% des échantillons de sol avec une gamme de concentration allant de 7 à 38  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Par contre, les métabolites de forme 2-hydroxy des composés atrazine, simazine et terbutylazine sont présentes dans la majorité des sols avec des teneurs maximales plus élevées respectivement de 123, 24 et 75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

**Tableau 7 : Fréquence et teneurs de PPP dans des sols agricoles de la République Tchèque [Scherr et al., 2017]**

Scherr K. E. (2017) Environmental Pollution - 2017	Nombre de positifs sur les 75 sols (horizon 0-30 cm)	République Tchèque	
		Gamme de teneur µg/kg	Médiane µg/kg
Atrazine	0	< 4	
2-hydroxy-atrazine	29	14,6 - 123	26,6
Méthoxy-atrazine	1	0,6	0,6
Dééthyl-atrazine	0		
Simazine	1	8,7	8,7
2-hydroxysimazine	33	0,8 - 24,4	1,7
Déisopropyl-atrazine ou Dééthyl-simazine	9	11,7 - 30,9	12,6
Dééthyl-déisopropyl-atrazine ou Di-dééthyl-simazine	0	< 0,4	
Terbutylazine	13	7,3 - 37,6	10,8
2-hydroxy-terbutylazine	62	5,2 - 74,5	12,3
Dééthyl-terbutylazine	15	1,3 - 7,3	2,4
2-hydroxy-dééthyl-terbutylazine	7	1,3 - 2,5	1,2

Cette étude a été étendue par la suite à 51 autres composés et 9 métabolites recherchés dans les 75 sols arables agricoles de la république Tchèque échantillonnés au moins 6 mois après la dernière application de PPP (Tableau 8). Les sols analysés contenaient fréquemment de multiples résidus de PPP avec plus de 5 composés retrouvés dans 51% des sols et plus de 3 composés dépassant la concentration seuil de 0.01 mg/kg dans 36% des sols. Les PPP le plus fréquemment retrouvés sont les herbicides triazines (89% des sols), les fongicides triazoles (73% des sols), les chloroacétanilides (25% des sols), le fongicide fenpropidine (20% des sols) et l'herbicide diflufénican (17% des sols).

**Tableau 8 : Fréquence et teneurs de PPP dans des sols agricoles de la République Tchèque [Hvězďová et al., 2018]**

Martina Hvězďová Science of the Total Environment – 2018 (suite des travaux de Kerstin E. Scherr)	Nombre de positifs sur les 75 sols agricoles (horizon 0-30 cm)	Teneur en mg/kg
Terbutylazine Eq (avec métabolites)	62	0,019 – 0,100
2-hydroxy-terbutylazine	62	0,014 – 0,075
Epoxyconazole	36	0,015 – 0,033
Simazine Eq (avec métabolites)	33	0,003 – 0,037
2-hydroxy-simazine	33	0,003 – 0,025
Atrazine Eq (avec métabolites)	32	0,033 – 0,135
2-hydroxy-atrazine	29	0,030 – 0,125
Tébuconazole	27	0,011 – 0,030
Flusilazole	18	0,010 – 0,022
Prochloraz	16	0,010 – 0,030
Fenpropidine	15	0,025 – 0,063
Déséthyl-terbutylazine	15	0,005 – 0,010
Diflufénican	13	0,028 – 0,052

Martina Hvězdová	Nombre de positifs	Teneur en mg/kg
Terbutylazine	13	0,013 – 0,040
S-métolachlore Eq (avec métabolites)	10	0,020 – 0,075
Propiconazole	10	0,010 – 0,015
Déisopropyl-atrazine	9	0,015 – 0,033
Métazachlore Eq (avec métabolites)	8	0,020 – 0,060
Quinoxyfen	8	0,010 – 0,013
Carbendazim	8	0,010 – 0,022
Métazachlore-ESA	8	0,010 – 0,020
S-métolachlore-ESA	7	0,006 – 0,014
Azoxystrobin	7	0,011 – 0,025

En Suisse, le réseau de surveillance des sols, NABO, a archivé des sols de l'horizon arable prélevés, séchés, tamisés et stockés de 1995 à 2008. De manière à évaluer la persistance de 80 PPP et plus de 90 métabolites dans les sols agricoles, 29 sols archivés, correspondant à 14 sites du NABO, ont été sélectionnés en incluant les sites avec une rotation des cultures, les vignobles, les vergers et les cultures légumières. Les résultats montrent de grandes disparités entre les sites et les types de culture (Tableau 9). Pour la majorité des sites, une quinzaine de PPP ont été détectés dans 45% des sols et à des concentrations comprises entre 1 et 330 µg/kg ps. De plus, des métabolites ont été détectés dans 47% des sols où le composé « parent » a été appliqué.

*Tableau 9 : Fréquence et teneurs de PPP dans des sols agricoles de la Suisse [Chiaia-Hernandez et al., 2017]*

Aurea C. Chiaia-Hernandez Science of the Total Environment Suisse - 2017	Nombre de sols positifs	Fréquence de sols positifs (%)	Gamme de teneur µg/kg de ps
Simazine	28	97	1 - 80
Atrazine	25	86	2 - 250
Tébutam	23	79	1 - 20
Carbendazime	21	72	1 - 60
Terbutylazine	18	62	1 - 9
Dinoseb	17	59	2 - 320
Métolachlore	16	55	2 - 25
Alachlor	15	52	1 - 40
Cyprodinil	14	48	1 - 30
Diuron	14	48	2 - 330
Linuron	14	48	2 - 190
Pendiméthaline	14	48	2 - 160
Chlortoluron	12	41	3 - 6
Ethofumésate	12	41	2 - 80
Fludioxonil	12	41	2 - 330
Isoproturon	12	41	2 - 4
Mécoprop	11	38	4 - 20
Métamitron	11	38	6 - 140
Propiconazole	11	38	1 - 5
Fenpropidine	10	34	1 - 14

Les deux composés les plus retrouvés sont deux herbicides interdits, l'atrazine et la simazine, avec respectivement 97% et 86% de cas positifs et des teneurs maximales de

250 et 80 µg/kg. Les composés avec les teneurs maximales les plus élevées sont le diuron, le fludioxonil et le dinosèbe avec une teneur supérieure ou égale à 320 µg/kg.

Dans la continuité de cette étude, une nouvelle sélection de 13 sols archivés par le réseau NABO correspondant à des sites d'agriculture semi-urbaine, urbaine et des jardins publics (Tableau 10). Dans les sols d'agriculture semi-urbaine, l'atrazine est le composé essentiellement détecté avec une concentration maximale de 45 µg/kg. Dans les sols d'agriculture urbaine, les composés diuron, difénoconazole et diflufénican sont principalement détectés avec des concentrations maximales respectives de 260, 150 et 95 µg/kg. Dans les sols de jardins publics, le propiconazole et le diuron sont retrouvés à des teneurs maximales plus faibles respectivement de 15 et 5 µg/kg.

*Tableau 10 : Teneurs de PPP dans des sols agricoles de la Suisse [Chiaia-Hernandez et al., 2020]*

Aurea C. Chiaia-Hernandez (2020) Science of the Total Environment	Teneur en PPP des sols en µg/kg		
	Agriculture semi-urbaine	Agriculture urbaine	Jardin public urbain
Atrazine	45	10	5
Diuron	< 5	260	< 5
Propiconazole	< 5	25	15
Difénoconazole	< 5	150	< 5
Diflufénican	< 5	95	< 5
Fluazinam	< 5	< 5	7
Bromochlorophène	< 5	< 5	< 5
Hexachlorophène	5	10	< 5
Triclosan	30	50	30
Fludioxonil	5	25	10
Triclocarban	45	5	< 5

Une autre étude du réseau NABO a porté sur des sols arables prélevés début mai 2016 sur 60 sites agricoles avec différents systèmes de gestion des sols dont le système conventionnel avec labour, le système conventionnel sans labour et le système biologique. Les terres agricoles ont été réparties de manière égale dans deux zones d'échantillonnage, l'une située dans le nord-est et l'autre dans le sud-ouest de la Suisse avec 20 sites choisis pour chacun des trois systèmes de gestion agricole. Les champs d'agriculture conventionnelle ont mis en oeuvre le travail du sol sur un horizon de 20 à 25 cm de profondeur. Les champs d'agriculture conventionnelle avec et sans labour des sols ont reçu généralement l'application d'engrais synthétiques et de produits phytopharmaceutiques. Les champs d'agriculture biologique ont été labourés sur l'horizon 0-20/25 cm mais n'ont pas reçu d'engrais synthétiques et de produits phytopharmaceutiques. Le blé d'hiver a été semé dans tous les champs l'année précédente.



Tableau 11 : Fréquence et teneurs de PPP dans des sols agricoles de la Suisse [Riedo et al., 2021]

Judith RIEDO – Environmental Science and Technology – 2021					
Composés	LOQ µg/kg ps	Minimale µg/kg ps	Maximale µg/kg ps	Médiane µg/kg ps	Nombre de sols positifs
<i>Insecticides</i>					
Chlorpyrifos	36	36	380	79	6
Clothianidine	0,15	0,15	57	1,8	55
Fipronil	0,35	0,35	0,35	0,35	1
Imidaclopride	0,14	0,14	24	2,1	59
Pirimicarbe	0,059	0,059	17	0,85	39
Thiaclopride	0,073	0,079	14	0,19	10
Thiaméthoxame	0,15	0,15	24	1,6	21
<i>Fongicides</i>					
Azoxystrobine	0,16	0,39	810	5,5	51
Boscalide	0,51	0,92	110	5,1	24
Carbendazim	0,13	0,13	11	0,78	79
Cyproconazole	0,19	0,26	92	0,87	30
Cyprodinil	0,60	0,68	330	2,0	22
Epoxiconazole	0,10	0,23	150	3,8	61
Fenpropidine	0,15	0,15	7,5	0,39	23
Fludioxonil	0,68	0,68	6,3	1,4	15
Fluopicolide	0,086	0,24	0,99	0,37	7
Fluopyram	1,1	1,3	1,3	1,3	1
Flusilazole	0,38	0,39	11	1,1	31
Fluxapyroxad	0,087	0,13	9,1	0,15	5
Métalaxyl	0,13	0,14	21	0,34	44
Propiconazole	0,85	0,85	18	1,3	21
Pyrifénox	3,8	< LOQ	NA	NA	0
<i>Fongicides</i>					
Tébuconazole	0,38	0,38	40	1,2	33
Trifloxystrobine	0,037	0,11	3,6	0,29	21
<i>Herbicides</i>					
2,6-Dichlorbenzamid	0,17	0,20	1,3	0,49	5
1-(4-Isopropylphényl)urée	0,25	0,25	2,4	0,95	5
Acétochlore	1,1	< LOQ	NA	NA	0
Alachlor	0,78	< LOQ	NA	NA	0
Atrazine	0,12	0,23	15	1,1	83
2-Hydroxyatrazine	0,14	0,21	108	13	95
Dééthylatrazine	0,69	0,69	8,1	1,2	19
6-Déisopropylatrazine	0,14	0,14	2,3	0,43	42
Chloridazon	0,14	0,14	34	2,8	59
Diuron	0,70	< LOQ	NA	NA	0
Ethofumésate	0,89	2,5	32	6,2	29
Isoproturon	0,26	0,26	24	0,66	41
Linuron	0,12	0,12	230	0,88	68
Métamitron	0,45	0,45	14	3,5	44
Métolachlore-ESA	1,2	2,3	4,1	3,1	6
Métolachlore-OA	4,6	< LOQ	NA	NA	0
Napropamide	0,072	0,18	58	2,6	67
Orbencarbe	0,27	0,36	20	4,5	20
Oryzaline	0,12	0,33	0,33	0,33	1
S-Métolachlore	0,27	0,28	79	2,5	45
Terbutylazine	0,13	0,13	97	0,62	67
Terbutylazine-déséthyl	0,29	0,31	25	2,1	22

Les sols prélevés ont été débarrassés des végétaux, homogénéisés, tamisés à 2 mm et stockés à -20°C dans l'attente des analyses. Les 46 PPP recherchés dans les sols étaient 16 herbicides et 8 métabolites, 17 fongicides et 7 insecticides, correspondant à des molécules émergentes conçues pour être moins persistantes et plus facilement biodégradables. Au total, 100 champs ont été étudiés dont 60 champs d'agriculture conventionnelle et 40 champs d'agriculture biologique. Des PPP sont retrouvés dans quasiment tous les sols y compris les sols d'agriculture biologique (Tableau 11). Les PPP les plus fréquemment détectés sont les fongicides carbendazim (79%) et époxiconazole (61%), les herbicides atrazine (83%) et son métabolite 2-hydroxyatrazine (95%) et le linuron (68%), les insecticides imidaclopride (59%) et clothianidine (55%). Les teneurs maximales les plus élevées ont été observées pour les fongicides azoxystrobine (810 µg/kg ps), cyprodinil (330 µg/kg ps), époxiconazole (150 µg/kg ps) et boscalide (110 µg/kg ps), les herbicides linuron (230 µg/kg ps), 2-hydroxyatrazine (108 µg/kg ps) et terbutylazine (97 µg/kg ps), et l'insecticide chlorpyrifos (380 µg/kg ps).

En Espagne, une étude a été menée sur 3 années consécutives pour la détermination des niveaux de concentration de PPP dans des sols agricoles de zones d'agriculture intensive ayant eu recours pendant des décennies à l'application extensive de PPP et à l'usage de pratiques agricoles inadéquates telles que la combustion de végétaux et de matières plastiques. Le programme de surveillance a été divisé en 3 échantillonnages, un par an, pour l'évaluation des teneurs de 126 PPP, 97 composés polaires et 27 non polaires, dans les 12 sols prélevés représentatifs. L'échantillonnage de la première année (septembre 2009) a permis d'établir le bilan en PPP dans les sols. Les prélèvements des deux années suivantes (septembre 2010 et avril 2011) ont été effectués pour étudier l'évolution des teneurs en PPP après l'amélioration des pratiques agricoles. Une diminution des teneurs en PPP a ainsi été observée au terme des 3 ans (Tableau 12). Les composés les plus fréquemment retrouvés avec un taux de plus de 50% de positifs dans les sols sont les métabolites d'insecticides organochlorés pp'-DDE (81%) et endosulfan éther (78%), le fongicide procymidone (69%), les insecticides bifenthrine (58%) et imidaclopride (50%). Les teneurs maximales ont été observées pour les fongicides procymidone (337 mg/kg), bupirimate (228 µg/kg), dimétorphe (208 µg/kg), tétraconazole (156 µg/kg) et l'insecticide imidaclopride (118 µg/kg).

Tableau 12 : Fréquence et teneurs en PPP dans des sols agricoles d'Espagne [Padilla-Sánchez et al., 2015]

Juan A. Padilla-Sánchez – CLEAN – Espagne – 12 sols de surface représentatifs – horizon 0-5/15 cm Total de 36 sols analysés à 3 périodes: septembre 2009 – septembre 2010 – avril 2011						
Composés	Médiane µg/kg	Moyenne µg/kg	CV (%)	Maximale µg/kg	Minimale µg/kg	Nombre de sols positifs
Bifenthrin	9	13	12	38	2	21
Bromopropilate	8	8	5	16	2	7
Bupirimate	14	50	73	228	2	7
Cyproconazole	7	10	9	36	2	14
Cyprodinil	9	14	16	52	2	9
Dichloran	10	10		10	10	1
Difeconazole	7	7	3	10	5	2
Dimetomorph	57	77	67	208	8	14
Diniconazole	12	12		12	12	1
Endosulfan-α	12	12		12	12	1
Endosulfan-β	34	45	31	90	21	4
Endosulfan ether	9	13	17	84	1	28
Endosulfan sulfate	11	15	14	36	2	4
Etoprophos	6	6		6	6	1
Féranimol	5	9	7	19	2	5
Fipronil	53	53	68	102	5	2
Fludioxonil	9	23	30	86	2	11
Hexachlorobenzène	4	5	1	6	4	3
o,p'-DDD	2	3	2	7	2	13
pp'-DDD et op'-DDT	8	8		8	8	1
pp'-DDE	25	28	26	127	3	29
Penconazole	33	33	NA	33	33	1
Pentachlorobenzène	4	10	10	21	4	3
Piridaben	19	27	24	60	8	4
Piriproxifen	9	9		9	9	1
Procymidone	14	32	67	337	3	25
Propiconazole	38	38		38	38	1
Tétraconazole	9	31	51	156	2	7
Tétradiphon	14	32	44	97	2	4
Triadiméphon	7	10	11	35	2	12
Imidaclopride	30	39	35	118	2	18
Métamitrone	18	18	NA	18	18	1
Métazachlore	< LOQ					
Métolachlore	< LOQ					
Terbumétone	< LOQ					

Une étude a été mise en place en Espagne afin d'évaluer l'occurrence et la distribution saisonnière de 36 produits phytopharmaceutiques et de 11 métabolites dans 15 échantillons de sols prélevés sur un horizon 0-15 cm en 2019, à trois saisons de l'année, printemps, été et automne, dans des vignobles situés au nord de l'Espagne dans la région de la Rioja. Les 45 sols ont été séchés à l'air et tamisés à 2 mm avant analyse. Les résultats révèlent la présence d'un plus grand nombre de PPP au printemps (16 PPP) qu'en été et automne (11 PPP) dans les sols de vignobles (Tableau 13). Le fongicide boscalide est le composé le plus fréquemment retrouvé dans les sols aux trois saisons

étudiées avec 93, 80 et 73% de positifs au printemps, en été et en automne, respectivement. Les teneurs maximales les plus fortes sont relevées pour les fongicides boscalide (1143 µg/kg) au printemps, fluopyram en été et automne (916 et 936 µg/kg, respectivement).

*Tableau 13 : Fréquence et teneurs en PPP dans des sols de vignes d'Espagne [Manjarres-Lopez et al., 2021]*

Diana P. Manjarres-Lopez – Environmental pollution – 2021 – Espagne									
Fréquence de sols positifs et teneurs moyennes et maximales en PPP pour les 3 campagnes de prélèvement									
45 sols de vignes (horizon 0-15 cm)	Printemps (15 sols)			Eté (15 sols)			Automne (15 sols)		
	Positif %	Moy µg/kg	Max µg/kg	Positif %	Moy µg/kg	Max µg/kg	Positif %	Moy µg/kg	Max µg/kg
Métalaxyl	20	89	206	47	336	670	40	46	93
Tébuconazole	54	212	626	40	285	596	33	287	673
Boscalide	93	369	1143	80	245	763	73	266	614
Myclobutanil	66	52	208	20	44	102	27	53	111
Benalaxyl	53	23	74	20	106	260	13	44	46
Diméthomorphe	40	193	822	33	153	348	20	99	212
Flutriafol	33	19	47						
Cyproconazole	20	26	47						
Krésoxim-méthyl	20	19	33						
Fluopyram	60	206	805	47	241	916	40	249	936
Iprovalicarbe	33	19	37	7	20	20			
Cyprodinil	20	8	11						
Penconazole				7	14	14	20	17	20
Terbutylazine	7	21	21						
Pendiméthaline	40	64	100						
Imidaclopride				20	46	88	27	42	550
Méthoxyfénozide	47	117	270	34	75	265	20	28	42
Azinphos-méthyl	20	17	35						
Chlorpyrifos							13	18	21

En Pologne, une étude a porté sur l'évaluation de concentrations contemporaines en insecticides organochlorés et en PPP non chlorés dans 216 sols arables d'horizon 0-20 cm reflétant la diversité des districts géographiques, des conditions de la production agricole et des propriétés des sols (Tableau 14).

*Tableau 14 : Fréquence et teneurs en PPP dans des sols agricoles de Pologne [Ukalska-Jaruga et al., 2020]*

Ukalska-Jaruga A. – Molécules – Pologne – 216 sols agricoles de surface – horizon 0-20 cm – 2020					
Composés	Minimale µg/kg	Maximale µg/kg	Moyenne µg/kg	Médiane µg/kg	Nombre de sols positifs
pp'-DDT	0,12	203	18,2	8,54	216 (100%)
pp'-DDE	< 0,1	79,9	4,06	1,53	211 (98%)
pp'-DDD	< 0,1	268	23,6	9,58	211 (98%)
α-HCH	< 0,1	193	97,0	97,0	4 (2%)
β-HCH	< 0,1	1009	340	8,57	6 (3%)
γ-HCH (Lindane)	< 0,1	7,27	3,04	1,53	6 (3%)
Atrazine	< 0,01	15,9	0,63	0,38	173 (80%)
Carbaryl	< 0,01	28,1	2,11	0,77	45 (20%)
Carbofuran	< 0,01	0,54	0,45	0,46	4 (2%)

Le pp'-DDT, ses métabolites pp'-DDE et pp'-DDD, et l'herbicide atrazine sont des PPP interdits retrouvés respectivement dans 100, 98 et 80% des sols analysés à des teneurs maximales de 203, 80, 268 et 16 µg/kg.

En dehors de l'Europe, des études ont été réalisées comme en Turquie sur des sols agricoles de rizières irrigués par la rivière Ergene particulièrement polluée. Ainsi, 22 échantillons de sols ont été prélevés en janvier 2018 puis en octobre 2018 pour la recherche de 42 PPP (Tableau 15). Plusieurs résidus de PPP étaient présents dans tous les sols analysés tels les herbicides aclonifen et atrazine, les fongicides carbendazime, époxiconazole, prochloraz et tébuconazole (pour la période de janvier 2018) et le fongicide azoxystrobine (pour la période d'octobre 2018). Les teneurs maximales ont été relevées durant la période de janvier 2018 pour l'insecticide cyperméthrine (537 µg/kg) et l'herbicide oxadiazon (602 µg/kg), et durant la période d'octobre 2018 pour l'oxadiazon (2432 µg/kg).

*Tableau 15 : Fréquence et teneurs en PPP dans des sols agricoles de Turquie [Sefiloglu et al., 2021]*

Feride Oyku Sefiloglu – Journal of Agricultural and food chemistry – Turquie - 2021								
Composés	Janvier 2018 (22 sols) - µg/kg				Octobre 2018 (22 sols) - µg/kg			
	Min µg/kg	Max µg/kg	Med µg/kg	Freq %	Min µg/kg	Max µg/kg	Med µg/kg	Freq %
Acétamiprid	0,17	5,61	0,55	82	0,17	6,00	0,46	77
Aclonifen	0,67	1,54	0,83	100	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0
Atrazine	2,51	5,11	3,85	100	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0
Azoxystrobine	0,14	112	2,19	95	0,14	9,06	1,38	100
Boscalide	0,31	1,07	0,39	27	0,32	0,99	0,67	23
Carbendazim	0,25	4,66	0,92	100	0,49	14,8	3,51	64
Chloridazone	0,53	1,61	0,54	14	0,95	2,79	1,15	14
Cyperméthrine	9,05	537	29,3	27	7,66	141	11,4	18
Difénoconazole	0,16	0,86	0,34	64	0,18	7,86	0,58	73
Diuron	0,33	1,33	0,48	45	0,28	1,46	0,43	32
Epoxiconazole	0,29	33,9	1,28	100	0,34	44,6	1,27	82
Imidaclopride	0,29	6,52	1,24	86	0,12	46,5	1,40	77
Oxadiazon	34,6	602	294	68	48,8	2432	505	73
Prochloraz	0,32	8,00	0,99	100	0,35	7,77	1,29	86
Tébuconazole	0,28	17,0	0,99	100	0,06	9,70	0,84	82

En Argentine, une étude de caractérisation spatio-temporelle des produits phytopharmaceutiques dans les sols a été menée afin d'étudier la possible contamination des champs avec une agriculture basée sur l'agroécologie (ABA) par des champs avec une agriculture basée sur l'utilisation de produits chimiques (CBA). Deux campagnes d'échantillonnage ont été réalisées auprès d'un établissement agricole, La Aurora, situé dans la pampa argentine, reconnu par la FAO pour ses pratiques agroécologiques et jouxtant des champs de production agricole utilisant des intrants chimiques. Les

campagnes se sont déroulées en juillet et novembre 2016. Dix sites d'échantillonnage ont été sélectionnés dont trois au centre des champs ABA et sept à proximité des champs CBA. Chaque sol a été homogénéisé et tamisé à 2 mm pour la recherche de 16 herbicides, de 3 métabolites d'herbicides et de 3 fongicides (Tableau 16).

*Tableau 16 : Fréquence et teneurs en PPP dans des sols traités et non traités en Argentine [Bernasconi et al., 2021]*

Constanza Bernasconi – Agriculture, Ecosystems and Environment – 2021 – Argentine								
LOD / LOQ : limite de détection/qualification – ps : poids sec – Med : médiane – Freq : fréquence								
Année 2016	3 sols non traités ABA				7 sols traités CBA			
Composés	Min µg/kg ps	Max µg/kg ps	Med µg/kg ps	Freq %	Min µg/kg ps	Max µg/kg ps	Med µg/kg ps	Freq %
Glyphosate (Juillet)	8,52	98,9	27,0	100	65,4	383	238	100
Glyphosate (Novembre)	2,0 (LOD)	47,8	32,2	82	86,8	1269	580	100
AMPA (Juillet)	2,0 (LOD)	48,3	15,5	44	456	1788	759	100
AMPA (Novembre)	2,0 (LOD)	114	51,9	64	707	2919	1424	100
2,4-D (Juillet)	4,4 (LOD)	31,1	21,9	11	4,4	38,5	25,5	29
2,4-D (Novembre)	4,4 (LOD)	14,9 (LOQ)	-	23	4,4	14,9	-	43
Atrazine (Juillet)	0,01 (LOD)	1,16	0,38	22	0,01	2,12	0,08	36
Atrazine (Novembre)			0,45	14	0,01	0,28	0,07	71
Deséthyl-atrazine (Juillet)	0,07 (LOD)	0,37 (LOQ)		17	0,07	0,37		71
Deséthyl-atrazine (Novembre)	<0,07 (LOD)				<0,07			
Metsulfuron méthyl (Juillet)	<0,09 (LOD)				<0,09			
Metsulfuron méthyl (Novembre)	<0,09 (LOD)				0,09	5,02	3,46	71
Acétochlore (Juillet)	<0,15 (LOD)						0,53	14
Acétochlore (Novembre)	<0,15 (LOD)				<0,15			
Epoxiconazole (Juillet)	<0,60 (LOD)	4,73	2,96	11			9,96	14
Epoxiconazole (Novembre)	<0,60 (LOD)	18,4	1,2	14	0,60	13,4	11,7	29
Tébuconazole (Juillet)	<0,47 (LOD)				<0,47	11,1	1,91	71
Tébuconazole (Novembre)	<0,47 (LOD)	<1,5 (LOQ)		14	<0,47	1,97	1,27	57

Pour les 7 sites proches des champs CBA, le glyphosate et son métabolite AMPA sont détectés dans tous les sols prélevés en juillet et novembre 2016. Les teneurs maximales les plus élevées sont celles du glyphosate et de l'AMPA respectivement avec 383 et 1788 µg/kg ps pour l'échantillonnage de juillet 2016, et respectivement avec 1269 et 2919 µg/kg ps pour la période de novembre 2016. Ces deux composés sont également retrouvés dans les sites au centre de l'exploitation CBA avec 100% et 82% de sols positifs pour le glyphosate, et avec 44% et 64% de sols positifs pour l'AMPA, respectivement en juillet et novembre 2016. Les teneurs maximales les plus élevées dans ces sols sont mesurées pour le glyphosate avec 27 et 32 µg/kg ps et l'AMPA avec 16 et 52 µg/kg ps, respectivement en juillet et novembre 2016. D'autres composés sont également détectés dans les sols CBA et ABA, en particulier le 2,4 D et le fongicide époxiconazole à des fréquences moindres, au plus 43% et 29% respectivement, et des

teneurs maximales beaucoup plus faibles, au plus 39 et 18 µg/kg ps respectivement. D'autres composés ont été détectés mais à des teneurs très faibles, voire proches des limites de quantification, tels l'atrazine, la deséthylatrazine, le metsulfuron-méthyl, l'acétochlore et le tébuconazole.

Au Népal, la distribution et la concentration de produits phytopharmaceutiques a été étudiée dans 147 sols agricoles sur 3 profondeurs. Les échantillons de sol ont été prélevés sur des sites choisis au hasard dans des zones de culture maraîchère où la plupart des agriculteurs utilisent des pratiques agricoles intensives avec usage de PPP et quelques-uns une lutte intégrée contre les ravageurs sans PPP. Les groupes de PPP utilisés étaient représentatifs de l'utilisation et de la pollution en PPP au Népal. L'échantillonnage et le prélèvement des sols ont été réalisés pendant la saison maraîchère de 2017 à trois profondeurs 0-5 cm, 15-20 cm et 35-40 cm. Ainsi, 147 échantillons de sol ont été collectés provenant de 27 champs d'aubergine, de 36 champs de piment et de 84 champs de tomates. Par ailleurs, les sols avaient pour origine 114 champs de culture intensive et 33 champs de culture biologique. Il en a résulté que 60% des échantillons de sols se sont avérés positifs avec un seul résidu dans 25% des cas et au moins deux résidus dans 35% des cas (Tableau 17).

*Tableau 17 : Fréquence et teneurs en PPP des 147 sols traités et non traités au Népal [Bhandari et al., 2020]*

G. Bhandari – Chemosphere – 2020 - Népal								
Horizons des 147 sols (0-5cm) - (15-20cm) - (35-40cm) / Na = non applicable et ps = poids sec.								
Composés	33 sols non traités aux PPP				114 sols traités aux PPP			
	Min µg/kg ps	Max µg/kg ps	Moy µg/kg ps	Freq %	Min µg/kg ps	Max µg/kg ps	Moy µg/kg ps	Freq %
3,5,6-trichloro-2-pyridinol	Na	Na	Na	Na	2,63	57,4	10,4	32
Chlorpyrifos	Na	Na	Na	Na	10,5	177	40,8	10
Profénofos	Na	Na	Na	Na	1,09	3,37	1,75	4
Quinalphos	Na	Na	Na	Na	1,06	2,47	1,59	3
Triazophos	Na	Na	Na	Na	1,05	8,12	3,28	5
o,p'-DDT	Na	Na	Na	Na	1,60	4,28	2,85	3
p,p'-DDD	Na	Na	Na	Na	1,95	11,1	7,11	3
p,p'-DDE	Na	Na	Na	Na	1,0	13,9	3,31	16
p,p'-DDT	Na	Na	Na	Na	1,05	78,4	12,1	9
Chlorantraniliprole	Na	Na	Na	Na	1,08	14,2	3,17	31
Imidaclopride	1,02	1,17	1,10	6	1,16	31,6	5,52	23
Carbendazim	Na	Na	Na	Na	1,03	6,45	2,12	16
Métalaxyl	1,22	3,80	2,19	9	1,12	8,97	3,25	11
N-(2,6-diméthylphényl)- N-(méthoxyacétyl) alanine	Na	Na	Na	3	1,11	1,56	1,34	2
Emamectin	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Na	1

Les résidus de PPP ont été retrouvés dans les sols dans 39 combinaisons différentes de 15 PPP et principalement dans l'horizon arable. Les résidus de PPP ont été retrouvés essentiellement dans les sols provenant de l'agriculture conventionnelle (intensive) avec principalement des insecticides dont les organophosphorés, le chlorpyrifos et son métabolite TCP (total de 42% de positifs), les organochlorés interdits, le pp'-DDT et ses métabolites (31% de positifs), le chlorantraniliprole (31% de positifs), mais également trois fongicides dont l'imidaclopride, le carbendazim et le métalaxyl avec respectivement 23, 16 et 11% de positifs. Les gammes de concentrations mesurées allaient de 1,0 à 78,4 µg/kg ps pour les insecticides (maximum pour le pp'-DDT) et de 1,03 à 31,6 µg/kg ps pour les fongicides (maximum pour l'imidaclopride).

En Chine, une étude a été réalisée pour la composition et les caractéristiques de distribution spatio-temporelle de douze herbicides triazines dans les sols arables de culture de maïs issus des régions agricoles typiques de la province du Liaoning. Un total de 168 échantillons de sol a été prélevé sur l'horizon de profondeur 0-20 cm sur les terres agricoles et la banlieue de la ville de Shenyang à deux périodes, septembre 2011 et mai 2012. L'analyse des sols a révélé la présence principalement de 5 composés triazines dont l'atrazine et deux de ses métabolites (DEA, DEDIA), la simazine et la prométryne quelle que soit la saison du prélèvement (Tableau 18).

**Tableau 18 : Fréquence et teneurs en PPP de 42 sols agricoles en Chine [Wang et al., 2020]**

Xiaochun Wang – Bulletin of environmental contamination and technology – 2020 - Chine Sols (horizon 0-20cm) - LOD : limite de détection de 0,008 à 0,44 µg/L dans les extraits de sol							
Composés herbicides triazines	Printemps (µg/kg)			Été (µg/kg)			42 sols arables
	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Fréquence (%)
Atrazine	LOD	73,8	18,4	2,67	45,6	12,5	97,6
Simazine	LOD	0,77	0,28	LOD	0,51	0,21	90,5
Prométryne	LOD	14,8	1,83	LOD	9,44	1,00	76,2
Déséthyl-atrazine (DEA)	LOD	1,93	0,85	LOD	0,69	0,25	97,6
Déséthyl-déisopropyl-atrazine (DEDIA)	LOD	3,60	2,50	LOD	2,42	0,98	100,0

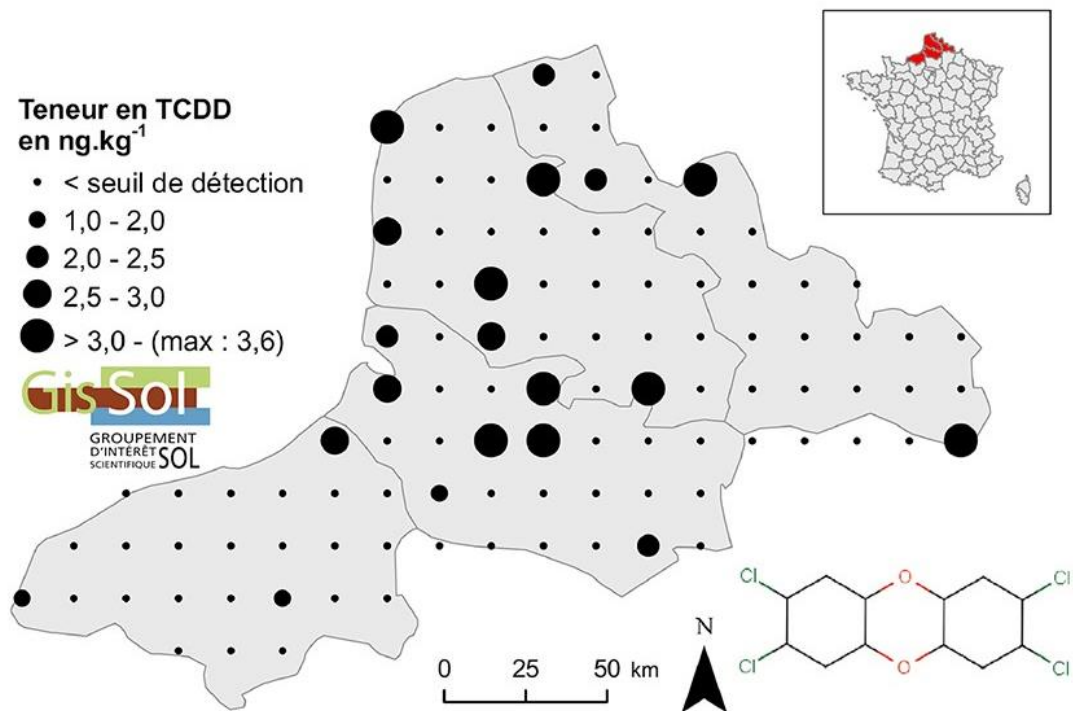
Les sols étaient ainsi positifs à hauteur de 100% pour le métabolite DEDIA, de 98% pour l'atrazine et le métabolite DEA, de 91% pour la simazine et de 76% pour la prométryne. Les teneurs maximales les plus élevées ont été observées pour l'atrazine à hauteur de 45,6 µg/kg en septembre 2011 et de 73,8 µg/kg en mai 2012.

#### **1.4.2. Les autres polluants organiques persistants**

En 2008, dans cadre du RMQS, Villaneau et al. (2011) ont mené une étude sur des sols français (horizon 0-30 cm) du Nord de la France pour la mesure de teneurs en



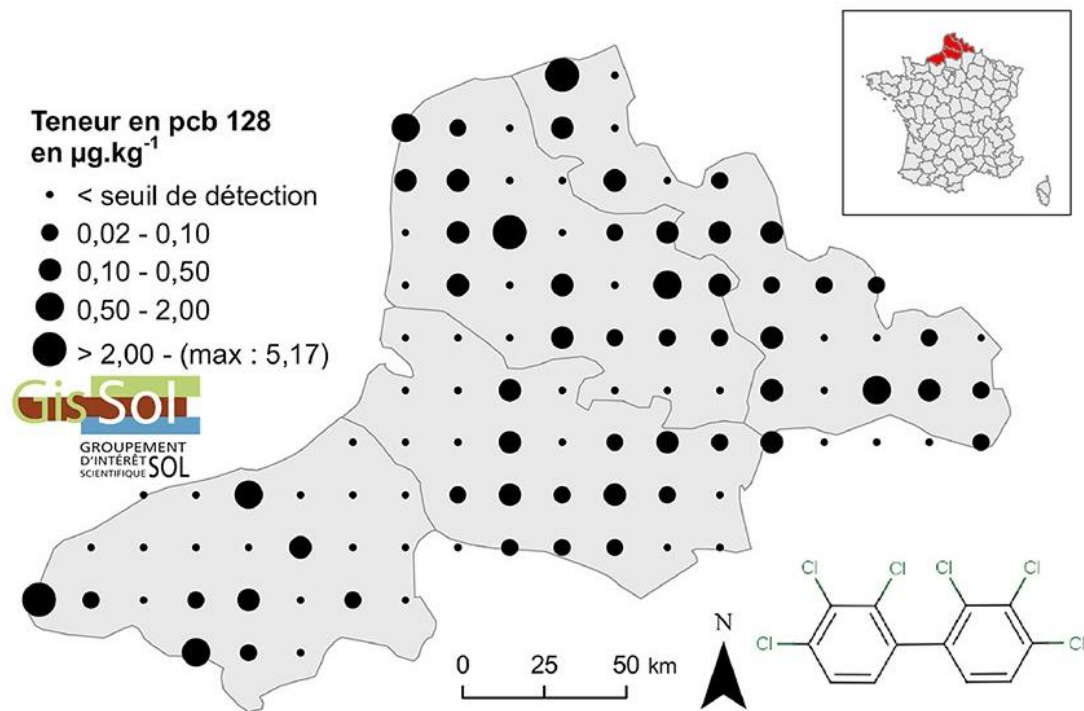
dioxines et PCB. Les teneurs en dioxine dite de « Seveso », la 2,3,7,8-TCDD (Figure 10), varient entre 1 et 4 ng/kg. On observe quelques valeurs élevées pour cette dioxine autour de certaines villes (Amiens, Arras, Calais, Boulogne-sur-Mer, Dunkerque, Saint-Omer) et autour de l'agglomération Lille-Roubaix-Tourcoing. La dioxine 2,3,7,8-TCDD, dioxine la plus toxique, est principalement concentrée dans les sols en milieu urbain avec une origine probablement à la fois industrielle, routière et domestique.



Source : Gis Sol, RMQS, 2008 ; Anses, programme POP-RMQS, 2009 ; IGN, Geofla®, 2008.

Figure 10 : Teneurs en 2,3,7,8-TCDD des horizons de surface (0-30cm) des sols du nord de la France – Gis Sol, Inrae, 2008

Par ailleurs, les PCB sont relativement peu présents dans les sols avec toutefois des valeurs plus élevées très ponctuelles et souvent à proximité des villes comme Calais, Dieppe, Dunkerque ou encore Le Havre. C'est le cas du PCB-128 avec une teneur allant 0,02 à 5,2 µg/kg (Figure 11). La contamination est probablement d'origine industrielle [Villaneau et al., 2011].



Source : Gis Sol, RMQS, 2008 ; Anses, programme POP-RMQS, 2009 ; IGN, Geofla®, 2008.

Figure 11 : Teneurs en PCB-128 des horizons de surface (0-30cm) des sols du nord de la France – Gis Sol, Inrae, 2008

En 2011, le RMQS a mené une étude sur l'ensemble de ses 2200 sites pour les HAP. Les teneurs les plus élevées en HAP s'observent dans les sols du nord et de l'est de la France et, dans une moindre mesure, le long de côtes atlantiques. Parmi les seize HAP analysés dans la partie superficielle des sols en France métropolitaine (horizon 0-30 cm), seuls cinq d'entre eux présentent des teneurs supérieures au seuil de quantification pour plus de la moitié des 2200 sites analysés : benzo(b)fluoranthène, fluoranthène, pyrène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, phénanthrène. Dans le cas du fluoranthène (Figure 12), les teneurs s'étendent localement entre 0 et 1,17 mg/kg. Le fluoranthène est fortement concentré dans le Nord et l'Est, vraisemblablement en raison des activités passées de ces régions (mines de charbon, industries métallurgiques). [Gis Sol, Rapport des sols de France, Inrae, 2011].

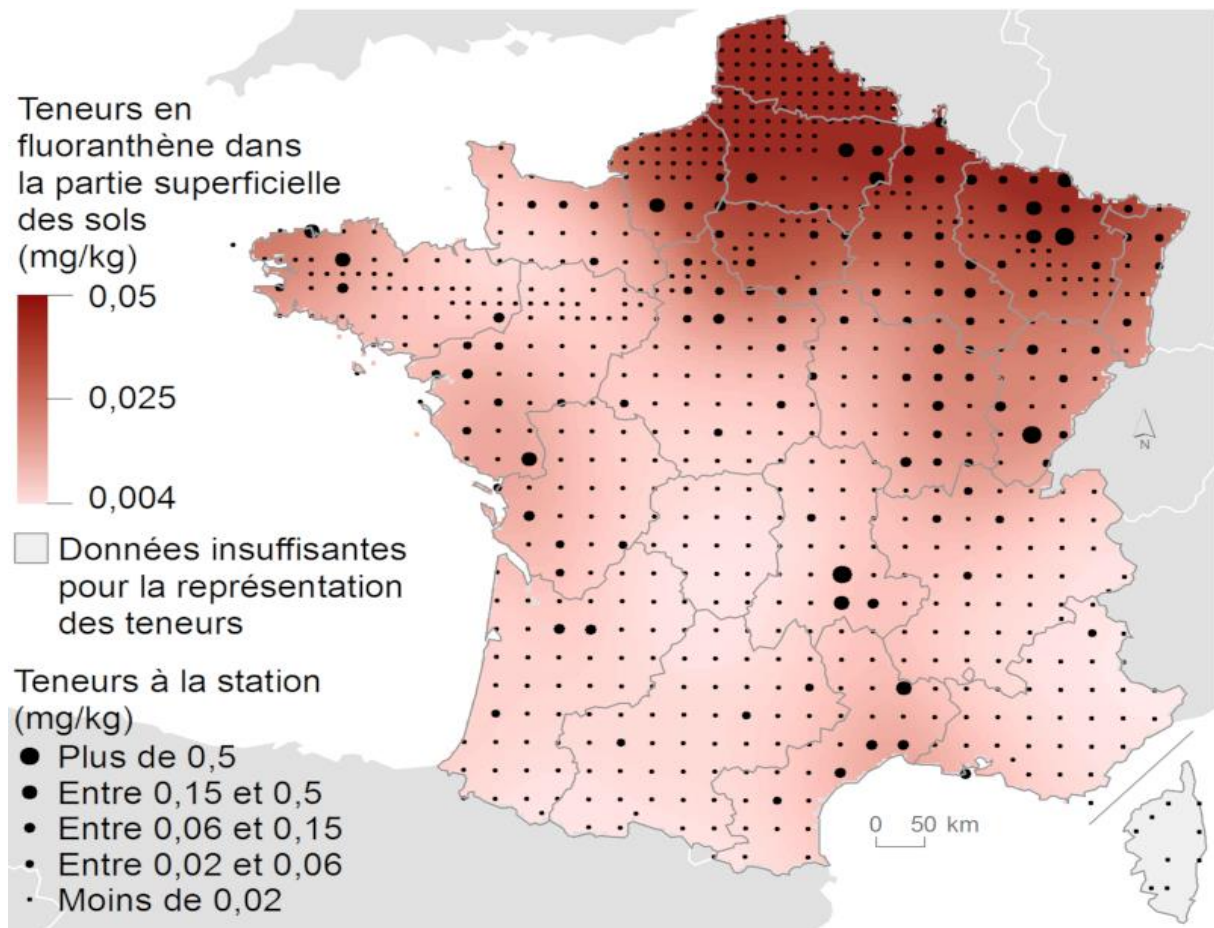


Figure 12 : Teneurs en fluoranthène des horizons de surface (0-30 cm) des sols français, Gis Sol, Inrae, 2011

D'autres composés organiques ont fait l'objet d'étude par d'autres chercheurs. En raison de leurs larges applications, les phtalates sont omniprésents dans tous les compartiments environnementaux et à l'échelle mondiale. La concentration des phtalates dans l'environnement est conséquente, malgré leur dégradation rapide, du fait d'émissions importantes et continues. Dans l'eau, les phtalates peuvent présenter des teneurs variant de quelques ng/L à quelques centaines de µg/L. Dans les boues, leurs teneurs peuvent atteindre quelques centaines de mg/kg de matière sèche [Ademe, rapport d'étude, mars 2015]. Pour certains sols, les teneurs en phtalates sont en dessous de 1 mg/kg ps. Cependant, dans certains sols agricoles et urbains, les phtalates peuvent être présents à quelques mg/kg de matière sèche [Net et al., 2015]. Une étude a été menée sur le devenir des phtalates et du bisphénol-A (BPA) dans les sols agricoles et non-agricoles de la région parisienne. Les teneurs moyennes en DEHP et BPA dans les sols agricoles sont présentées dans la figure 13 :

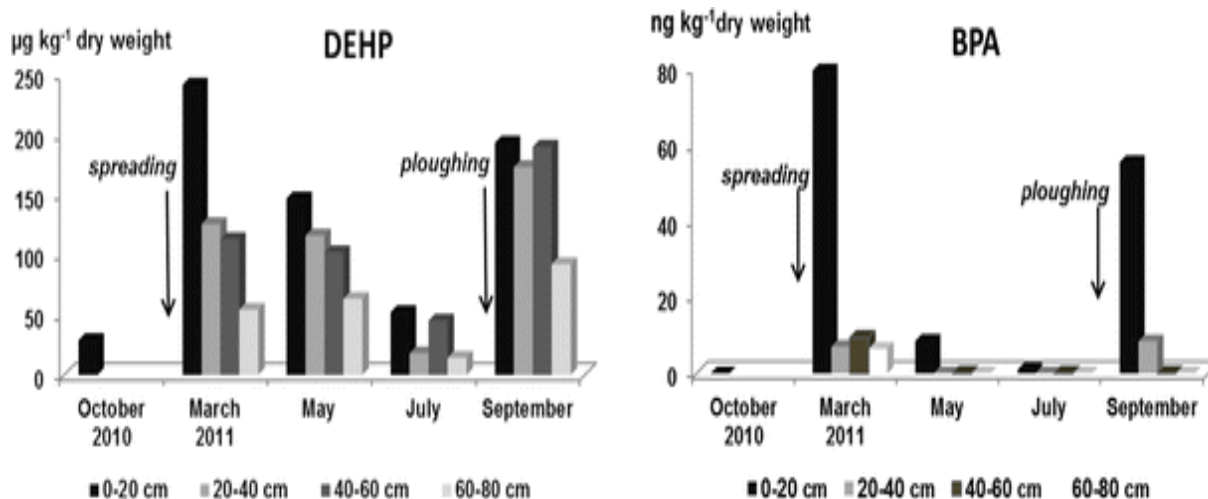


Figure 13 : Variations du DEHP ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) et BPA ( $\text{ng}/\text{kg}$ ), selon les traitements agricoles, dans 4 horizons de sols amendés de Fontenay-les-Briis (France)

Les teneurs en phtalates dans les sols agricoles avant épandage des boues de station d'épuration sont très faibles avec une valeur maximale de 29 g/kg ps pour le DEHP et sous la LOQ pour le BPA. La distribution des phtalates est dominée par les composés de faible poids moléculaire comme le DEP, le DiBP et le DnBP (Figure 14).

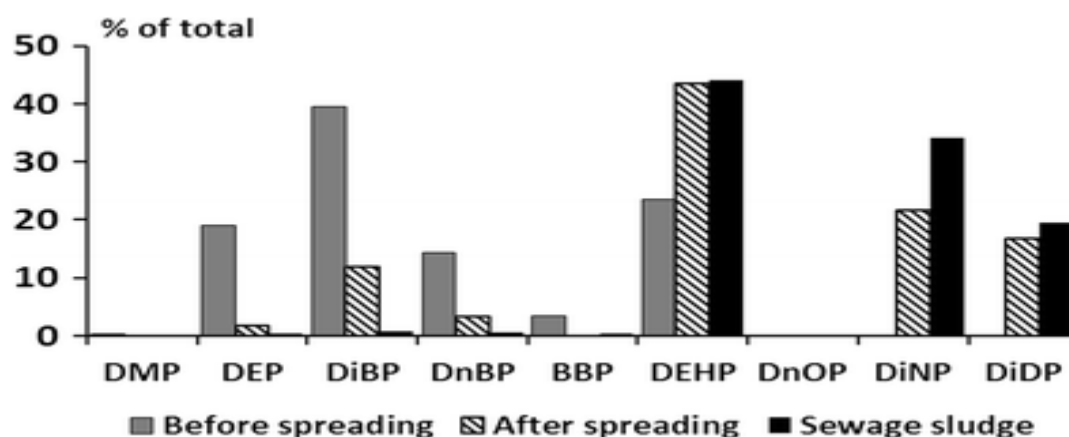


Figure 14 : Distribution en % du total de phtalates dans l'horizon 0-20 cm d'un sol agricole, avant et après épandage de boue de station d'épuration, et dans une boue de station d'épuration. Fontenay-les-Briis (France)

Après épandage, les profils moyens des phtalates dans le sol et les boues de station d'épuration sont similaires, avec un net enrichissement en phtalates de haut poids moléculaire dans le sol [Tran et al., 2015]. Pour les sols, les concentrations en phtalates sont variables.

Mougin et al. (2009) ont mené des recherches pour la détection et quantification de polluants organiques dans les boues de station d'épuration en France. Les recherches ont tout d'abord porté sur le glyphosate, le diuron et l'atrazine, trois PPP habituellement utilisés en

désherbage de grandes cultures, et un surfactant, le nonylphénol. A l'exception de l'atrazine, les autres CTO ont été détectés dans tous les échantillons de boues prélevés dans quatre stations d'épuration d'Ile de France, avec des teneurs relativement élevées de l'ordre du mg/kg ps pour le glyphosate et son métabolite, l'AMPA, dans des boues issues du traitement des eaux usées domestiques ou industrielles. Le nonylphénol et ses dérivés hydroxylés est quant à lui fréquemment retrouvés à des teneurs comprises entre 10 et 200 mg/kg ps dans les boues urbaines. Par ailleurs, les travaux ont montré la présence d'hormones stéroïdiennes naturelles ou médicamenteuses, la 17-estradiol et la 17-éthinyloestradiol, et de leurs principaux produits de transformation, estrone et estradiol, mais à de faibles teneurs de l'ordre du µg/kg ps [Mougin et al., 2009].

Dans le cadre du programme Armistiq, les concentrations de micropolluants organiques ont été mesurées dans des boues. Dans les boues en entrée (12 échantillons) et en sortie (13 échantillons) de traitement, les niveaux de concentrations des micropolluants organiques étudiés sont comparables. Les teneurs médianes observées dans les boues sont de l'ordre de 50 à 500 µg/kg ps pour les HAP, de 500 à 8000 µg/kg ps pour les nonyl-phénols, de 10 à 70 µg/kg ps pour les PCB, de 0,5 à 30 µg/kg ps pour les PBDE (sauf BDE 209 autour de 1000 µg/kg ps), de 50000 à 70000 µg/kg ps pour le DEHP, de 400 à 2000 µg/kg ps pour le bisphénol-A, de 400 µg/kg ps pour le benzothiazole [Besnault et al., rapport programme Armistiq, février 2014].

Dans les boues et les boues compostées, les produits pharmaceutiques tels que les fluoroquinolones (norfloxacine, ofloxacine, ciprofloxacine) et le triclosan sont principalement quantifiés. Les teneurs s'étendent de 300 à 4600 µg/kg ps dans les boues et de 200 à 1000 µg/kg ps dans les boues compostées avec les plus fortes concentrations relevées pour l'ofloxacine et la ciprofloxacine. D'autres produits pharmaceutiques, tels les médicaments diclofénac et ibuprofène, sont surtout quantifiés dans les boues compostées à des teneurs faibles allant de 15 à 80 µg/kg ps, ainsi que dans des déchets solides municipaux compostés avec des teneurs plus élevées de 500 à 2200 µg/kg ps. Dans les effluents d'élevage (fumiers de volailles, lisiers de porcs), l'ofloxacine et les antibiotiques, sulfamérazine et doxycycline, ont été mesurés à des teneurs inférieures à 40 µg/kg ps. L'analyse de sols amendés avec des boues et des boues compostées a permis de quantifier des fluoroquinolones (norfloxacine, ofloxacine, ciprofloxacine) à des concentrations très faibles comprises entre 4 et 10 µg/kg ps [Bourdat-Deschamps et al., 2017].

En Espagne, une étude a été menée sur 3 années consécutives pour la détermination des niveaux de concentration de polluants organiques dans des sols

agricoles de zones d'agriculture intensive ayant eu recours pendant des décennies à l'application extensive de PPP et à l'usage de pratiques agricoles inadéquates telles que la combustion de végétaux et de matières plastiques [Padilla-Sanchez et al., 2015]. Le programme de surveillance a été divisé en 3 campagnes, un par an, pour l'évaluation initiale et au terme des 3 ans des teneurs en polluants organiques dans les sols après l'amélioration des pratiques agricoles (Tableau 19). Les composés les plus fréquemment retrouvés avec un taux de plus de 50% de positifs dans les sols sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), le chrysène (67%), le fluoranthène (61%), le pyrène (58%) et le phénanthrène (56%). Les teneurs maximales ont été observées pour le phthalate DEHP (63 mg/kg) et les HAP dont le chrysène (82 µg/kg), le benzo(ghi)pérylène (81 µg/kg), le benzo(a)pyrène (70 µg/kg) et le benzo(b)fluoranthène (63 µg/kg).

*Tableau 19 : Fréquence et teneurs en polluants organiques dans des sols agricoles d'Espagne [Padilla-Sánchez et al., 2015]*

Juan A. Padilla-Sánchez – CLEAN – Espagne – 12 sols de surface représentatifs – horizon 0-5/15 cm Total de 36 sols analysés à 3 périodes: septembre 2009 – septembre 2010 – avril 2011						
Composés	Teneur médiane µg/kg	Teneur moyenne µg/kg	Coefficient de variation (%)	Teneur maximale µg/kg	Teneur minimale µg/kg	Nombre de sols positifs sur 36 sols
DEHP (en mg/kg)	32	32	44	63	2	2
2-bromo-NAP	< LOQ					
5-méthyl-CHR	< LOQ					
Acénaphthylène	11	11	NA	11	11	2
Anthracène	6	6	NA	6	6	13
Benzo(a)ANT	4	6	5	14	2	15
Benzo(a)pyrène	5	14	21	70	3	12
Benzo(b)FRT	6	11	17	63	1	15
Benzo(ghi)pérylène	7	17	27	81	2	15
Benzo(j)FRT	6	10	9	29	4	11
Benzo(k)FRT	5	8	8	23	4	17
Chrysène	3	10	19	82	1	24
Cyclopenta(cd)PYR	7	7		7	7	4
Dibenzo(ae)PYR	< LOQ					
Dibenz(ah)ANT	< LOQ					
Dibenzo(ai)PYR	< LOQ					
Fluoranthène	5	8	11	44	1	22
Indeno(123,cd)PYR	5	6	4	15	2	15
Phénanthrène	3	7	12	44	3	20
Pyrène	4	8	10	40	2	21

Le composé 2,3,4,6-tétrachlorophénol a été quantifié dans le sol, à une concentration comprise entre 157 et 338 mg/kg ps dans une scierie 28 ans après l'arrêt de ses activités. Ce composé est par conséquent persistant dans le sol [Adeola, 2018].



Le sulfonate alkylbenzène linéaire (LAS) est le tensio-actif le plus utilisé dans les détergents et les agents de nettoyage et peut se retrouver dans les sols agricoles lors d'épandages de boues de station d'épuration ou d'eaux usées d'irrigation. Des sols agricoles chargés en LAS ont été analysés au bout de 24, 48, 96 heures et 30 jours. La teneur en LAS était de 19,6 mg/kg ps après 24 heures et de 5,84 mg/kg ps après 30 jours. Le LAS se dégrade facilement dans les sols en conditions aérobies avec une demi-vie de 7 à 33 jours [Ekmekyapar et al., 2014].

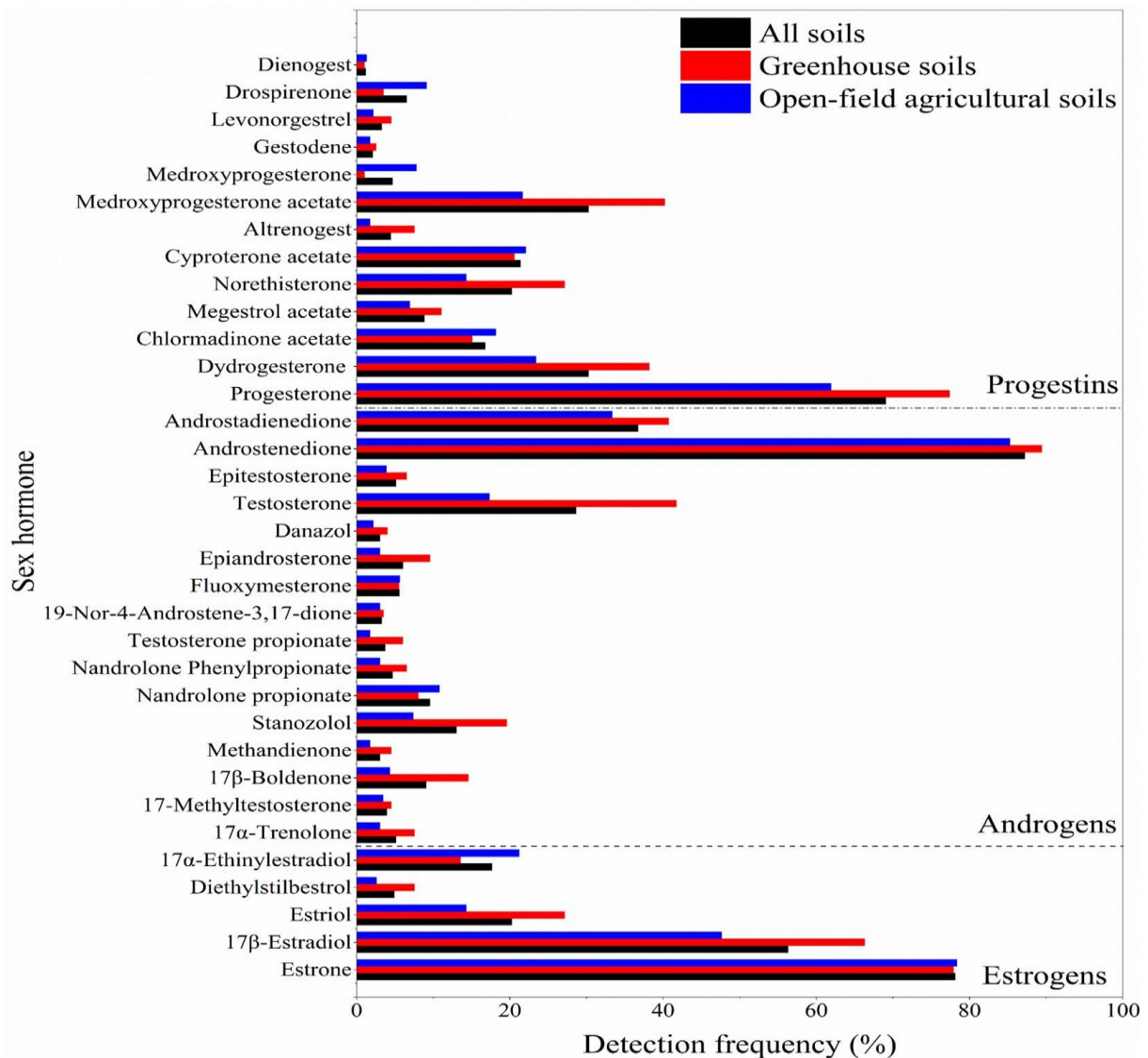


Figure 15 : Fréquence de détection de progestatifs, androgènes et œstrogènes dans tous les sols (n = 430), les sols de serre (n = 199), et les sols de plein champ (n = 231) - [Yang et al., 2020]

La présence d'hormones sexuelles biologiquement puissantes dans les sols agricoles est de plus en plus préoccupante en raison de leur capacité à perturber le système endocrinien des organismes aquatiques après avoir été transportés vers les eaux de surface par ruissellement. Une étude chinoise [Yang et al., 2020] a examiné la présence à grande échelle de 34 hormones sexuelles naturelles et synthétiques (13 progestatifs, 16 androgènes et 5 œstrogènes) dans les

sols de 7 provinces et 1 municipalité en Chine. Parmi ces hormones se trouvaient la progestérone (progestatif), la testostérone (androgène), 17  $\alpha$ -éthynylestradiol, l'estriol, l'estrone et 17 $\beta$ -estradiol (estrogènes). Les hormones sexuelles cibles ont été détectées dans 99,3 % des échantillons de sol, ce qui indique leur présence répandue dans la plupart des zones agricoles. De plus, sept des progestatifs synthétiques ont été détectés dans les sols pour la première fois. La concentration totale des 34 hormones sexuelles ( $\Sigma$  hormones sexuelles) dans les sols échantillonnés allaient de la limite de détection de la méthode à 23,7 ng/g ps (moyenne de  $4,72 \pm 4,07$  ng/g ps), les androgènes et les progestatifs étant les groupes hormonaux les plus dominants (Figure 15).

## **1.5. Devenir et transfert des polluants organiques**

### ***1.5.1. Les produits phytopharmaceutiques***

Les produits phytopharmaceutiques entrent dans l'environnement par l'usage agricole et non agricole, et les pollutions accidentelles. L'usage agricole, le plus connu et majoritaire, utilise le plus fort tonnage de matières actives. Les produits phytosanitaires ont eu un rôle très important dans l'intensification de l'agriculture depuis plusieurs décennies. L'usage non agricole est généralement sous-évalué et concerne surtout le désherbage des domaines publics et privés. Cet usage n'est pas à négliger car les produits phytopharmaceutiques sont épandus sur des zones souvent imperméables (bordures) et donc parviennent, par ruissellement, très rapidement aux rivières et au milieu marin.

#### **- *Les pollutions accidentelles***

Les pollutions accidentelles peuvent être de véritables catastrophes écologiques, comme la contamination dans les années 1970 du littoral de l'océan Pacifique par les usines de Montrose par du DDT, insecticide organochloré (US EPA), ou comme en 1986 la pollution dans le Rhin due à un incendie des usines Sandoz à Bâle, ou encore en 1984 l'explosion de l'usine Union Carbide, produisant des insecticides de type carbamates, à Bhopal en Inde avec la mort de près de 4000 personnes et le déversement de 40 tonnes d'isocyanate de méthyle dans l'atmosphère, produit intermédiaire dans la fabrication des insecticides (Encyclopédie Universalis). A une moindre échelle, des déversements accidentels de cuves, bidons ou autres se produisent dans les rivières.

D'un point de vue économique et quantitatif, les herbicides constituent la classe la plus importante parmi les produits phytopharmaceutiques et ils peuvent être aussi persistants dans



les sols que des insecticides et des fongicides et génèrent des produits de dégradation stables. Ces sous-produits peuvent également présenter une activité biocide et constituent de fait des polluants potentiels. C'est le cas par exemple de l'atrazine déséthyl (DEA) et de l'atrazine déisopropyl (DIA), produits de dégradation de l'herbicide atrazine. Les produits phytopharmaceutiques sont la principale source de pollutions ponctuelles ou concentrées.

- *Présence dans les compartiments aquatiques continentaux*

En France, les produits phytopharmaceutiques sont présents dans la quasi-totalité des cours d'eau. Les 15 produits phytopharmaceutiques les plus détectés dans les cours d'eau sont représentés dans la figure 16 :

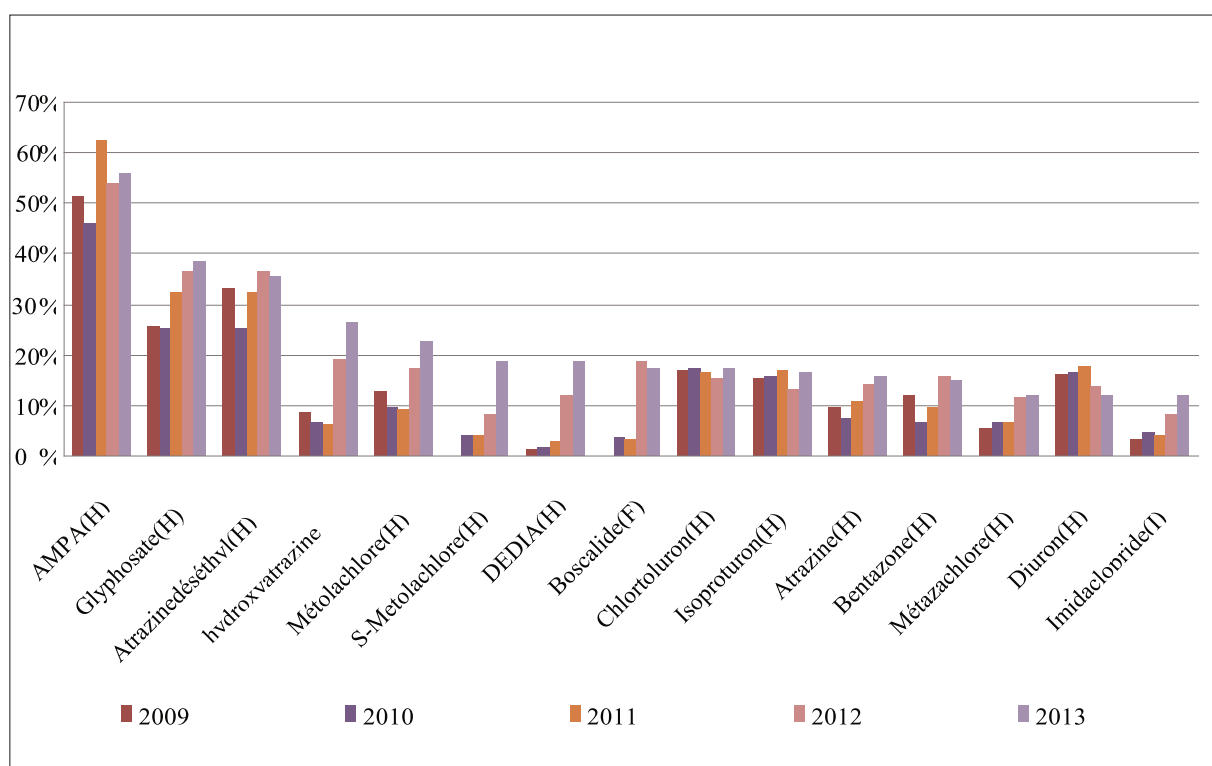


Figure 16 : Evolution du "Top 15" des PPP les plus détectés en France métropolitaine entre 2009 et 2013. Agences de l'eau ; Ineris, 2015 (H : herbicide ou son produit de dégradation, F : fongicide, I : insecticide)

Dans la figure 16, on distingue le métolachlore du S-métolachlore alors que le métolachlore est un mélange de R et S-métolachlore. Les taux de détection sont systématiquement les plus élevés pour l'AMPA, métabolite principal du glyphosate, le glyphosate et l'atrazine déséthyl, produit de dégradation de l'atrazine. Toutefois, il est à noter que l'AMPA peut également être issu de la dégradation de phosphonates présents dans les détergents susceptibles de se retrouver dans les rejets des stations d'épuration. Une discrimination de l'origine de l'AMPA est alors

nécessaire pour évaluer la contribution du glyphosate. De 2009 à 2013, les taux de détections sont variables avec globalement une légère hausse pour l'AMPA et l'atrazine déséthyl, et une hausse constante pour le glyphosate. Les fréquences de détection augmentent notamment pour l'atrazine, herbicide interdit depuis 2001, la 2-hydroxy atrazine et l'atrazine déséthylidéisopropyl (DEDIA), ses produits de dégradation. Une augmentation du taux de détections est également observée de 2011 à 2013 pour des herbicides à usage plus spécifique comme le métolachlore, employé sur le maïs, ou la bentazone et le métazachlore, ainsi que pour le fongicide boscalide et l'insecticide imidaclopride.

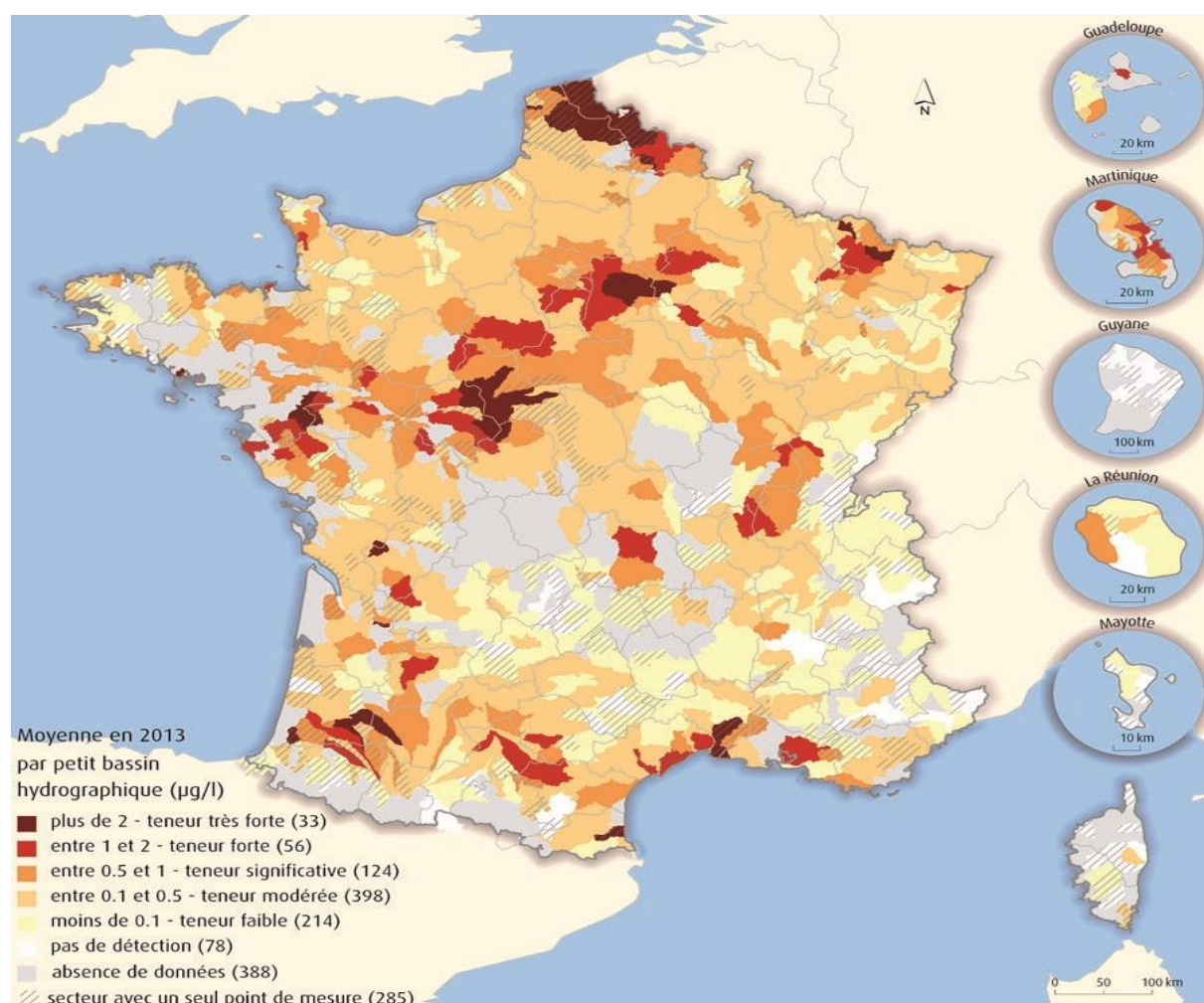


Figure 17 : Teneur moyenne (µg/L) en PPP par petit bassin hydrographique. Agences de l'eau., 2015

Les points de surveillance exempts de produits phytomédicamenteux sont principalement situés dans les régions à agriculture peu intensive ou à proximité des zones de relief, dans le quart sud-est de la France métropolitaine à proximité des Alpes, en bordure du Massif central, massifs vosgiens et jurassiens et dans les départements d'outre-mer, à

l'exception des Antilles [Dubois, 2015]. Ces observations sont en accord avec les teneurs moyennes en produits phytopharmaceutiques relevées en France en 2015 (Figure 17) par les agences et offices de l'eau. La contamination des eaux de surface par les produits phytopharmaceutiques se fait principalement lors de la dérive, du ruissellement et de l'infiltration par le système de drainage. Il est possible de déterminer le potentiel de lessivage des composés organiques à l'aide de l'indice GUS basé sur le coefficient d'adsorption sur le carbone organique et le temps de demi-vie dans le sol en condition aérobie des matières actives [Gustafson, 1989].

#### - *Transfert vers la phase atmosphérique*

La présence et diffusion de produits phytopharmaceutiques dans l'atmosphère a fait l'objet d'une étude dans la zone géographique correspondant en grande partie aux sites de prélèvement des échantillons de sols étudiés dans la thèse. Les données collectées concernent les produits organiques présents dans l'air en Val de Loire et proviennent du rapport Lig'Air de 2020 sur la surveillance des produits phytosanitaires dans 3 sites de la région Centre-Val de Loire :

- Indre-et-Loire, ville de Bourgueil : représentatif de la viticulture, site rural au cœur du village, cultures éloignées du type grandes cultures
- Indre-et-Loire, ville de Tours-La Bruyère : zones non agricoles, site urbain, cultures éloignées du type grandes cultures et viticulture
- Loiret, ville d'Orléans-Saint Jean : zones non agricoles, site urbain, cultures éloignées du type grandes cultures et arboriculture

Les prélèvements d'air ont été réalisés de janvier à décembre 2020, sauf de mars à mi-mai 2020 pour des raisons de confinement Covid. Les résultats sont exprimés selon des indicateurs de suivi tels que le cumul hebdomadaire des concentrations, le nombre de détection par semaine et l'indice phyto hebdomadaire. La nature des PPP recherchés en 2020 dans l'air sont 103 produits phytopharmaceutiques dont 35 herbicides, 27 insecticides, 37 fongicides, 1 corvicide, 1 rodenticide et 2 acaricides. Parmi ces composés, on dénombre 39 substances interdites (en rouge dans le tableau 20).

Tableau 20 : Nature des PPP ciblés dans l'air [Lig'Air, 2020]

Fongicide	Herbicide	Insecticide
Boscalide	2,4 D	Acétamipride
Captane	2,4 DB	Aldrine
Chlorothalonil	2,4-mcpa	Bifenthrine
Cyazofamide	Acétochlore	Chlordane (cis, trans)
Cyproconazole	Aclonifen	Chlorpyrifos-ethyl
Cyprodinil	Bromoxynil octanoate	Chlorpyrifos-methyl
Difénoconazole	Butraline	Cyfluthrine
Diméthomorphe	Carbetamide	Cyperméthrine (et -zeta)
Epoxiconazole	Chlorpropham	Deltaméthrine
Fenarimol	Chlortoluron	Diclorane
Fenbuconazole	Clomazone	Dieldrine
Fenhexamide	Dichlorprop-p (2,4-DP)	Diméthoate
Fenpropidine	Diflufenican	Endrine
Fenpropimorphe	Dimethenamid-p	Endosulfan
Flazasulfuron	Diuron	Ethoprophos
Fluazinam	Ethofumesate	Etofenprox
Fludioxonil	Flumetraline	Fipronil
Fluopyram	Flurochloridone	Heptachlore
Folpel	Lenacil	Lambda-cyhalothrine
Iprodione	Linuron	Lindane
Iprovalicarbe	Métamitron	Mirex
Kresoxim-methyl	Métazachlore	Pentachlorophénol
Mecoprop (ester de butylglycol)	Metribuzine	Permethrine
Myclobutanil	Oryzalin	Phosmet
Prochloraz	Oxadiazon	Pipéronyl Butoxide
Propiconazole	Oxyfluorène	Pyrimicarbe
Procymidone	Pendimethaline	Thiaclopride
Pyrimethanil	Propyzamide	
Quinoxifen	Prosulfocarbe	Corvicide
Spiroxamine	Quinmerac	Anthraquinone
Tébuconazole	S-métolachlore	
Terbuthylazine	Tebuthiuron	Rodenticide
Tetraconazole	Tembotrione	Bromadiolone
Tolyfluaniid	Terbuthryne	
Triadimérol	Triallate	Acaricide
Trifloxystrobin		Dicofol
Trifluraline		Ethion

Sur les 103 produits phytopharmaceutiques ciblés, seuls 22 composés ont été détectés sur l'ensemble des sites étudiés, soit 21 % des molécules recherchées qui sont répertoriés dans le tableau 21. Les produits organiques correspondent à 12 fongicides, 7 herbicides, 2 insecticides et 1 corvicide. On observe que 11 substances sur les 22 sont retrouvées dans tous les sites d'étude. Le nombre de détections et le cumul des concentrations en ng/m<sup>3</sup> des produits phytosanitaires sont indiqués dans le tableau 21. Le lindane, insecticide interdit en France depuis 1998, est le PPP le plus détecté par semaine pour les 3 sites d'étude avec une concentration autour de 1 ng/m<sup>3</sup>. Le prosulfocarbe, herbicide très volatile utilisé en agriculture conventionnelle, est détecté dans les 3 sites avec un cumul de concentration nettement plus élevé que celui des autres PPP détectés (facteur de 3 à plus de 1000 selon les sites).

**Tableau 21 : Nombre de détections et cumul de concentration en ng/m<sup>3</sup> des PPP retrouvés dans l'air dans les 3 sites étudiés [Lig'Air, 2020]**

Produits phytopharmaceutiques	Nombre d'observation/semaine			Cumul de concentration/semaine (ng/m <sup>3</sup> )		
	Orléans	Tours	Bourgueil	Orléans	Tours	Bourgueil
	St Jean	La Bruyère		St Jean	La Bruyère	
<b>Anthraquinone (corvicide)</b>	19	14	14	10,92	8,55	4,79
Chlorothalonil (F)	5	1	3	4,04	0,32	1,36
<b>Chlorpyrifos methyl (I)</b>	3	5	2	0,39	0,85	0,58
Cyazofamide (F)			2			1,18
Cyprodinil (F)			2			0,19
Diﬂufenicanil (H)	5	6	2	0,23	0,38	0,11
Diméthomorphe (F)			1			0,21
Fenpropidine (F)	2			1,02		
Fludioxonil (F)	1			0,29		
Fluopyram (F)			1			0,25
Folpel (F)			16			17,72
<b>Lindane (I)</b>	20	17	24	1,40	0,87	1,39
Métazachlore (H)	1	1		0,08	0,11	
Métolachlore-S (H)	6	4	11	0,96	0,78	1,52
Pendimethaline (H)	17	15	15	1,78	48,15	10,76
<b>Procymidone (F)</b>	1	2		0,09	0,49	
Propyzamide (H)	7	7	3	1,78	1,82	0,41
Prosulfocarbe (H)	12	10	3	104,64	143,92	34,79
Spiroxamine (F)			1			0,32
Terbuthylazine (F)	2	1	5	0,16	0,07	0,33
Triallate (H)	15	12	7	15,29	15,78	6,29
Trifloxystrobine (F)			1			0,14

*Produits interdits – (F) fongicide – (I) insecticide – (H) herbicide*

### 1.5.2. Les autres polluants organiques

#### - Les produits vétérinaires

Les médicaments vétérinaires peuvent contaminer le milieu aquatique par le lessivage des sols agricoles et aussi via l'alimentation de poissons contenant des produits vétérinaires utilisés dans l'aquaculture [Heberer, 2002 ; Blackwell et al., 2004].

#### - Les produits pharmaceutiques humains

Certains produits pharmaceutiques peuvent être éliminés efficacement des eaux dans les stations d'épuration comme c'est le cas du paracétamol, de l'ibuprofène et du naproxène [Metcalf et al., 2003 ; Rivera-Utrilla et al., 2013]. Cependant, les liaisons des produits pharmaceutiques conjugués aux glucuronides sont facilement clivées pendant le traitement des eaux usées, ainsi les substances actives d'origine sont libérées dans les eaux traitées. Par conséquent, les substances actives peuvent parfois être trouvées à des niveaux plus élevés en sortie qu'en entrée de stations d'épuration des eaux usées [Ternes et al., 1999 ; Jelic et al., 2011]. Tlili et al. (2016) ont mené des études sur la détermination des concentrations de 26 résidus de

médicaments, dont les antibiotiques, dans deux rivières du Nord de la France (Cojeul, Canche), dans les effluents du lac de Fresnoy (Fresnoy-le-grand, Aisne, France), et en entrée et sortie de trois STEP dont une à Arras (France) et deux en Tunisie. Les résultats ont montré des teneurs non négligeables en résidus de médicaments dans les deux rivières et dans les effluents en entrée et en sortie de 4 systèmes de traitements sélectionnés. De plus, des concentrations plus élevées en sortie qu'en entrée de STEP sont observées. Les concentrations des médicaments dans les STEP sont variables et peuvent atteindre quelques centaines de ng/L [Tlili et al., 2016]. Les concentrations en carbamazépine >2000 ng/L ont été détectées dans les effluents des STEP d'Allemagne ; des concentrations plus faibles ont également été signalées ailleurs dont 520 ng/L au Portugal et 17,2 ng/L à Marseille (France) [Togola et al., 2008 ; Arnauld et al., 2014].

Des données issues de nombreuses études indépendantes ont été regroupées dans un article publié en février 2022 portant sur la pollution en produits pharmaceutiques de rivières dans les différentes régions du monde [Wilkinson et al., 2022]. L'article de revue recense les résultats d'analyses de 61 produits pharmaceutiques recherchés dans 258 rivières dans le monde localisées dans 137 régions géographiques et correspondant à 1052 sites de prélèvement répartis dans 104 pays dont 36 jamais étudiés auparavant. L'influence environnementale de cette collecte mondiale de données concerne une population de 471,4 millions de personnes. Le nombre de sites par continent est de 227 en Afrique, 2 en Antarctique, 234 en Asie, 344 en Europe, 118 en Amérique du nord, 35 en Océanie et 92 en Amérique du sud. Les plus fortes concentrations cumulées sont observées en Afrique sub-saharienne, Asie du sud et Amérique du sud. Les sites les plus contaminés se trouvent dans les pays à revenu faible ou intermédiaire, associés à des zones avec une mauvaise infrastructure de gestion des eaux usées et des déchets, et de fabrication pharmaceutique. Les produits pharmaceutiques détectés avec la plus haute fréquence (>50%) sont la carbamazépine (antiépileptique), la metformine (antihyperglycémique) et la caféine (stimulant et composé en lien avec le mode de vie).

On observe que 53 des produits sont détectés dans au moins un site mondial. Le nombre de produits détectés dans les différentes régions mondiales est dans l'ordre croissant de 4 en Antarctique, 21 en Océanie, 35 en Amérique du sud, 39 en Amérique du nord, 41 en Afrique, 45 en Europe et 48 en Asie. On distingue 4 produits détectés sur tous les continents : la caféine, la nicotine (stimulant et composé en lien avec le mode de vie), l'acétomiphen ou paracétamol (analgésique) et la cotinine (métabolite d'un stimulant et composé en lien avec le mode de vie). Par ailleurs, 14 produits sont détectés sur tous les continents sauf l'Antarctique et 8 produits ne sont jamais détectés (Tableau 22).

Tableau 22 : Produits pharmaceutiques détectés et non détectés sur les différents continents

Produits pharmaceutiques		Détection
Cétirizine (antihistaminique)	Aténolol (β-bloquant)	Océanie
Fexofénadine (antihistaminique)	Carbamazépine	Amérique du Nord
Citalopram (antidépresseur)	Gabapentine (anticonvulsif)	Amérique du Sud
Desvenlafaxine (antidépresseur)	Metformine	Afrique
Sitagliptine (antihyperglycémique)	Lidocaïne (anesthésique)	Europe
Naproxen (antiinflammatoire)	Triméthoprim (antibactérien)	Asie
Témazépam (benzodiazépine : traitement de l'insomnie)	Venlafaxine (antidépresseur)	
Produits pharmaceutiques		Aucune détection
Cloxacilline (antibactérien)		Antarctique
Diphenhydramine (antihistaminique)		Océanie
Miconazole (antibactérien)		Amérique du Nord
Norfluoxétine (antidépresseur)		Amérique du Sud
Oxazépam (benzodiazépine)		Afrique
Oxytétracycline (antibactérien)		Europe
Raloxifène (traitement ostéoporose)		Asie
Sertraline (antidépresseur)		

Les raisons probables de non détection de certains produits sont l'instabilité électrolytique des β-lactames dans l'environnement naturel (cloxacilline), la plus grande affinité pour les phases solides environnementales (oxytétracycline, miconazole, sertraline), la limite de quantification de la méthode très haute par rapport aux autres produits (norfluoxétine). L'intervalle maximale de fréquence de détection des produits détectés s'étend de 0,1 % pour la fluoxétine (antidépresseur), l'itraconazole (antifongique), le kétotifen (antihistaminique) à 62 % pour la carbamazépine. Une fréquence de détection supérieure à 50 % dans tous les sites du monde est observée pour 2 produits, la caféine et la metformine. Une fréquence de détection similaire pour des produits sur les différents continents est mise en évidence pour la carbamazépine, la metformine, la caféine, la nicotine, l'acétomiphen ou paracétamol et la cotinine. La fréquence de détection des produits pharmaceutiques est plus basse en Océanie par rapport à l'Europe, l'Amérique du nord et du sud. La fréquence de détection de certains produits est plus basse en Afrique par rapport à l'Asie, l'Europe, l'Amérique du nord et du sud. Cela concerne la gabapentine, la fexofénadine, la cétirizine, la sitagliptine, la ranitidine (antiulcéreux), la citalopram, l'enrofloxacin (antibactérien). La fréquence de détection de certains produits est plus basse en Europe et en Amérique du nord par rapport à l'Afrique et l'Asie, par exemple pour la cimétidine (antiulcéreux).



Des produits pharmaceutiques sont détectés uniquement dans certains continents comme en Afrique pour l'artémisinine (antipaludique) et le clotrimazole (antifongique), et comme en Asie pour l'oseltamivir (antiviral) et le kétoconazole (antifongique).

## 1.6. Impacts des polluants organiques sur la santé humaine

### 1.6.1. Les produits phytopharmaceutiques

Des produits phytopharmaceutiques, tels les insecticides organophosphorés et les carbamates, ont pour mécanisme d'action l'inhibition des enzymes cholinestérases perturbant ainsi le fonctionnement normal du système nerveux des mammifères et des insectes. Les classifications HRAC (Herbicide Resistance Action Committee) des herbicides, FRAC (Fongicide Resistance Action Committee) des fongicides et IRAC (Insecticide Resistance Action Committee) des insecticides répartissent les substances actives selon leur mode d'action sur les nuisibles cibles. Le tableau 23 ci-dessous en donne des exemples :

Tableau 23 : Classifications HRAC, FRAC et IRAC de PPP

<b>HRAC</b>	<b>Herbicides</b>	<b>Mode d'action</b>
C1	Triazines	Inhibiteurs de la photosynthèse au niveau du photosystème II par blocage du transfert des électrons
C2	Phénylurées	Inhibiteurs de la photosynthèse au niveau du photosystème II
F3 Chlorotika	Aclonifen	Inhibiteur de l'enzyme 4-hydroxyphénylpyruvate dioxygénase dans la synthèse des caroténoïdes
F4	Clomazone	Inhibiteur de l'enzyme 1-désoxy-D-xylulose-5-phosphate synthase dans la synthèse des caroténoïdes
H	Glyphosate	Inhibiteur de l'enzyme 5-énolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase
K3	Chloroacétamides	Inhibiteurs de la synthèse des acides gras à très longue chaîne
<b>FRAC</b>	<b>Fongicides</b>	<b>Mode d'action</b>
C2	Boscalide	Inhibiteur de l'enzyme succinate-déhydrogénase du complexe II
D5	Oxytétracycline	Inhibiteur de la synthèse protéique (ribosome, étape d'élongation)
G1	Triazoles	Inhibiteurs de l'enzyme C14-déméthylase dans la biosynthèse du stérol
<b>IRAC</b>	<b>Insecticides</b>	<b>Mode d'action</b>
4A	Néonicotinoïdes	Modulateurs en compétition pour le récepteur acétylcholine nicotinique (nAChR) au niveau du système nerveux
1A	Carbamates	Inhibiteurs de l'acétylcholine estérase au niveau du système nerveux
2A	DDT	Modulateur des canaux à sodium au niveau du système nerveux

Les effets observés de produits phytopharmaceutiques sur la santé humaine sont décrits dans le tableau 24 ci-dessous :



Tableau 24 : Effets de PPP sur la santé humaine

Impacts	Pathologies	Symptômes
Effets dermatologiques	Dermatites de contact, réactions cutanées inflammatoires, aiguës ou chroniques	Apparition de démangeaisons, de rougeurs, de lésions cutanées, voire de destruction des tissus (si produits corrosifs).
Effets oculaires	Dommages de la cornée, de l'iris. Conjonctivites	Niveau de gravité variable selon le type de produit et la durée d'exposition.
Effets sur le système nerveux	Troubles neurologiques, psychiatriques	Léthargie, fatigue, paralysie partielle et transitoire et/ou faiblesse des muscles périphériques des mains et des pieds, voire nervosité, dépression, difficultés d'élocution, perte de concentration et diminution de l'efficacité cognitive.
Effets sur la reproduction	Troubles sexuels et de la reproduction	Avortements spontanés, prématurités, diminutions de la fertilité, infertilités, baisses de la libido, diminutions de la production et de la mobilité des spermatozoïdes
Effets sur le développement	Anomalies du développement	Retard de croissance et de développement.
Effets tératogènes	Anomalies du développement embryonnaire	Malformations

Aussi, l'exposition répétée à certains produits phytopharmaceutiques peut contribuer à l'apparition de divers types de cancer, de troubles de la grossesse, de la reproduction et du développement. Par ailleurs, de très petites doses de certains produits phytopharmaceutiques pourraient avoir des effets subtils sur les systèmes immunitaires et endocriniens [SAGÉ Pesticides, Québec, Canada]. Enfin, les produits phytopharmaceutiques émergents tels que les néonicotinoïdes, dont la clothianidine, l'imidaclopride et le thiaméthoxame, ont été rendus responsables de l'augmentation de la mortalité chez les abeilles. La Commission européenne a alors décidé en 2013 de restreindre l'utilisation de ces trois produits phytopharmaceutiques de la famille des néonicotinoïdes [ANSES, saisine N°2020-SA-0124].

### 1.6.2. Les autres polluants organiques

Des mélanges de produits pharmaceutiques et hormones d'origine naturelle, présents dans les effluents hospitaliers et urbains et non éliminés par les stations d'épuration et contenus dans les effluents agricoles, peuvent se retrouver dans l'environnement notamment dans l'eau (souterraine, de surface voire de boisson). L'impact environnemental de ces faibles doses et de leur présence simultanée sur la faune et la flore est mal connu. Toutefois, les hormones semblent être notamment impliquées dans la perte de fertilité et le changement de sexe chez les poissons. Par ailleurs, les antibiotiques contribueraient aux résistances et modifications des microorganismes dans le sol voire dans les boues de stations d'épuration. L'accumulation de ces produits pourrait engendrer des effets toxiques [Anses, bulletin de veille, 2014].

Le LAS a des effets cytotoxiques sur les cellules humaines intestinales [Bradai et al., 2014].

Parmi les HAP, le benzo(a)pyrène est le plus toxique des HAP. Ce dernier a été reconnu comme cancérigène (cancer de la peau, des poumons, de l'estomac et du foie), tératogène (malformations et mort fœtales), reprotoxique (baisse de la fécondité), responsable de dermite d'irritation (eczéma de contact ou photodermatoses) [Centre de lutte contre le cancer Léon Bérard].

### **1.7. Impacts des PPP sur la biodiversité et les services écosystémiques**

Les PPP contaminent toutes les matrices environnementales et ont ainsi une forte probabilité à générer des effets multiples et divers.

On distingue des effets directs sans relation claire avec le mode d'action connu des PPP dont l'atteinte des systèmes nerveux, immunitaire, endocrinien ou des interactions avec les microbiotes, la répercussion d'effets sub-létaux sur la dynamique des populations, des impacts délétères observés chez les abeilles sur leur comportement alimentaire (baisse consommation pollen, cannibalisme), la taille des couvains, le renouvellement des ouvrières, la santé ou la survie des reines reproductrices [Inrae, rapport d'expertise, septembre 2022].

Par conséquent, il est nécessaire de relativiser le degré de sélectivité des PPP, d'intégrer de nouveaux types d'effets dans l'évaluation réglementaire, comme la perturbation endocrinienne. Par ailleurs, la sélectivité du mode d'action d'un PPP vis-à-vis de la cible ne présage pas des effets indirects étant essentiellement la réduction des ressources alimentaires, la perte d'habitats (destruction de végétation) et la variation de l'intensité de prédation ou des rapports de compétition vis-à-vis de la ressource alimentaire [Inrae, rapport d'expertise, septembre 2022].

Les effets des PPP dépendent également des contextes multifactoriels avec des sources de stress principales dont la destruction des habitats liée à l'intensification agricole et à l'urbanisation, les évolutions liées au changement climatique et aux espèces envahissantes. Cela rend alors difficile d'établir la part relative des PPP dans l'érosion de la biodiversité dans un contexte multifactoriel (pressions chimiques, physiques et biologiques). Ainsi, selon le contexte, on peut observer une aggravation des effets initiaux des PPP, une influence variable des paramètres environnementaux (T°C, pH, salinité) du fait du changement climatique sur la sensibilité des organismes aux PPP. D'autre part, le paysage est susceptible de moduler les effets des PPP sur les organismes et les réactions des espèces sont différentes par rapport aux

pressions multifactorielles faisant varier les équilibres au sein des écosystèmes [Inrae, rapport d'expertise, septembre 2022].

Les PPP contribuent également au déclin de certains groupes biologiques dont les invertébrés terrestres et aquatiques, les oiseaux, les chauves-souris et les amphibiens. Chez les invertébrés terrestres et aquatiques, on constate des effets directs des PPP tels la baisse de leur abondance et de leur diversité principalement avérée dans les espaces agricoles. Les taxons les plus touchés dans les écosystèmes terrestres sont les lépidoptères (papillons), les hyménoptères (abeilles, bourdons, etc.) et les coléoptères (coccinelles, carabes, etc.). Les insecticides à large spectre sont principalement responsables de la diminution de l'abondance des invertébrés et auxiliaires des cultures. Des effets indirects sont également observés tels les impacts des herbicides sur la diversité et la biomasse des plantes ayant des conséquences sur l'alimentation et les habitats des invertébrés terrestres, et les effets sur la biodiversité des macro-invertébrés des cours d'eau des espaces agricoles. Les impacts des insecticides, néonicotinoïdes et pyréthriinoïdes sont principalement documentés.

Chez les oiseaux, on observe le déclin de leur abondance et de leur diversité dans les espaces agricoles (interaction avec la simplification des paysages). Les effets directs sont mis en évidence lors de l'ingestion par les oiseaux granivores de semences traitées aux PPP (majoritairement par l'insecticide néonicotinoïde Imidaclopride et plus rarement par le fongicide thiram) et l'ingestion par les rapaces d'appâts contaminés aux PPP. Les effets indirects des PPP sont la diminution de la ressource alimentaire suite au déclin des proies (rôle prépondérant des insecticides néonicotinoïdes et de l'insecticide fipronil) et la perturbation de l'efficacité du vol et de l'orientation des oiseaux migrateurs de passage dans les espaces agricoles.

Chez les chauves-souris, on constate un fort déclin de la dynamique des populations et la diversité des chauves-souris dus à des PPP interdits mais persistants tels les organochlorés (DDT, lindane), les organophosphorés/carbamates (chlorpyrifos) et les pyréthriinoïdes (utilisés en agriculture et le traitement du bois). Il est mis en évidence pour les PPP, un effet direct suite à l'ingestion d'items contaminés et un effet indirect avec la raréfaction des ressources alimentaires.

Chez les amphibiens, on observe un fort déclin lié à la destruction d'habitats, le changement climatique, les pathogènes, l'introduction d'espèces invasives, divers polluants (métaux, engrais azotés, PPP). Ce déclin est lié aussi à des maladies favorisées par l'exposition aux PPP avec des effets directs (immunotoxicité, perturbation endocrinienne) et des effets indirects (modification de la dynamique des pathogènes ou de parasites et de leurs différents vecteurs et

hôtes, mortalité, problèmes de développement et échecs de reproduction) [Inrae, rapport d'expertise, septembre 2022].

Les effets des PPP ont des conséquences sur les fonctions écosystémiques, et altèrent la capacité des écosystèmes à fournir des services. Les services écosystémiques sont les avantages socio-économiques retirés par les populations et les sociétés humaines de leur utilisation durable des fonctions écosystémiques [EFESE, 2016 ; Pesce et al., 2022].

Les PPP peuvent générer des impacts fonctionnels, découlant d'effets sur les différents groupes biologiques, sur la régulation des échanges gazeux, la dissipation des contaminants, la résistance aux perturbations, la production de matière organique, la régulation des cycles de nutriments, la dispersion de propagules, la fourniture et le maintien de la biodiversité et des interactions biotiques, la fourniture et le maintien des habitats et biotopes. Ainsi, les variations de populations d'organismes photosynthétiques et de microorganismes influent plus particulièrement sur les échanges gazeux et la dissipation des contaminants, les variations de la végétation influent sur la production de matière organique et sur le maintien des habitats, les variations de populations d'invertébrés influent sur la dispersion des propagules et les interactions biotiques [Inrae, rapport d'expertise, septembre 2022].

Les PPP induisent des impacts sur les services écosystémiques différenciés en trois catégories selon CICES ou Common International Classification of Ecosystem Services [Haines-Young et Potschin, 2018] dont les services d'approvisionnement, les services de régulation et de maintien, et les services culturels.

Les PPP contribuent à dégrader le service écosystémique de lutte biologique, ainsi que les autres services de régulation qui dépendent de l'activité des organismes. Par exemple, les insecticides favorisent les plantes cultivées par l'élimination des ravageurs phytophages, mais ils affectent aussi les prédateurs qui assurent la lutte biologique et les pollinisateurs indispensables à la fécondation et donc à la formation des fruits et grains pour un grand nombre de plantes cultivées. Il est suggéré un impact négatif des PPP sur le service de régulation et de maintien de la qualité des sols et sur le service culturel avec des pertes économiques documentées en lien avec la dégradation de la qualité de l'eau ayant des répercussions sur le tourisme et les activités récréatives. Aussi, les PPP dégradent la capacité des écosystèmes à fournir des services [Inrae, rapport d'expertise, septembre 2022].

## 2. Les méthodes d'analyse des polluants organiques dans les sols en LC-Masse

L'extraction et l'analyse de polluants organiques à partir de matrices environnementales telles que les sols agricoles constituent une étape essentielle de la recherche environnementale. Cependant, l'extraction pour une analyse quantitative peut s'avérer difficile car ces composés sont présents à l'état de traces et peuvent être fortement liés à la matrice du sol. Par conséquent, la précision des analyses environnementales dépend principalement de l'efficacité et de la robustesse de l'étape d'extraction et de la sélectivité de la méthode d'analyse. Actuellement, les analyses des contaminants organiques dans les sols sont basées sur l'étape d'extraction et de purification et suivies de l'analyse chromatographique [Masiá et al., 2015 ; Rodrigues et al., 2016 ; Llompарт et al., 2019 ; Ahmed et al., 2020 ; Hussain et al., 2020 ; Jalili et al., 2020 ; Kunene et al., 2020].

### 2.1. La période de prélèvement des sols

Les périodes de prélèvement des sols peuvent varier. Ainsi, les échantillons de sol sont prélevés 3 à 4 mois après la dernière campagne de traitement phytosanitaire des parcelles afin de détecter les éventuels résidus de produits phytopharmaceutiques, de manière identique à des études publiées antérieurement [Gamon et al., 2003 ; Sanchez-Gonzalez et al., 2013]. D'autre part, l'échantillonnage des sols est effectué au printemps dans la zone site socio-écologique de long terme de l'atelier Plaine et Val de Sèvre [Bretagnolle et al., 2018] avec la sélection de 60 paysages de 1 km<sup>2</sup>. Les sols ont été prélevés dans un champ arable ensemencé de céréales d'hiver, une prairie et une bordure de haie ou de parcelle boisée, le plus près possible du champ céréalier, pour un total de 180 emplacements de sites d'échantillonnage. Les 52 champs de céréales sélectionnés ont été semés pour 44 en blé d'hiver, 6 en orge d'hiver et 2 en petit épeautre. Les pratiques agricoles dans les champs de céréales et les prairies respectaient les règles du label AB France, agriculture biologique, depuis au moins 3 ans au moment de l'échantillonnage des sols. Ainsi, 180 sols ont été analysés pour déterminer les teneurs en produits phytopharmaceutiques [Pélosi et al., 2021].

Par ailleurs, les types de récoltes peuvent être identifiés pour les 3 années précédant l'étude des produits phytopharmaceutiques dans les sols à l'aide de la technologie d'observation de la Terre [Foerster et al., 2012] au moyen de séries d'images satellitaires temporelles et multi-spectrales. Il a ainsi été déterminé que les sites étaient utilisés à 50,5% pour les céréales, à 16,4% pour le maïs, à 12,4% pour les plantes oléagineuses, à 4,4% pour la betterave, à 4,0% pour les légumes et 3,1% pour le fourrage. Cependant, la nature des produits phytopharmaceutiques appliqués

sur les parcelles n'a pas été communiquée par les agriculteurs, informations considérées comme privées et confidentielles [Hvězdová et al., 2018].

## **2.2. L'échantillonnage des sols**

L'échantillonnage des sols est majoritairement homogène dans les études scientifiques. Ainsi, les échantillons de sol sont collectés sur l'horizon de profondeur 0-25/30 cm correspondant à la couche de sol la plus pertinente pour la présence de produits phytopharmaceutiques [Kucharski et al., 2014 ; Feng et al., 2015 ; Pose-Juan et al., 2015]. De même, les sols sont collectés sur l'horizon de profondeur 0-25/30 cm à l'aide d'une tarière en métal. Neuf sous-échantillons de poids identique, environ 1,5 kg, sont prélevés à une distance de 50 m dans une maille de 3 x 3 m d'une surface de 100 x 100 m et mélangés. [Scherr et al., 2017]. Ou encore, les échantillons composites de sols sont collectés sur l'horizon de profondeur 0-20 cm à l'aide d'une tarière de 2,5 cm de diamètre. Un échantillon composite de sol correspond à 25 sous-échantillons prélevés sur une surface de 10 m sur 10 m. Les sols composites sont placés dans des sachets plastiques pour le transport au laboratoire. [Chiaia-Hernandez et al., 2017 et 2020].

Par contre, l'horizon de prélèvement peut être moins profond. Ainsi, dans chaque parcelle, quelle que soit la taille des habitats sélectionnés, champs de céréales ou prairies ou haies, 3 sous-échantillons de sol de l'horizon de profondeur 0-5 cm [Amelung et al., 2007 ; De Geronimo et al., 2015] sont prélevés en utilisant une tarière de 5 cm de diamètre. Les 3 sous-échantillons sont ensuite combinés pour former un échantillon composite de sol par site. La profondeur de 5 cm a été choisie du fait de la présence en général sur les sites d'une couche de sol peu profonde et rocailleuse. Les échantillons composites de sols ont été placés dans des sachets en plastique et stockés au congélateur à -20°C avant d'être analysés en laboratoire [Pélosi et al., 2021].

## **2.3. La préparation des sols**

La préparation des sols porte sur une étape de séchage en général avec quelques variantes. Ainsi, les sols sont séchés lentement pendant trois semaines à température ambiante en mars (10-15°C) en extérieur dans un espace couvert afin de limiter des changements dans les teneurs en produits phytopharmaceutiques. Les sols secs sont concassés mécaniquement, ainsi homogénéisés, tamisés à 2 mm et stockés dans des flacons en verre à 4°C et dans l'obscurité [Scherr et al., 2017]. Ou bien, les sols sont séchés à 40°C pendant 48 heures, concassés et homogénéisés, tamisés à 2 mm, versés dans des flacons en polyéthylène de haute densité et, archivés dans des conditions ambiantes de 10-15°C et 30-40% d'humidité [Chiaia-

Hernandez et al., 2017]. Dans certains cas, les sols sont lyophilisés [Chiaia-Hernandez et al., 2020]. Etant donné que les produits phytopharmaceutiques sont sensibles à la température, les sols sont également séchés à l'air dans une salle à température ambiante à l'obscurité durant une nuit. Les sols sont ensuite tamisés à 250 µm avant extraction [Pélosi et al., 2021].

#### **2.4. La caractérisation des sols**

Les propriétés physico-chimiques des sols sont déterminées en appliquant si disponible des méthodes normalisées :

Le carbone organique total (COT) est mesuré à l'aide d'un analyseur à infra-rouge muni d'un four avec une programmation de températures de 100 à 540°C ou d'un analyseur à combustion sèche (norme NF ISO 10694). L'azote total est déterminé par la méthode Kjeldahl (norme NF ISO 11261) ou la méthode par combustion sèche (norme NF ISO 13878). Le pH eau est mesuré selon la norme NF EN ISO 10390. Les cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^{+}$  sont déterminés dans le  $\text{BaCl}_2$  à pH 8,1 (norme ISO 13536). La granulométrie est déterminée par sédimentation des particules (norme NF ISO 11277 ou NF X31-107) telles que les argiles (< 1 µm ou < 2 µm), les limons fins (1-10 µm ou 2-20 µm), les limons grossiers (10-50 µm ou 20-50 µm), les sables fins (50-250 µm ou 50-200 µm) et les sables grossiers (250-2000 µm ou 200-2000 µm). Le  $\text{CaCO}_3$  total est déterminé par la méthode volumétrique (NF EN ISO 10693). Le phosphore « Olsen » est mesuré par spectrophotométrie (NF ISO 11263). Les acides humiques (HA) sont séparés par filtration après une étape de précipitation au  $\text{H}_2\text{SO}_4$  des acides fulviques (FA) lesquels restent en solution après la filtration. Les teneurs en (HA) et (FA) sont déterminées par la mesure du carbone organique par oxydation sulfochromique (norme NF ISO 14235). [Afnor ; Scherr et al., 2017 ; Pélosi et al., 2021]

#### **2.5. Les techniques d'extraction**

De multiples protocoles sont utilisés pour l'extraction des composés organiques dans les sols.

Scherr et al. (2017) ont extrait des sols par la méthode QuEChERS selon Yang et al., 2010 et Mei et al., 2011. Cela consiste à extraire 5 g de sol séché et tamisé à 2 mm en tube de polypropylène de 50 ml avec 10 ml d'acétonitrile et 10 ml d'eau déionisée par une agitation de 15 min. L'extrait est tamponné à pH 5 et mis au contact de sels d'extraction pour une agitation d'une minute suivie d'une centrifugation pendant 5 min à 5000 tr/min. Un prélèvement de 0,5 ml de surnageant est dilué par 0,5 ml d'eau déionisée et le mélange est filtré sur un filtre de membrane en nylon de 0,2 µm [Scherr et al., 2017].

Villaneau et al. (2011) ont sélectionné des sols français du conservatoire du réseau de surveillance, séchés à l'air et tamisés à 2 mm pour leur stockage. A partir d'une sélection de ces sols, la technique d'extraction PLE a été appliquée pour l'étude des herbicides avec l'acétone pur porté à 60°C, une pression de 130 Bars et deux cycles d'extraction de 5 minutes [Villaneau et al., 2011].

Chiaia-Hernandez et al. (2017) ont séché des sols à 40°C et les ont extraits par la méthode PLE. Il s'agit d'extraire 6 g de sol sec tamisé à 2 mm déposés dans une cellule métallique d'extraction de 11 ml munie d'un filtre de fibre de verre, ajout de 1 g de terre de diatomées pour augmenter la diffusion des solvants organiques. Les sols sont extraits à une température de 80°C et une pression de 130 Bars au cours de 2 cycles d'extraction statiques de 5 minutes chacun consécutivement par un mélange d'acétone et d'acétate d'éthyle (30/70 ; v/v) puis un mélange d'acétone et d'acide phosphorique à 1%. Les cellules d'extraction sont rincées par le mélange de solvants organiques (60% du volume de cellule) et purgées sous flux d'azote pendant 120 s. Les deux extraits sont combinés pour constituer un extrait final (pH 4-4,5) chargé d'un mélange de 28 étalons internes (100 ng chacun). L'extrait final est évaporé par évaporation à effet rotatif à 35°C jusqu'à une phase aqueuse résiduelle diluée par 4 ml d'eau ultrapure [Chiaia-Hernandez et al., 2017].

Par ailleurs, Chiaia-Hernandez et al. (2020) ont extrait des sols lyophilisés par la méthode PLE. La cellule métallique de 10 ml est conditionnée de bas en haut avec un filtre en fibre de verre, un filtre de cellulose, 1 g de florisol activé (60/100 mesh), un filtre de cellulose, 6 g de sols lyophilisé préalablement homogénéisé et mélangé à 500 mg de terre de diatomées pour augmenter la diffusion des solvants organiques. Les sols sont extraits à une température de 80°C et une pression de 130 Bars au cours de 2 cycles d'extraction statiques de 5 minutes chacun consécutivement par un mélange d'acétone et d'acétate d'éthyle (30/70 ; v/v). Les cellules d'extraction sont rincées par le mélange de solvants organiques (60% du volume de cellule) et purgées sous flux d'azote pendant 100 s. Les extraits sont chargés d'un mélange de 98 étalons internes (120 ng chacun). L'extrait final est évaporé par évaporation à effet rotatif à 45°C jusqu'à environ 1 ml puis évaporé sous un léger flux d'azote jusqu'à 500 µL. L'extrait final est filtré sur un filtre PTFE de 0,2 µm et stocké dans un vial de 2 ml [Chiaia-Hernandez et al., 2020].

De manière à déterminer un large spectre de produits phytopharmaceutiques dans les échantillons de sol, Hvězdová et al. (2018) ont appliqué une extraction multi-résidus de type QuEChERS inspirée de Anastassiades et al., 2003 ; Lesueur et al., 2008 ; Bruzzoniti et al., 2014.



Une extraction initiale de 10 g de sol par 10 ml d'acétonitrile est suivie d'un partage liquide/liquide formé par l'ajout de 4 g de MgSO<sub>4</sub> anhydre et de 1 g de NaCl. L'élimination de l'eau résiduelle et la purification de l'extrait sont effectuées simultanément à l'aide d'une procédure rapide appelée extraction dispersive en phase solide (d-SPE), dans laquelle 150 mg de MgSO<sub>4</sub> anhydre et 25 mg d'adsorbant d'amine secondaire-primaire (PSA) sont simplement mélangés à 1 ml d'extrait « acétonitrile ». La d-SPE avec la PSA élimine efficacement de nombreux composés polaires de la matrice tels que les acides organiques, certains pigments polaires et des sucres [Hvězdová et al., 2018].

Pélosi et al. (2021) ont séché des sols à l'air et les ont tamisés à 250 µm pour ensuite les extraire par la méthode QuEChERS à l'aide de sels de citrate. Ainsi, 2,5 g de sol sont mélangés à 6 ml d'eau avec de l'EDTA à 0,1 M, puis le mélange est extrait successivement par 5 ml d'acétonitrile en présence d'un tampon citrate [Pélosi et al., 2021].

## **2.6. Les techniques de purification**

Villaneau et al. (2011) ont évaporé à sec les extraits PLE acétoniques et les résidus secs ont été repris par 4 ml d'eau ultrapure pour appliquer un protocole de purification sur phase solide (SPE) à l'aide de cartouches Oasis HLB (200 mg ; 6 ml). L'élution des herbicides adsorbés a été réalisée à l'aide de 10 ml de méthanol pur. Les extraits méthanoliques sont filtrés sur filtre PTFE à 0,20 µm avant leur injection en LC-ESI-MS/MS [Villaneau et al., 2011].

Chiaia-Hernandez et al. (2017) ont purifié des extraits aqueux de sols par la méthode QuEChERS. A 4 ml d'extrait aqueux sont ajoutés à 5 ml d'acétonitrile, 1,6 g de MgSO<sub>4</sub> et 0,2 g de NH<sub>4</sub>Cl. Le mélange est agité pendant 2 min et centrifugé pendant 4 min à 1000g. Après séparation, la phase acétonitrile est transférée dans un tube de centrifugation, additionnée de 800 mg de MgSO<sub>4</sub>, 125 mg d'amines primaires-secondaires (PSA), 125 mg de C18 end-capped et de 12,5 mg de noir de charbon graphite (GCB), pour une purification supplémentaire d-SPE. Le mélange est agité pendant 1 min et centrifugé pendant 5 min, puis la phase solvantée est transférée dans un tube de centrifugation. L'adsorbant d-SPE est lavé par 4 ml d'acétonitrile et centrifugé de nouveau pour une récupération de la phase solvantée qui est combinée avec la première phase obtenue. La phase acétonitrile combinée est évaporée jusqu'à 50 µL et ajustée à un volume final de 500 µL à l'aide de méthanol. L'extrait final est filtré sur filtre PTFE de 0,2 µm et transféré dans un vial de 2 ml [Chiaia-Hernandez et al., 2017].

Pélosi et al. (2021) ont appliqué à l'extrait QuEChERS dans l'acétonitrile une étape de purification de type extraction sur phase solide dispersive (d-SPE) à l'aide des phases adsorbantes PSA/C18 (amine secondaire-primaire et silice greffée en C18) [Pélosi et al., 2021].

## **2.7. Les techniques de dosage**

Parmi les techniques d'analyse, la spectrométrie de masse (MS) basse ou haute résolution est principalement utilisée couplée à la chromatographie pour l'identification et la quantification des composés ciblés [Köck-Schulmeyer et al., 2013 ; Barbieri et al., 2019]. La technologie du spectromètre de masse triple quadripôle (LC-MS/MS) permet l'analyse ciblée et la quantification de teneurs très basses de contaminants organiques [Chernushevich, 2001 ; Barcelò et al., 2007]. Cette technique, basée sur une sélection de quelques ions moléculaires parents [Zhang et al., 2014], est sensible. Elle permet l'analyse de contaminants organiques ciblés. La dernière génération de chromatographe en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol quadripolaire haute résolution (LC-QTOF-MS) tend à rivaliser désormais avec les spectromètres tandem quadripolaires (LC-MS/MS) en termes de sensibilité et de vitesse [Masiá et al., 2013]. De plus, il est possible d'obtenir des informations complémentaires a posteriori sur la composition en micropolluants organiques du sol analysé. Le LC-QTOF-MS présente actuellement un avantage essentiel et primordial qui est une bonne transmission des ions produits dans la source d'ionisation et la cellule de collision vers le spectromètre de masse. Cela permet d'envisager une probable exploration très large de la composition organique des sols. Enfin, l'augmentation des capacités de stockage des disques durs informatiques et de la rapidité de traitement électronique des données devrait permettre de récupérer un maximum des données générées lors de l'analyse d'un extrait de sol.

### **2.7.1. La LC-MS/MS**

La technique LC-MS/MS triple quadripolaire avec une ionisation par électrospray en mode positif et négatif est une technique très spécifique et sensible pour l'analyse ciblée des composés organiques [Hvězdová et al., 2018]. De nombreuses autres références sont répertoriées dans la littérature.

Villaneau et al. (2011) ont analysé les extraits de sols français, issus du réseau RMQS, pour la recherche d'herbicides, triazines et phénylurées, à l'aide d'une LC couplée à un spectromètre de masse quadripolaire. Les 26 herbicides sont séparés sur une colonne Hypersil Gold C18 en phase inverse (50 mm×2.1 mm×1.9 µm), ionisés par électrospray en mode positif, fragmentés par collision avec de l'argon et quantifiés par un détecteur. La méthode d'étalonnage

a utilisé deux étalons internes, la simazine-d10 à 20 µg/L et l'isoproturon-d6 à 10 µg/L, respectivement pour les triazines et les phénylurées [Villaneau et al., 2011].

Scherr et al. (2017) ont réalisé l'analyse ciblée de chlorotriazines par LC-MS/MS : les molécules mères sont analysées par un système Waters Acquity couplée à un spectromètre Xevo TQ MS. Les composés organiques sont séparés dans une colonne Waters Acquity BEH C18 (50 mm x 2,1 mm, 1,7 µm) chauffée à 40°C. Le débit est de 600 µl/min et le volume injecté de 2 µL. Les phases mobiles sont de l'eau ultrapure avec 0,1% d'acide acétique (phase A) et du méthanol avec 0,1% d'acide acétique (phase B). Les dosages sont faits en ionisation électrospray positive (ESI+) [Scherr et al., 2017].

Pélosi et al. (2021) ont analysé des produits phytopharmaceutiques sélectionnés selon les capacités analytiques et leur fréquence et leur teneur d'application enregistrées par les agriculteurs sur les parcelles choisies pour l'étude dans les 5 dernières années avant l'échantillonnage. Ainsi, 31 produits phytopharmaceutiques (9 insecticides, 10 fongicides et 12 herbicides) ont été étudiés lesquels étaient encore enregistrés et utilisés l'année de l'échantillonnage, sauf 2 composés interdits depuis 2013, acétochlore et bifenthrine. Les 31 composés ont été analysés par LC-MS/MS par ionisation électrospray (ESI) en mode positif et négatif. Les performances analytiques ont été contrôlées régulièrement dans les séquences d'analyses des contrôles qualité tels que des étalons de contrôle et des blancs de méthode [Pélosi et al., 2021].

### **2.7.2. La LC-HRMS**

La chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse à haute résolution est utilisée principalement pour l'analyse non ciblée des sols comme référencée ci-dessous.

Dans l'étude de Chiaia-Hernandez et al. (2017), les analytes sont séparés à 35°C et un débit de 200 µL/min sur une colonne X-bridge C18 (2,1 x 50 mm, 3,5 µm de granulométrie, Waters) précédée d'une pré-colonne C18 (2,1 x 10 mm). Les phases mobiles utilisées sont l'eau ultrapure à 0,1% d'acide formique (phase A) et le méthanol pur à 0,1% d'acide formique (phase B). La séparation est réalisée en gradient de concentration avec 95% de phase A pendant 0,5 min, une augmentation de la phase B à 95% en 17 min suivie d'un palier de 4 min, puis un retour à 95% de phase A en 1 min et une étape d'équilibre de 5 min [Chiaia-Hernandez et al., 2017].

Dans une autre étude de Chiaia-Hernandez et al. (2020), les analytes sont détectés à l'aide d'une LC couplée à un spectromètre de masse Q Exactive Hybrid Quadrupole-Orbitrap et munie d'une source d'ionisation électrospray (ESI) en modes positif et négatif. Les spectres de masse sont enregistrés sur une plage de masse de 100 à 1000 m/z avec une résolution de 140000 à 400 m/z et une précision en masse de +/- 5 ppm. Les spectres d'ions produits à haute résolution sont acquis en MS/MS avec un pouvoir de résolution nominal de 17500 [Chiaia-Hernandez et al., 2020].

## **2.8. Le traitement des données**

Des serveurs informatiques de grande capacité de stockage sont nécessaires pour archiver de très nombreuses données chromatographiques et spectrales pour chaque analyse. Des logiciels spécifiques ont été développés pour le traitement des données analytiques. Ils permettent une analyse ciblée classique avec l'identification et la quantification des contaminants organiques et leurs métabolites connus à l'aide de standards [Zhang et al., 2014]. Ils permettent également l'analyse non ciblée avec l'identification et la semi-quantification de contaminants organiques et métabolites connus à l'aide d'une base de données chromatographiques et spectrales avec des centaines de contaminants organiques et métabolites [Masiá et al., 2013], ou une analyse non ciblée avec l'identification de contaminants organiques et métabolites inconnus avec une probabilité définie à partir de la masse exacte et du rapport isotopique des ions détectés. Ainsi, ils facilitent l'élaboration de profils analytiques pouvant rendre compte de la présence de pollution ou l'identification de marqueurs environnementaux par des méthodes chimiométriques [Gustafson, 1989 ; Masiá et al., 2015]. Enfin, l'acquisition et la mise en place de serveurs informatiques capables de stocker les données informatisées des analyses LC-QTOF-MS de sols de manière durable et sécurisée permettront de faire une analyse rétrospective des données archivées en fonction des enjeux environnementaux actuels et de l'intérêt pour les contaminants organiques émergents et leurs métabolites.

Ce travail présente les performances d'une nouvelle méthode utilisant la LC-QTOF-MS pour l'analyse ciblée de 34 produits phytopharmaceutiques dont les triazines, les phénylurées, les triazoles et les néonicotinoïdes, et de quelques produits pharmaceutiques et les hormones dans les sols. Dans un premier temps, une gamme d'étalonnage externe (sans étalons internes) a été préparée et injectée pour déterminer la sensibilité et la fonction de réponse du détecteur pour la quantification simultanée des CTO dans les solutions étalons. Dans un deuxième temps,

nous avons étudié la robustesse de la LC-QTOF-MS pour la quantification des CTO dans 5 sols agricoles de nature différente en utilisant la technique d'extraction liquide sous pression (PLE) [Andreu et al., 2019] et aucune procédure de purification, comme QuEChERS [Kim et al., 2019] ou Solid-Phase Extraction (SPE) [Masiá et al., 2015]. Dans un troisième temps, des essais ont été réalisés pour la validation analytique de la méthode. Enfin, dans un quatrième temps, la méthode d'analyse développée a été appliquée à des sols naturels agricoles français de la région Centre-Val de Loire pour la recherche ciblée de triazoles et non ciblée d'autres CTO.

*Tableau 25 : Récapitulatif des techniques d'analyse*

Composé	Extraction / Purification	Dosage	Référence
Herbicides Insecticides organochlorés	PLE : 130 Bars, 60°C (acétone) + SPE Oasis HLB PLE : 138 Bars, 150°C, hexane/acétone (1/1 ; v/v)	LC-MS/MS GC-ECD	Villaneau et al. (2011)
Chlorotriazines	QuEChERS acétonitrile	LC-MS/MS	Scherr et al. (2017)
Chlorotriazines, phénylurées, triazoles, chloroacétanilides, autres PPP	QuEChERS acétonitrile	LC-MS/MS	Hvězdová et al. (2018)
Target et Suspect screening – PoP – sols, sédiments	PLE – Florisil dans cellules	LC-HRMS Orbitrap	Chiaia-Hernandez et al. (2020)
Target et Suspect screening – PPP – 29 sols agricoles (0-20 cm) - (1995 - 2008)	PLE – Célite dans cellules	LC-HRMS Orbitrap	Chiaia-Hernandez et al. (2017)
180 sols agricoles – Chizé (France)	QuEChERS – sols séchés, tamisés – sel de citrate + PSA/C18	LC-MS/MS	Pélosi et al. (2021)
317 sols de surface - Europe	Extraction KOH agitation, centrifugation, dérivatisation au FMOC-Cl, incubation	LC-MS/MS	Silva et al. (2018)
Résidus de PPP dans des échantillons de sol	QuEChERS - a review - Ref of PLE, Soxhlet, MAE, SFE	LC-MS/MS	Pszczolińska et al. (2016)
PPP, HAP, DEHP, PCB	PLE : acétate d'éthyle/méthanol (3/1 ; v/v) 85°C - 6 g de sol + 2 g célite	LC-MS/MS GC-MS/MS	Padilla-Sánchez et al. (2015)
Résidus de PPP dans des échantillons de sol	PLE 1 : 1600 psi / 65°C / 7 min / Flush 60% / 60 s / 3 cycles / mélange acétone 65% - méthanol 10% - acétonitrile 25% PLE 2 : 1900 psi / 120°C / 5 min / Flush 60% / 100 s / 2 cycles / acétone 70% - 1% acide phosphonique dans eau millipore	LC-MS/MS	Riedo et al. (2021)
Résidus de PPP dans des échantillons de sol	PLE 1 : 10 g sol + 2 g célite Mélange hexane/acétone (70/30 ; v/v) PLE 2 : 10 g sol + 2 g célite Mélange CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /acétone (1/1 ; v/v) Purification sur alumine Ultrasons pour Maneb	GC-μECD (OCP) GC-MS/MS (autres PPP)	Ukalska-Jaruga et al. (2020)
65 contaminants émergents (dont 42 PPP) – Sols de rizière	QuEChERS / Tampon à base d'acétate / d-SPE (PSA + MgSO <sub>4</sub> )	LC-MS/MS	Sefiloglu et al. (2021)

Composé	Extraction / Purification	Dosage	Référence
34 sols arables (4 ans d'étude : 136 échantillons) – 2014/2015/2016/2017	QuEChERS / acétonitrile / citrate	LC-MS/MS	Kosubová et al. (2020)
317 échantillons de sols de surface agricoles de 11 états européens- 76 PPP – 6 principaux systèmes de cultures	QuEChERS / acétonitrile Gly + AMPA : KOH agitation, dérivaison au FMOC-Cl, incubation	LC-MS/MS (filtration) / GC-HRMS (PSA + C18)	Silva et al. (2019)
16 herbicides et fongicides / C1 (juillet 2016) – C2 (novembre 2016) Sols 0-10 cm / 3 sites ABA agrobiologiques et 7 sites CBA (traités)	PPP : QuEChERS / acétonitrile / NaCl-MgSO <sub>4</sub> Gly + AMPA : KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , dérivaison FMOC-Cl	LC-MS/MS	Bernasconi et al. (2021)
33 sols non traités et 114 sols conventionnels traités 0-5cm / 15-20cm / 35-40cm	QuEChERS acétonitrile / acétate de sodium / MgSO <sub>4</sub>	LC-MS/MS (pas de purification) GC-MS/MS (PSA/MgSO <sub>4</sub> )	Bhandari et al. (2020)
45 sols séchés à l'air et tamisés (0-15 cm) – 15 sols au printemps, en été et en automne	Extraction à froid par agitation 24h par mélange CH <sub>3</sub> OH/acétone (1/1 ; v/v)	LC-MS/MS	Manjarres-Lopez et al. (2021)
42 sols arables (168 sols composites) – prélèvement 2011/2012 – printemps - Chine - 12 triazines	PLE : 10 g sol / 60°C / 60% / 90 sec / 1500 psi / 2 x 10 min / mélange acétone/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1/1 ; v/v) Purification : Oasis MCX	LC-MS/MS	Wang et al. (2020)

Les données du tableau 25 indiquent que la technique d'extraction PLE est très utilisée pour l'extraction de PPP dans les sols avec des solvants organiques de polarité différente selon la nature des PPP à analyser. C'est ainsi le cas pour les analyses non ciblées en mode « suspect » et « non-target screening » à l'aide d'un système de chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse à haute résolution (LC-HRMS).

### 3. Les méthodes d'analyse non ciblée

#### 3.1. Criblage en mode « suspect »

Les analytes « suspect » sont des composés connus (inconnus connus) en termes de nom et de structure chimiques qui sont attendus (suspectés) pour être présents dans un échantillon. L'approche typiquement appliquée dans ce cas est le criblage de « suspects » à grande échelle visant à générer des données semi-quantitatives et à contribuer à une meilleure priorisation pour de futures analyses ciblées [Cortéjade et al., 2016]. Les mêmes approches sont également utiles pour élucider la composition de mélanges complexes en générant simultanément des données d'exposition pour un large éventail de marqueurs de chaque échantillon individuel. Dans de nombreux cas, les étalons d'analyse ne sont pas facilement disponibles et, par conséquent, des

méthodes d'analyse pertinentes ne sont pas validées et l'identification des composés non définitive. Dans une certaine mesure, le criblage en mode « suspect » peut être considéré comme une extension de l'analyse multi-classes/multi-résidus, où certains marqueurs peuvent être identifiés sans ambiguïté et éventuellement quantifiés à l'aide d'une méthode ciblée, tandis que d'autres sont principalement mesurés qualitativement. Cette étape d'annotation qualitative fait référence à l'attribution de l'identité d'un composé donné à un signal détecté par des approches « suspect » ou non ciblées et s'appuie sur l'élaboration et la mise en œuvre de bibliothèques de référence pour faire correspondre les données expérimentales générées avec des descripteurs structuraux indexés à partir d'une liste de composés chimiques a priori définis [Pourchet et al., 2020]

Les spectres MS/MS sont comparés à la fragmentation MS/MS prédite par les bases de données MetFrag [Wolf et al., 2010] en combinaison avec ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>) et PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>) pour effectuer des recherches dans la base de données d'analytes et une fragmentation *in silico*. Dans le cas où les étalons ne sont pas disponibles, les fragments obtenus de chaque analyte « suspect » sont comparés à des bases spectrales telles que mzCloud (HighChem) et MassBank [Horai et al., 2010] et par la suite évalués en fonction des fragments correspondants et du temps de rétention prédit, si possible.

Chiaia-Hernández et al. (2020) ont effectué des analyses ciblées de substances organiques d'intérêt pour les eaux de surface dont la liste est issue d'études antérieures, ainsi que des polluants organiques persistants pertinents pour les sols et les sédiments (base de données Eawag-DB). La base de données Eawag-DB comportent des produits phytopharmaceutiques et pharmaceutiques, des composés organophosphorés retardateurs de flamme, des parfums de musc, des stabilisants UV [Chiaia-Hernández et al., 2020 ; Moschet et al., 2013 ; Pintado-Herrera et al., 2016]. Cette analyse ciblée a été utilisée comme outil complémentaire pour montrer la couverture assez large de la méthode analytique et valider l'approche développée. Ainsi, des composés organiques de propriétés physicochimiques proches de ceux de la liste étudiée pourront être identifiés par l'analyse non ciblée « suspect ». L'analyse ciblée et le criblage supplémentaire « suspect » ont été réalisés à l'aide d'une LC-HRMS Thermofisher et du logiciel Tracefinder. L'identification des analytes a été effectuée par le temps de rétention, la masse exacte et les isotopes des ions obtenus à haute résolution. L'utilisation de plus de 50 étalons internes a permis de quantifier les molécules ciblées et d'évaluer la suppression des ions dans les matrices pour le criblage des analytes « suspect ».

Des échantillons de sols non contaminés provenant de sites éloignés collectés en 2008 et des sédiments non contaminés issus de couches vieilles de 100 ans ont été analysés afin de constituer des blancs de méthode. La liste des candidats « suspects » a été établie après l'évaluation manuelle de la bonne intégration des pics chromatographiques, la plausibilité de l'ionisation en mode positif et négatif selon les différents groupes fonctionnels, le facteur d'appariement du temps de rétention et des ions de fragmentation et la soustraction automatique des données par celles issues des échantillons non contaminés [Chiaia-Hernandez et al., 2020]. L'identification des composés organiques a été effectuée selon l'approche de Schymanski laquelle comporte 5 niveaux de confiance [Schymanski et al., 2014] :

- (1) la structure est confirmée idéalement par un étalon de référence avec une correspondance en MS, MS/MS et temps de rétention ; confirmation si possible par une méthode orthogonale,
- (2) la structure exacte probable a une correspondance avec un spectre de bibliothèque ou est identifiée par des preuves de diagnostic telles que des fragments MS/MS,
- (3) les candidats provisoires correspondent à plusieurs structures possibles,
- (4) les candidats retenus correspondent à une formule moléculaire sans équivoque,
- (5) les candidats correspondent à une masse exacte d'intérêt.

## **3.2. Criblage en mode NTS**

### ***3.2.1. Principe***

Le criblage non ciblé consiste à détecter des composés « inconnus » sans aucun critère a priori, pour identifier de potentiels nouveaux marqueurs d'exposition et des préoccupations toxicologiques [Sobus et al., 2018]. En général, la préparation des échantillons et l'acquisition des données sont similaires pour le criblage « suspect » et non-ciblé tandis que l'extraction et l'analyse des données sont différentes. Bien que très difficile, cette approche représente la stratégie la plus prometteuse pour faire progresser nos connaissances sur l'exposome chimique humain. En outre, cela permettra de mieux anticiper les menaces futures sur la santé, l'évaluation des risques et les dispositions réglementaires associées. Le développement et la mise en œuvre du criblage non ciblé nécessitent des capacités avancées et une bonne intégration des nouveaux aspects de la gestion des données (facilités d'acquisition et de traitement de données avancées, outils bio-informatiques et de modélisation). De solides connaissances de base en chimie (MS, RMN, synthèse chimique) et biochimie sont essentielles pour permettre, sans ambiguïté, l'élucidation structurale et l'interprétation pertinente de composés en plus des



signaux révélés. Le criblage non ciblé arrive alors avec un nouveau paradigme modifiant l'approche de recherche conventionnelle basée sur des hypothèses en une approche de données générant des hypothèses, comme un moyen vraiment ouvert de caractériser des échantillons biologiques [Pourchet et al., 2020].

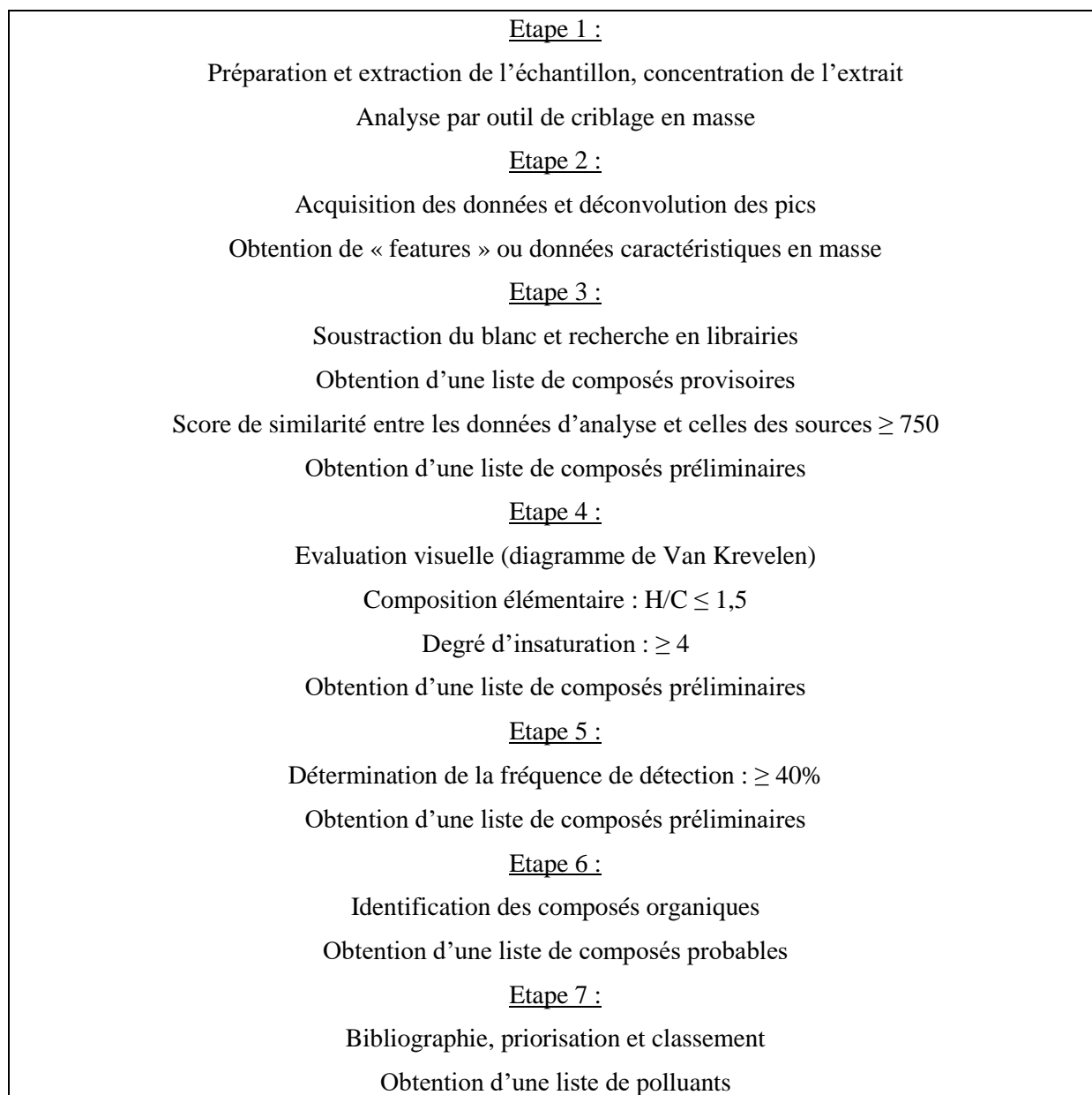
### **3.2.2. Harmonisation**

Il est important de noter que la couverture de l'espace chimique est dirigée par les propriétés physico-chimiques des marqueurs d'exposition considérés, leur compatibilité avec la procédure analytique appliquée et la technologie de dosage utilisée. Seuls les composés chimiques avec des propriétés compatibles seront détectés après les étapes appliquées pour la préparation d'échantillon, la séparation chromatographique, l'ionisation et la détection spectrale en masse. Par conséquent, une harmonisation méthodologique globale dans ce domaine conduirait à une perte de complémentarité utile entre les méthodes qui peuvent donner accès à différents sous-ensembles de marqueurs chimiques et nuirait l'aspect découverte du criblage non ciblé. A l'inverse, l'harmonisation des mesures et critères d'assurance qualité et contrôle qualité (QA/ QC), ainsi que la restitution des résultats, apparaît nécessaire pour renforcer la description des performances des méthodes (sensibilité, fidélité intermédiaire, gamme de marqueurs accessibles...) pour une meilleure comparabilité [Pourchet et al., 2020].

### **3.2.3. Criblage et priorisation**

L'analyse non ciblée d'échantillons environnementaux fournit des données chromatographiques volumineuses et complexes avec de nombreux pics dont une part issue d'interférences matricielles. Aussi, il est nécessaire et important d'appliquer un traitement des données afin de diminuer leur quantité et d'obtenir des données épurées des interférents [Hollender et al., 2017 ; Titaly et al., 2018 ; Alygizakis et al., 2019]. Le processus de dépistage non-ciblé des contaminants organiques dans les extraits de sols peut être divisé en 7 étapes basé sur des études antérieures [Hoh et al., 2012 ; Schymanski et al., 2014] avec 5 niveaux de confiance d'identification pour le dépistage non-ciblé à l'aide de recherches en bibliothèques. On distingue ainsi (1) les composés confirmés dont le spectre de masse et le temps de rétention ont été vérifiés par des étalons de référence analysés dans les mêmes conditions expérimentales, (2) les composés probables sans temps de rétention dont le spectre de masse expérimental correspond à un étalon ou un spectre de référence de la littérature, (3) les composés préliminaires dont le spectre de masse expérimental correspond à un spectre de la bibliothèque du NIST (National Institute of Standards and Technology) avec une similarité  $\geq 750$ , (4) les

composés provisoires dont le spectre de masse correspond à une similarité  $\geq 600$ , (5) les composés inconnus dont les ions fragments mesurés avec des informations disponibles insuffisantes pour attribuer une formule. Au cours du processus de criblage, le nombre de « features » obtenus (ou caractéristiques des pics) est évalué à la fin de chaque étape. Les étapes de l'analyse non ciblée sont décrites ci-dessous :



*Figure 18 : Etapes de l'analyse non ciblée*

### ***3.2.4. Analyse non ciblée de sols***

Gravert et al. (2021) ont étudié une parcelle agricole expérimentale ayant été amendée en fortes quantités avec des engrais inorganiques synthétiques, de l'urine humaine, du fumier ou des boues de traitement d'eaux usées [Gravert et al., 2021]. L'analyse chimique non ciblée a été utilisée afin de caractériser les micropolluants organiques susceptibles d'être présents dans les sols du fait des amendements. Les échantillons de sol lyophilisés ont été homogénéisés avec de la célite (terre de diatomées), déposés dans une cellule d'extraction ASE 200 de 33 ml complétée de sable d'Ottawa. Chaque sol est extrait en triplicat à l'aide d'un mélange de solution aqueuse d'ammonium à 1 mM, pH 9 / méthanol (1/1 ; v/v), à une température de 80°C, une pression de 150 Bars et 5 cycles d'extraction de 5 minutes. Un blanc de méthode est réalisé en appliquant le protocole sans échantillon de sol remplacé par du sable d'Ottawa. Les extraits de sol ont été concentrés sous flux d'azote et à 40°C jusqu'à un volume final d'environ 4 ml. L'extrait a été purifié par la technique SPE sur cartouche Waters Oasis HLB (200 mg) avec une élution au méthanol lequel a été évaporé sous flux d'azote avec une reprise du résidu sec par 1 ml d'eau ultrapure. L'extrait aqueux a été centrifugé à 1000 g pendant 6 minutes. Les extraits de sol ont été analysés par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem Orbitrap à haute résolution. L'analyse non ciblée à l'aide de deux bibliothèques de spectres de masse, de multiples bases de données chimiques et de listes de « suspect » du réseau européen Norman a permis d'annoter (identifier) au niveau 3 et 2 environ 20% des 2306 analytes détectés. Une analyse différentielle et à composantes principales a permis de distinguer des groupes de sols avec des profils de pollution en lien avec leur traitement et de surligner des analytes de haute abondance relative. Dans le fumier de bovins, des composés organiques naturels tels que des acides biliaires et des stéroïdes ont été retrouvés. L'urine humaine a entraîné une pollution des sols par des produits pharmaceutiques courants tels que le métoprolol et le propranolol. Les boues de traitement des eaux usées ont apporté aux sols le plus grand nombre de micropolluants organiques avec 25 contaminants importants, dont des régulateurs de pression artérielle, des antidépresseurs, des stéroïdes de synthèse et des somnifères. De plus, en utilisant les tracés de défaut en masse de Kendrick, une série de polypropylène glycols a été révélée dans le sol.

Tableau 26 : Publications sur l'analyse non ciblée

Préparation	Extraction	Purification	Dosage	Référence
Lyophilisation des sols Calcination des réactifs à 400°C : célite (12h), sable Ottawa (8h) Cellule d'extraction 10ml : 6g de sol lyophilisé + 0,5g de célite + sable d'Ottawa	Dionex ASE 300 (PLE) : 150 Bars, 80°C, 5 cycles d'extraction de 5 minutes, mélange de solution aqueuse d'ammonium à 1 mM, pH 9 / méthanol (1/1 ; v/v) Evaporation de l'extrait de sol sous flux d'azote à environ 4ml	Cartouche Oasis HLB 200 mg, élution par 3 ml de CH <sub>3</sub> OH, évaporation à 0,1 ml sous flux d'azote, dilution à l'eau ultrapure du résidu jusqu'à 1ml Centrifugation : 1000g, 6 minutes	LC-HRMS Orbitrap	Gravert et al. (2021)
Séchage à l'air des sols Broyage à 250µm Cellule d'extraction 66ml (PLE) : 10g sol sec + 10g célite (24h pause) Ajout 50µL de HAPs deutérés (étalon interne)	Extraction ASE 350 (PLE) : mélange hexane/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1/1 ; v/v), 3 cycles de 12 min, Rotoévaporation à environ 3ml Filtration sur filtre PTFE 0,22µm Evaporation à sec sous flux d'azote		GCxGC TOF MS	Huang et al. (2021)

Huang et al. (2021) ont appliqué une méthode de dépistage non ciblée pour l'analyse rapide de plusieurs échantillons de sol provenant d'une zone contaminée aux micropolluants organiques, un parc industriel chimique du port de Yangkou dans le nord de la province de Jiangsu. Les sols proviennent de 10 sites d'échantillonnage avec 5 prélèvements par site homogénéisés pour constituer un seul échantillon composite par site soit au total 10 sols composites. Les sols sont débarrassés des cailloux et des racines. Une méthode d'analyse non ciblée a été développée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse bidimensionnel couplé à un spectromètre de masse à haute résolution et à temps de vol (GCxGC TOF MS). Ainsi, au total, 81 composés organiques dont la fréquence de détection était supérieure ou égale à 40% dans les sols du parc chimique industriel ont été sélectionnés pour identification. Il s'agit de 38 HAP, 26 composés organiques oxygénés, 8 composés organiques azotés et 9 composés autres. Les sources potentielles des composés organiques dans le parc chimique industriel ont été étudiées. Certains intermédiaires synthétiques pharmaceutiques et organiques dans le sol ont été affectés par les usines chimiques à proximité. Après évaluation des abondances relatives et des fréquences de détection, 36 polluants organiques pouvant présenter des risques potentiels pour l'environnement ont été préalablement identifiés. Les résultats de l'étude ont été utiles pour évaluer les risques environnementaux autour du parc industriel de Yangkou et pour d'autres zones contaminées [Huang et al., 2021].

Dans le cadre de ce projet de thèse, au regard des résidus de polluants organiques susceptibles d'être retrouvés dans les sols agricoles français et de l'outil de criblage disponible

(LC-QTOF-MS), un éventail très large de composés organiques a été retenu avec des produits phytopharmaceutiques tels que des triazines et phénylurées [Villaneau et al., 2011] et des produits émergents [Pélosi et al., 2021], mais également des hormones [Mougin et al., 2009], des produits vétérinaires et des médicaments humains [Bourdat-Deschamps et al., 2017].

Des sols issus du réseau national de surveillance de la qualité des sols français, RMQS, sont sélectionnés avec des caractéristiques différentes, dont cinq sols du Nord de la France pour le développement de méthodes d'analyse ciblée et quelques dizaines de sols représentatifs avec des systèmes agricoles différents pour l'analyse non ciblée [Villaneau et al., 2011]. Les méthodes de préparation et d'extraction des sols sont les plus minimalistes possibles afin d'éviter la perte de composés organiques par volatilisation, dégradation ou sélection. Ainsi, l'analyse ciblée a été réalisée sur des sols tamisés à l'état frais et aucune étape de purification n'a été appliquée aux extraits de sols [Riedo et al., 2021].

L'état de l'art a permis de faire le bilan des principaux composés organiques détectés dans les sols et les méthodes d'analyse mises en œuvre pour les identifier et quantifier. Le développement de méthodes d'analyse dans le cadre de la thèse est réalisé principalement à partir de composés organiques ayant fait l'objet de précédentes études dans les sols et les amendements organiques sur des sites français [Villaneau et al., 2011 ; Bourdat-Deschamps et al., 2017 ; Pélosi et al., 2021], et à l'aide de la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. La nature et les propriétés des molécules organiques, le type et le principe des équipements analytiques sont abordés dans la partie 2.

## PARTIE 2 : MATERIELS ET METHODES

### 1. Sélection des composés traces organiques

#### 1.1. Les produits phytopharmaceutiques

##### 1.1.1. Les triazines

Le premier brevet décrivant les propriétés herbicides des triazines a été déposé en 1954, suivi par plusieurs dizaines d'autres. Cette famille d'herbicides a été très utilisée à partir des années 1950 jusqu'aux années 2000. Son importance est liée à la progression de la culture du maïs vers le nord et l'ouest de la France. Les triazines doivent leur nom à la présence de trois atomes d'azote dans un cycle aromatique du type 1,3,5-Triazine et leur suffixe est fonction du substituant en position R. La structure générale de triazine est présentée dans la figure 19.

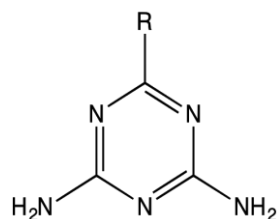
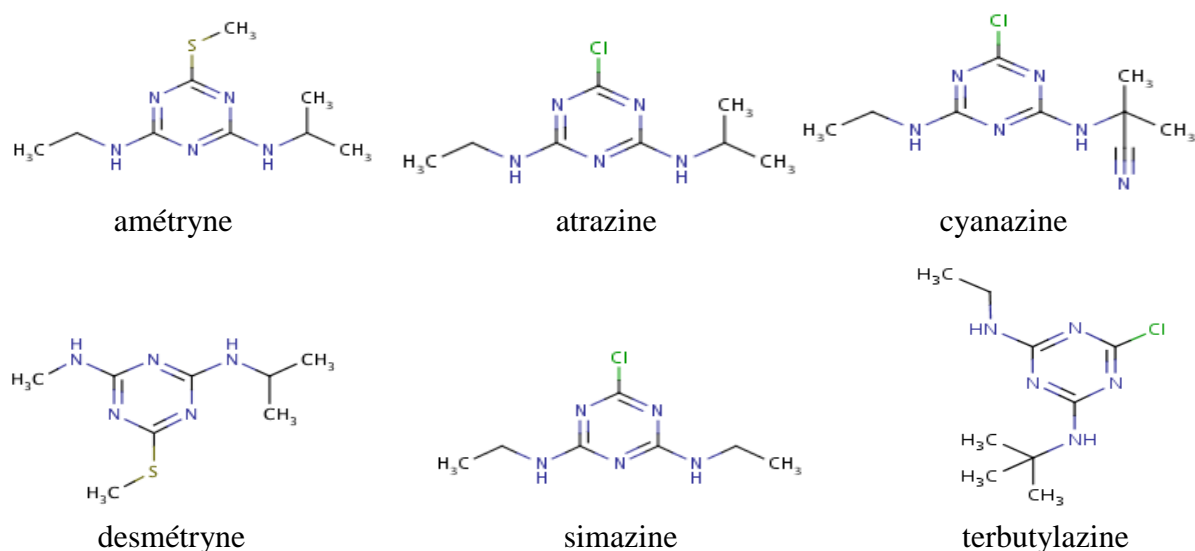


Figure 19 : Structure générale d'une triazine

« ine » si R = Cl (Chlore) / « on » si R = OCH<sub>3</sub> (méthoxy) / « yne » si R = SCH<sub>3</sub> (méthylthio)

Les structures moléculaires des triazines sélectionnées sont issues de la source ChEBI ou Chemical Entities of Biological Interest et regroupées dans la figure 20.



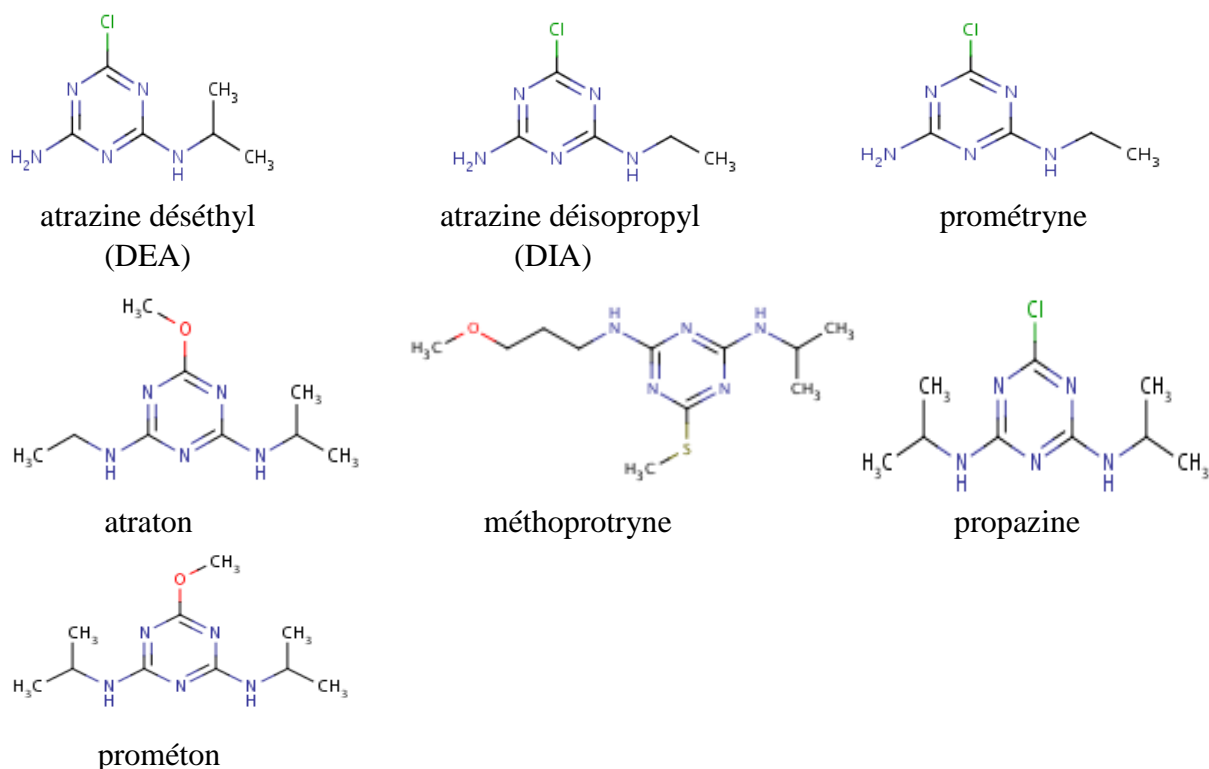


Figure 20 : Structures moléculaires des triazines [ChEBI, 2021]

Les triazines sont peu solubles dans l'eau, particulièrement les chlorotriazines, comme l'indiquent les valeurs de solubilité du tableau 27. Leur domaine d'application majeur était le maïs (atrazine, amétryne, simazine, terbutylazine, terbutryne). On les trouvait aussi dans le désherbage du tournesol (prométryne, terbutryne), de la pomme de terre et du blé (terbutryne), du pois (cyanazine), de diverses cultures légumières (desmétryne, prométryne, simazine) et d'arbustes à petits fruits (simazine) et de la vigne (terbuméton) [SAgE pesticides].

Le comportement des triazines dans le sol dépend pour une part de leur nature chimique : les méthoxytriazines sont généralement plus persistantes que les chlorotriazines ou les méthylthiotriazines et la simazine est plus persistante que l'atrazine. La nature du sol intervient aussi : la persistance est plus importante dans un sol sablonneux que dans un sol argileux et est la plus brève dans un sol riche en matières organiques. Elle est moindre dans les sols acides que dans les sols alcalins. Comme pour tous les herbicides, la température et l'humidité du sol sont des facteurs qui favorisent la disparition des triazines dans le sol. Les grandeurs et propriétés physico-chimiques de triazines sont présentées dans le tableau 27 [Ineris, 2007].

Tableau 27 : Grandeurs physico-chimiques des triazines [Ineris, 2007 ; ECHA, 2021 ; ChEBI, 2021]

Triazines	Formule	N° CAS	M g/mol	Log Kow	pKa	Solubilité dans l'eau à 20°C mg/L	Pression de vapeur mPa	Henry constante Pa.m <sup>3</sup> / mole	Koc L/kg	BCF L/kg
Amétryne	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S	834-12-8	227,3	2,98	3,71	185	0,365	4,10e <sup>-4</sup>	316	13,1
Atraton	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O	1610-17-9	211,3	2,69	4,31	1800	3,8	4,46e <sup>-4</sup>	-	-
Atrazine	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	1912-24-9	215,7	2,61	1,70	35	0,039	1,50e <sup>-4</sup>	100	7,9
DEA	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub>	6190-65-4	187,6	1,51	14,5	3200	12,44	2,04e <sup>-4</sup>	18	1,4
DIA	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub>	1007-28-9	173,6	1,15	3,85	670	28,13	1,55e <sup>-4</sup>	69	0,8
Cyanazine	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub>	21725-46-2	240,7	2,22	0,87	170	2,13e <sup>-4</sup>	6,60e <sup>-6</sup>	190	4,1
Desmétryne	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> S	1014-69-3	213,3	2,38	4,00	580	0,13	4,89e <sup>-5</sup>	150	5,3
Méthoprotryne	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> OS	841-06-5	271,4	2,82	4,00	320	0,038	3,22e <sup>-5</sup>	348	10,3
Prométon	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O	1610-18-0	225,3	2,91	9,73	620	0,306	4,38e <sup>-4</sup>	137	13,3
Prométryne	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	7287-19-6	241,4	3,34	4,10	33	0,13	1,20e <sup>-3</sup>	400	29,2
Propazine	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	139-40-2	229,7	3,95	1,70	8,6	0,004	1,79e <sup>-4</sup>	154	12,1
Simazine	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	122-34-9	201,7	2,20	1,62	5	8,1e <sup>-4</sup>	5,60e <sup>-5</sup>	130	3,7
Terbutylazine	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	5915-41-3	229,7	3,21	1,95	8,5	0,152	2,30e <sup>-3</sup>	220	18,5

Koc : coefficient de partage carbone organique-eau / BCF : Bio Concentration Factor / Log Kow : log du coefficient de partage octanol-eau / pKa : constante de dissociation

Les triazines sont peu solubles dans l'eau et faiblement volatils. Les deux métabolites de l'atrazine sont les composés les plus hydrophiles. Les chlorotriazines sont moins solubles dans l'eau que les méthoxy et thiométhyl triazines.

### 1.1.2. Les phénylurées

Les premiers brevets décrivant (plus ou moins précisément) l'activité herbicide des phénylurées ou urées substituées sont parus à la fin des années 1940. Mais on préfère se référer à 1951 avec la mention du monuron, première urée substituée qui allait connaître une large utilisation. Initialement ces herbicides étaient conçus comme des désherbants totaux, destinés aux aires industrielles. Puis, la découverte de leur sélectivité les a orientés vers un usage agricole. Ces substances sont bâties autour du motif urée (NH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>), substitué sur les azotes. Leur nom se termine toujours par « uron ». Les structures moléculaires des phénylurées sélectionnées sont présentées dans la figure 21 :



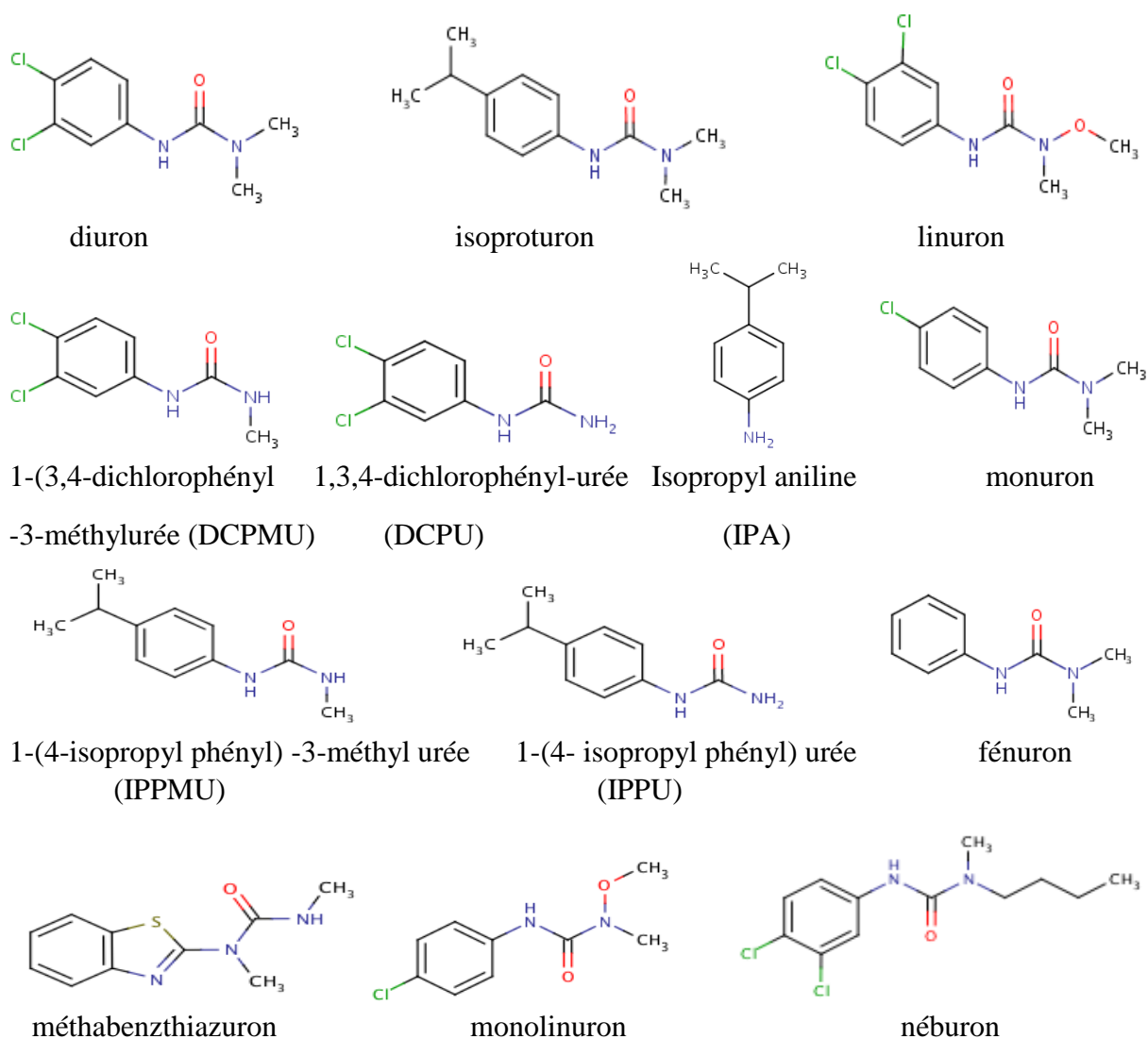


Figure 21 : Structures moléculaires des phénylurées [ChEBI, 2021]

Les phénylurées à usage agricole sont peu solubles dans l'eau, comme l'indiquent les valeurs de solubilité du tableau 28. En France, les urées substituées étaient très employées dans la lutte contre les graminées dans les céréales, mais aussi pour le désherbage en maraîchage, pour les cultures de pommes de terre, de tournesol, de pois et légumineuses, et pour la vigne et l'arboriculture.

Pour les urées substituées, l'adsorption dépend de la texture du sol, faible dans les sols sablonneux, intermédiaire dans les sols argileux et élevée dans les sols à haute teneur en matières organiques favorisant leur fixation. Le tableau 28 présente les grandeurs et propriétés physico-chimiques des phénylurées.

Tableau 28 : Grandeurs physico-chimiques des phénylurées [Ineris, 2007 ; ECHA, 2021 ; ChEBI, 2021]

Phénylurées	Formule	N° CAS	M g/mol	Log Kow	pKa	Solubilité dans l'eau à 20°C mg/L	Pvp mPa	Henry constante Pa.m <sup>3</sup> / mole	Koc L/kg	BCF L/kg
DCPU	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	2327-02-8	205,0	2,65		225			4,35	1,12e <sup>-5</sup>
DCPMU	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	3567-62-2	219,1	2,94		107	114	40,44	2,69	2,46e <sup>-5</sup>
Diuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	330-54-1	233,1	2,87	-	36	309	9,45	1,15e <sup>-3</sup>	2,00e <sup>-6</sup>
Fénuron	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	101-42-8	164,2	0,98	-	3850	42	6	5	2,13e <sup>-4</sup>
IPPMU	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	34123-57-4	192,3							
IPPU	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	56046-17-4	178,2	2,16			178	12,41		
Isoproturon	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	34123-59-6	206,3	2,50	-	70	139	177	5,5e <sup>-3</sup>	1,46e <sup>-5</sup>
Linuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	330-55-2	249,1	3,00	-	64	620	49	0,051	2,00e <sup>-4</sup>
Méthabenzthiazuron	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	18691-97-9	221,3	2,64	-	60	527	75	5,9e <sup>-3</sup>	5,10e <sup>-3</sup>
Monolinuron	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1746-81-2	214,7	2,20	-	735	200	40	0,006	3,80e <sup>-4</sup>
Monuron	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O	150-68-5	198,7	1,79	-	230	150	75	0,067	5,80e <sup>-5</sup>
Néburon	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	555-37-3	275,2	3,80	-	4,8	2500	236	0,133	1,27e <sup>-4</sup>

Koc : coefficient de partage carbone organique-eau / BCF : Bio Concentration Factor / Log Kow : log du coefficient de partage octanol-eau / pKa : constante de dissociation

Les phénylurées sont peu solubles dans l'eau, faiblement volatils et peu hydrophiles.

### 1.1.3. Les produits phytopharmaceutiques émergents

Il s'agit d'un ensemble assez hétérogène de produits phytopharmaceutiques dont la présence dans l'environnement n'avait pas été décelée auparavant ou est plutôt récente et dont l'étude et la surveillance sont relativement récentes. Ces produits phytopharmaceutiques font partie de diverses familles chimiques et ont différentes fonctions dans les activités agricoles. Les structures des produits phytopharmaceutiques émergents sont présentées dans la figure 22.

Parmi eux, le métazachlore, le métolachlore et l'acétochlore, sont trois herbicides de la famille des chloroacétamides. Le métazachlore est utilisé pour le traitement du colza et du chou. Et le métolachlore et l'acétochlore sont utilisés pour le traitement du maïs. Cependant, l'acétochlore a été interdit en France depuis 2013. L'aclonifen et le clomazone font partie de produits phytopharmaceutiques émergents également. L'aclonifen est un herbicide de la famille des diphenyl-éthers utilisé en pré-levée contre les mauvaises herbes annuelles dans les pommes de terre, féveroles, pois protéagineux, tournesol, carottes et oignons. Le clomazone, autre herbicide émergent, est de la famille des isoxazolidinones utilisé en pré-levée des adventices dans le traitement des cultures légumières et industrielles [SAGe pesticides].

L'époxiconazole, le boscalide et le fenpropidine sont utilisés pour ses fonctions fongicides ; ils font respectivement partie de la famille des triazoles, carboxamides et

pipéridines. L'époxiconazole est utilisé pour la protection des céréales (blé, orge, seigle, triticale), du soja, des bananes, des betteraves rouges et à sucre. Quant au fenpropidine est utilisé pour lutter contre l'oïdium du blé et de l'orge. Le boscalide est utilisé dans le traitement des champignons pathogènes en inhibant la production d'ATP mitochondriale dans les cellules de ces derniers.

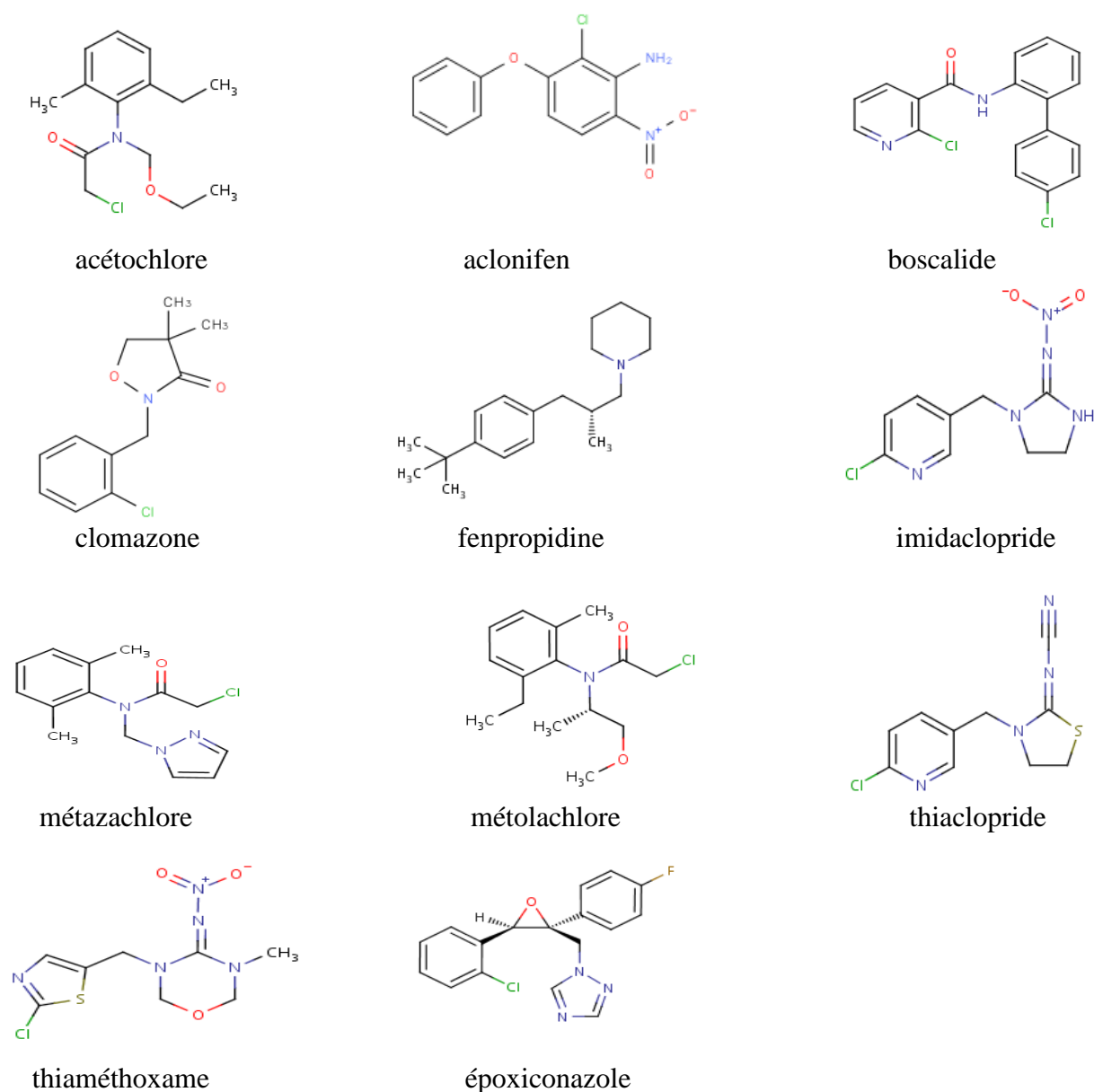


Figure 22 : Structure des PPP émergents [ChEBI, 2021]

L'imidaclopride, le thiaclopride et le thiaméthoxame sont des insecticides de la famille des néonicotinoïdes. L'imidaclopride est utilisée pour le traitement du blé, des arbres fruitiers

et des jardins. Le thioclopride est utilisé en agriculture contre les pucerons. Tandis que le thiaméthoxame est utilisé pour la protection du maïs, du colza et des arbres fruitiers contre les pucerons, punaises et termites. L'arrêté du 1<sup>er</sup> septembre 2018 interdit l'utilisation de 5 néonicotinoïdes dont l'imidaclopride, thioclopride et thiaméthoxame, car mis en cause dans le syndrome d'effondrement des colonies d'abeilles [AFSSA, 2008].

Les grandeurs et propriétés physico-chimiques sont décrites dans le tableau 29.

*Tableau 29 : Grandeurs physico-chimiques des PPP émergents [Ineris, 2007 ; ECHA, 2021 ; ChEBI, 2021]*

PPP émergents	Formule	N° CAS	M g/mol	Log Kow	pKa	Solubilité dans l'eau à 20°C mg/L	Pvp mPa	Henry constante Pa.m <sup>3</sup> / mole	Koc L/kg	BCF L/kg
Acétochlore	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	34256-82-1	269,8	4,14	-	282	2,2e <sup>-2</sup>	2,1e <sup>-3</sup>	203	20
Aclonifen	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74070-46-5	264,7	4,37	-3,15	1,4	1,6e <sup>-2</sup>	3,03e <sup>-3</sup>	7126	2896
Boscalide	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	188425-85-6	343,2	2,96	-	4,6	7,2e <sup>-4</sup>	5,18e <sup>-5</sup>	809	107
Clomazone	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub>	81777-89-1	239,7	2,58	-	1212	27	5,9e <sup>-3</sup>	300	40
Epoxiconazole	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O	135319-73-2	329,8	3,30	-	7,1	3,5e <sup>-4</sup>	1,65e <sup>-5</sup>	1073	70
Fenpropidine	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N	67306-00-7	273,5	2,60	10	530	17	10,7	3808	163
Imidaclopride	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	138261-41-3	255,7	0,57	-	610	4e <sup>-7</sup>	1,7e <sup>-10</sup>	225	0,61
Métazachlore	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub> O	67129-08-2	277,7	2,49	-	450	9,3e <sup>-2</sup>	5,9e <sup>-5</sup>	54	faible
S-Métolachlore	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	51218-45-2	283,8	3,40	-	530	1,7	2,4e <sup>-3</sup>	120	68,8
Thioclopride	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	111988-49-9	252,7	1,26	-	184	3e <sup>-7</sup>	4,8e <sup>-10</sup>	615	faible
Thiaméthoxame	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	153719-23-4	291,7	-0,13		4100	6,6e <sup>-6</sup>	4,7e <sup>-10</sup>	56,2	faible

Koc : coefficient de partage carbone organique-eau / BCF : Bio Concentration Factor / Log Kow : log du coefficient de partage octanol-eau / pKa : constante de dissociation / Pvp : pression de vapeur

Les PPP émergents sont moyennement solubles dans l'eau, faiblement volatils et peu hydrophiles. Les néonicotinoïdes sont les composés les plus hydrophiles.

## 1.2. Les produits pharmaceutiques

### 1.2.1. Les produits vétérinaires

Les médicaments vétérinaires sélectionnés dans cette étude font partie des diverses familles chimiques. Il s'agit de six fluoroquinolones, trois tétracyclines, neuf sulfonamides, le dicyclanil, le florfenicol, l'ampicilline et le monensine.

Les fluoroquinolones, antibiotiques bactéricides, sont obtenues à partir de quinolones modifiées chimiquement avec notamment l'ajout d'un atome de fluor, et se caractérisent par une activité in-vitro cent fois supérieure à celle des quinolones.

Les fluoroquinolones/quinolones ciblés dans cette étude sont le ciprofloxacine, le danofloxacine, l'enrofloxacine, le norfloxacine, l'ofloxacine et l'orbifloxacine. Les structures moléculaires sont illustrées sur la figure 23.

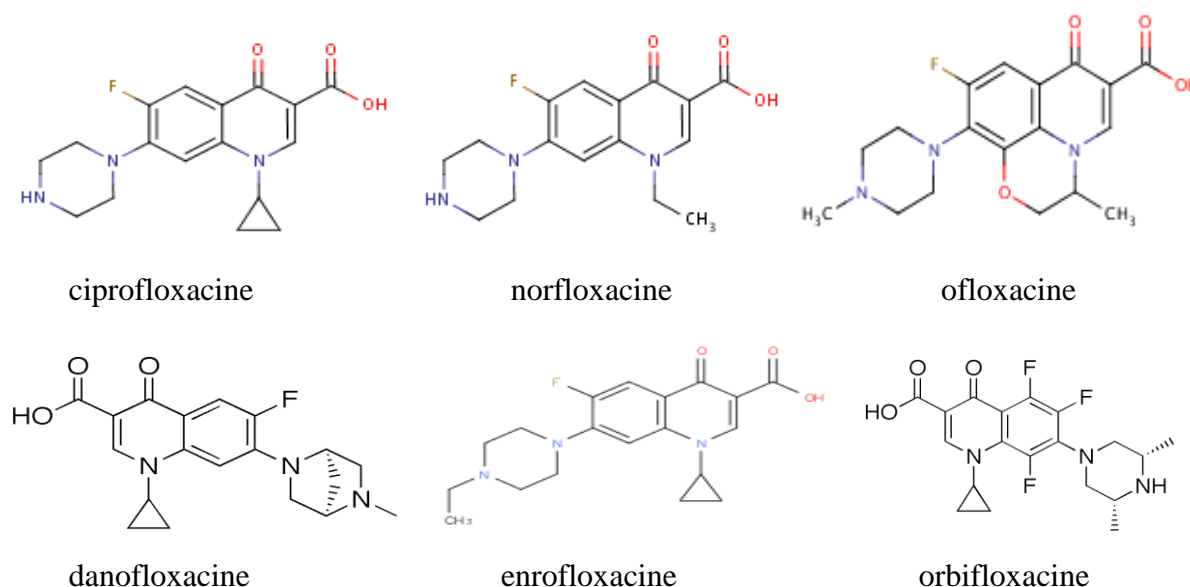


Figure 23 : Structures moléculaires de fluoroquinolones [ChEBI, 2021]

Une autre famille est la famille des cyclines ou tétracyclines. Ce sont des antibiotiques bactériostatiques capables de diffuser dans les tissus de l'organisme et à l'intérieur des cellules. En raison de leur spectre d'action large, elles sont indiquées dans le traitement de nombreuses infections bactériennes et dans certaines parasitoses. Dans cette étude, trois cyclines/tétracyclines sont sélectionnées. Il s'agit de chlortétracycline, oxytétracycline et tétracycline ; leur structure moléculaire est présentée dans la figure 24.

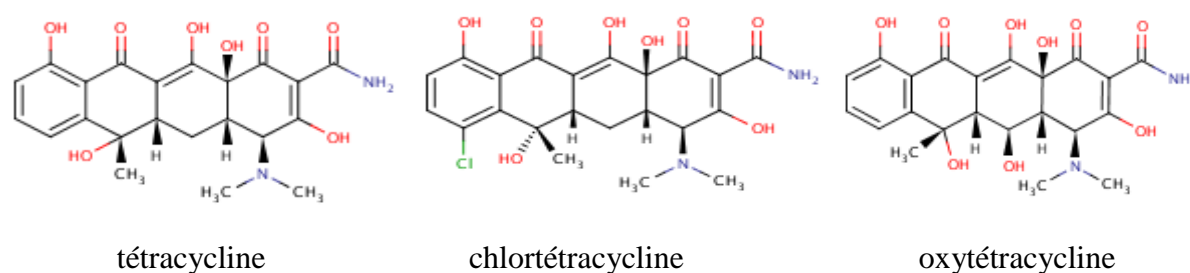


Figure 24: Structures moléculaires des cyclines [ChEBI, 2021]

Les sulfonamides sont des antibiotiques vétérinaires antimicrobiens utilisés dans le traitement des coccidioses (volaille, ruminants) ou des infections urinaires et digestives chez les carnivores. Les résistances acquises assez fréquentes nécessitent d'associer le triméthoprime aux sulfonamides en raison des effets synergiques. Ces combinaisons, souvent dans un rapport

de 5/1, deviennent bactéricides [NCBI : National Center for Biotechnology Information]. Les sulfonamides/triméthoprime ciblés dans cette thèse sont le sulfabenzamide, la sulfadiazine, la sulfadiméthoxine, le sulfaméthoxazole, la sulfamérazine, le sulfathiazole, la sulfanilamide et le triméthoprime. Leurs structures moléculaires sont présentées dans la figure 25.

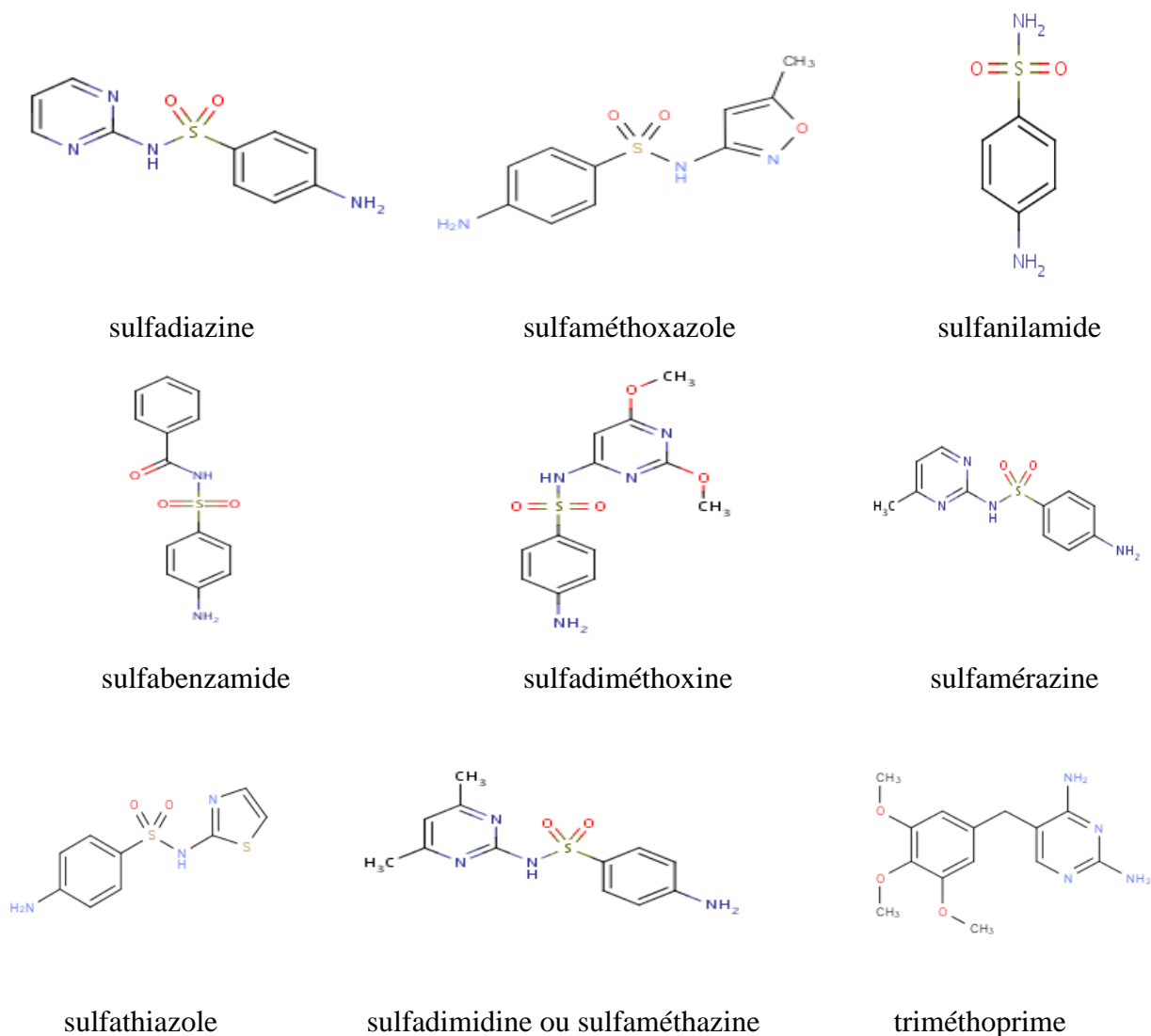
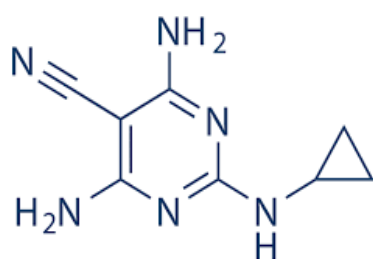


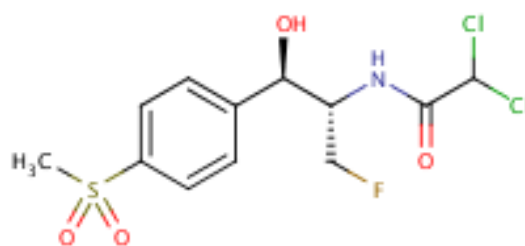
Figure 25 : Structures moléculaires des sulfonamides et triméthoprime [ChEBI, 2021]

Quatre autres produits vétérinaires d'intérêt d'étude sont le dicyclanil, le florfénicol, l'ampicilline et le monensine. Le dicyclanil est un antibiotique antiparasitaire et le florfénicol fait partie de la famille phénicolé et est utilisé en médecine vétérinaire. Le dicyclanil est un antibiotique vétérinaire  $\beta$ -lactame, du groupe des pénicillines de type A, à spectre d'activité antibactérienne. Le monensine est quant à lui utilisé comme additif alimentaire. C'est un antibiotique polyéther isolé chez la bactérie *Streptomyces cinnamomensis*. Elle est

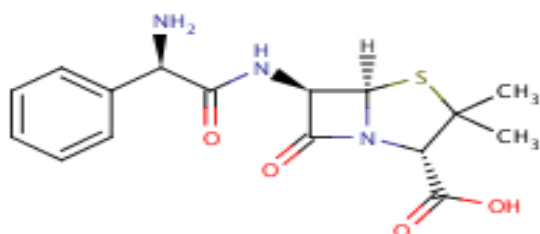
abondamment utilisée dans l'alimentation des ruminants pour prévenir la coccidiose, accroître la production d'acide propanoïque et prévenir le déplacement et le volvulus de la caillette chez les bovins [NCBI: National Center for Biotechnology Information]. Il s'agit d'un ionophore apparenté aux éthers couronne formant des complexes préférentiellement avec les cations métalliques monovalents tels que lithium ( $\text{Li}^+$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), rubidium ( $\text{Rb}^+$ ), argent ( $\text{Ag}^+$ ) et thallium ( $\text{Tl}^+$ ). Les structures de ces quatre produits vétérinaires sont présentées dans la figure 26.



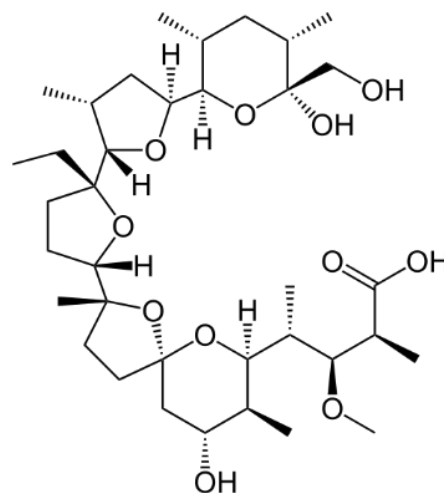
dicyclanil



florfenicol



ampicilline



monensine

Figure 26 : Structures moléculaires d'antibiotiques vétérinaires [ChEBI, 2021 ; PubChem, 2021]

### 1.2.2. Les médicaments humains

Sept médicaments humains ont été sélectionnés dans le cadre de cette thèse, à savoir la carbamazépine, l'ampicilline, le diclofénac, le gemfibrozil, l'ibuprofène, le fluoxétine et la phénacétine. Leur structure est présentée sur la figure 27.

La carbamazépine est un médicament anticonvulsivant et thymorégulateur. C'est un dérivé de la dibenzazépine dotée de propriétés antiépileptiques, neurotropes et psychotropes.

Elle agit principalement sur les canaux sodiques voltage-dépendants, les autres mécanismes d'action n'étant que partiellement élucidés. Par ailleurs, la diminution de la libération du glutamate et la stabilisation des membranes neuronales peuvent expliquer l'essentiel des effets antiépileptiques. Ces propriétés stabilisantes de membrane se sont révélées utiles pour soulager la douleur de type neuropathique, notamment lorsqu'elle est assortie d'une composante lancinante comme dans la névralgie du trijumeau. Les propriétés antimaniaques de la carbamazépine semblent être dues à l'effet dépressif sur la régénération de la dopamine et de la noradrénaline [source : Vidal].

L'ampicilline est un antibiotique à spectre large de la classe des  $\beta$ -lactamines agissant sur les bactéries Gram-positives et sur certaines bactéries Gram-négatives. Elle est largement utilisée pour traiter les infections des voies respiratoires, les infections urinaires, la méningite bactérienne, les salmonelloses et l'endocardite. Elle est également employée dans le traitement des infections aux streptocoques B chez les nouveau-nés [source : Vidal]. Le fluoxétine est un antidépresseur utilisé chez l'adulte dans le traitement des états dépressifs, des troubles obsessionnels compulsifs et de la boulimie (en complément d'une psychothérapie), ainsi que chez l'enfant de plus de 8 ans dans le traitement des états dépressifs en cas de réponse insuffisante à la psychothérapie seule [source : Vidal].

Le gemfibrozil est un acide phénoxy-pentanoïque non halogéné. C'est un agent hypolipémiant qui régule les fractions lipidiques. Le mécanisme d'action du gemfibrozil n'a pas été démontré de manière définitive. Chez l'homme, le gemfibrozil stimule la lipolyse périphérique des lipoprotéines riches en triglycérides telles que les VLDL et les chylomicrons (par stimulation de la lipoprotéine lipase - LPL). Le gemfibrozil inhibe également la synthèse hépatique des VLDL. Le gemfibrozil augmente les sous-fractions HDL2 et HDL3 et les apolipoprotéines A-I et A-II [source : Vidal]. Les études chez l'animal semblent indiquer que le gemfibrozil augmente le catabolisme (turnover) et l'élimination du cholestérol par le foie. Il a été démontré qu'un traitement par fibrates peut réduire les événements coronaires. Cependant, les fibrates n'ont pas montré de diminution de la mortalité en prévention primaire et secondaire des maladies cardiovasculaires.

Le diclofénac et l'ibuprofène sont des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS). Le dichlofénac est un dérivé de l'acide phénylacétique du groupe des acides arylcarboxyliques. Il possède les propriétés suivantes : activité antalgique, antipyrétique, anti-inflammatoire et inhibition de courte durée des fonctions plaquettaires. L'ensemble de ces propriétés est lié à une inhibition de la synthèse des prostaglandines. Quant à l'ibuprofène, il appartient au groupe des propioniques, dérivé de l'acide arylcarboxylique. Il possède des propriétés antalgique,



antipyrétique, anti-inflammatoire et inhibitrice de courte durée des fonctions plaquettaires [source : Vidal].

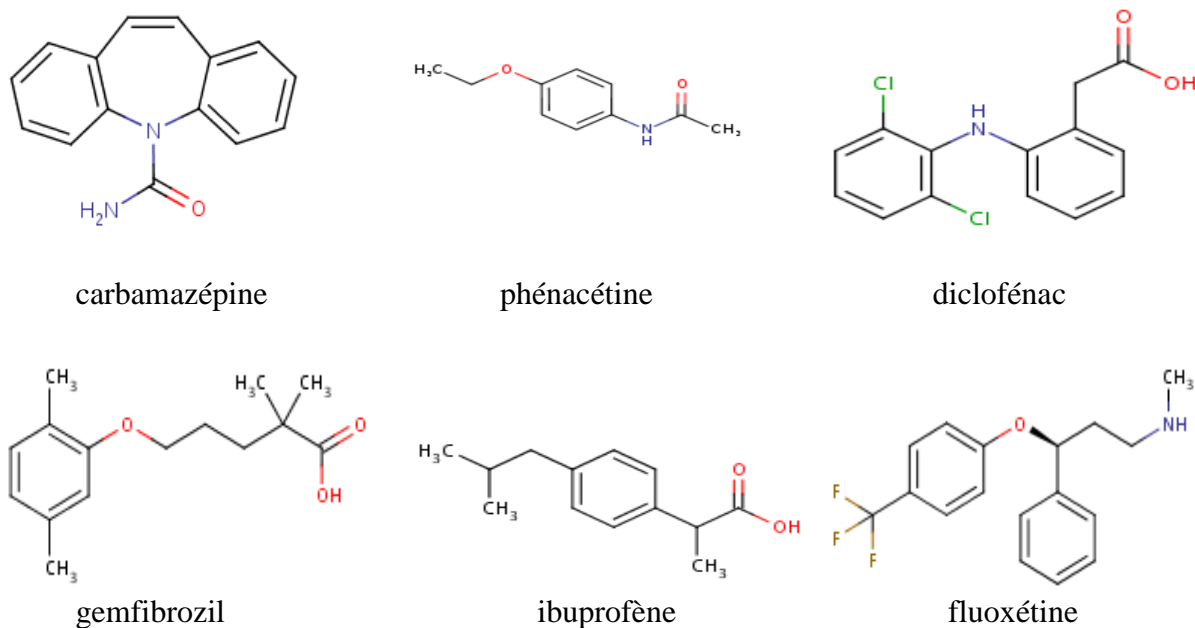


Figure 27 : Structure moléculaire des médicaments humains d'intérêt d'étude [Ineris, 2007 ; ChEBI, 2021]

### 1.2.3. Propriétés des produits pharmaceutiques

Les grandeurs et propriétés physico-chimiques des produits pharmaceutiques sont décrites dans le tableau 30.

Tableau 30 : Grandeurs physico-chimiques des produits pharmaceutiques [ChemIDplus, 2021]

PPP émergents	Formule	N° CAS	M g/mol	Log Kow	pKa	Solubilité eau à 20°C mg/L	Pvp mPa	Henry constante Pa.m <sup>3</sup> / mole	Koc L/kg	BCF L/kg
Ampicilline	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	69-53-4	349,4	1,35	2,6	101e <sup>-2</sup>	1,03e <sup>-9</sup>	2,42e <sup>-12</sup>	84	3,2
Carbamazépine	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	298-46-4	236,3	2,45	13,9	17,7	2,45e <sup>-2</sup>	1,09e <sup>-5</sup>	1328	19,2
Chlortétracycline	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	57-62-5	478,9	-0,62	3,3	630	6,96e <sup>-19</sup>	3,50e <sup>-19</sup>	72	3,2
Ciprofloxacine	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	85721-33-1	331,3	0,28	6,1	30e <sup>3</sup>	2,20e <sup>-7</sup>	5,16e <sup>-14</sup>	10	3,2
Danofloxacine	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	112398-08-0	357,4	-0,3	6,1	172e <sup>3</sup>			14	
Diclofénac	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	15307-86-5	296,2	4,51	4,2	2,37	8,19e <sup>-3</sup>	4,79e <sup>-7</sup>	79-5e <sup>3</sup>	3,2
Dicyclanil	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub>	112636-83-6	190,2	0,69	4,6	440	3,2e <sup>-5</sup>		89	
Enrofloxacine	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	93106-60-6	359,4	0,70	6,3	3400	2,53e <sup>-8</sup>	1,52e <sup>-13</sup>	15	3,2
Florfénicol	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> FNO <sub>4</sub> S	73231-34-2	358,2	-0,12	9,0	1300			55	3,2

PPP émergents	Formule	N° CAS	M g/mol	Log Kow	pKa	Solu-bilité eau à 20°C mg/L	Pvp mPa	Henry constante Pa.m <sup>3</sup> / mole	Koc L/kg	BCF L/kg
Fluoxétine	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO	54910-89-3	309,3	4,05	10,5	60,3	3,36	9,02e <sup>-3</sup>		
Gemfibrozil	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	25812-30-0	250,3	4,78	4,4	28			433	3,2
Ibuprofène	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	15687-27-1	206,3	3,97	4,9	21	24,8	15,2e <sup>-3</sup>	422	3,2
Monensine	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub>	17090-79-8	670,9	5,43	3,4	3,0e <sup>-3</sup>	4,27e <sup>-18</sup>	2,03e <sup>-19</sup>	366	10
Norfloxacin	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	70458-96-7	319,3	-1,03	6,2	178e <sup>3</sup>	9,03e <sup>-8</sup>	8,82e <sup>-14</sup>	18,7	3,2
Ofloxacin	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	82419-36-1	361,4	-0,39	6,0	283e <sup>2</sup>	2,07e <sup>-8</sup>	5,05e <sup>-15</sup>	44e <sup>3</sup>	3,2
Orbifloxacin	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	113617-63-3	395,4	-0,78	6,0	909				
Oxytetracycline	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	79-57-2	460,4	-0,9	3,3	313	1,29e <sup>-19</sup>	1,72e <sup>-20</sup>	74	3,2
Phénacétine	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	62-44-2	179,2	1,58	15,0	766		2,13e <sup>-10</sup>		
Ofloxacin	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	82419-36-1	361,4	-0,39	6,0	28300	2,07e <sup>-8</sup>	5,05e <sup>-15</sup>	44e <sup>3</sup>	3,2
Sulfabenzamide	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	127-71-9	276,3	1,30	1,2	310				
Sulfadiazine	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	68-35-9	250,3	-0,09	6,4	77	5,75e <sup>-3</sup>	1,60e <sup>-5</sup>	74	3,2
Sulfamérazine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	127-79-7	264,3	0,14	2,4	202	2,57e <sup>-3</sup>	1,77e <sup>-5</sup>		
Sulfadiméthoxine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	122-11-2	310,3	1,63	2,0	343	2,12e <sup>-4</sup>	1,32e <sup>-9</sup>	31	5,5
Sulfaméthazine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	57-68-1	278,3	0,89	7,6	1500	1,15e <sup>-3</sup>	3,09e <sup>-8</sup>	191	3,2
Sulfaméthoxazole	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	723-46-6	253,3	0,89	1,9	610	9,24e <sup>-3</sup>	6,51e <sup>-8</sup>	258	3,2
Sulfanilamide	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	63-74-1	172,2	-0,62	10,6	7500	0,97	1,52e <sup>-5</sup>		
Sulfathiazole	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	72-14-0	255,3	0,05	7,2	373	5,63e <sup>-3</sup>	5,93e <sup>-9</sup>	161	3,2
Tétracycline	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	60-54-8	444,4	-1,3	3,3	231	4,12e <sup>-18</sup>	4,72e <sup>-19</sup>	44	3,2
Triméthoprime	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	738-70-5	290,3	0,91	7,1	400	1,32e <sup>-3</sup>	2,42e <sup>-9</sup>	719	3,2

Les produits pharmaceutiques sélectionnés sont de solubilité dans l'eau très variée, d'insoluble (monensine) à très solubles (norfloxacin), faiblement volatils et de très hydrophiles (ampicilline) à hydrophobes (diclofénac).

### 1.3. Les hormones

D'un point de vue structurel, les estrogènes sont des dérivés du noyau estrane qui présentent une aromaticité du cycle A et une fonction hydroxyle sur ce même cycle. La structure du noyau estrane et les structures des hormones individuelles sont illustrées dans la figure 28.

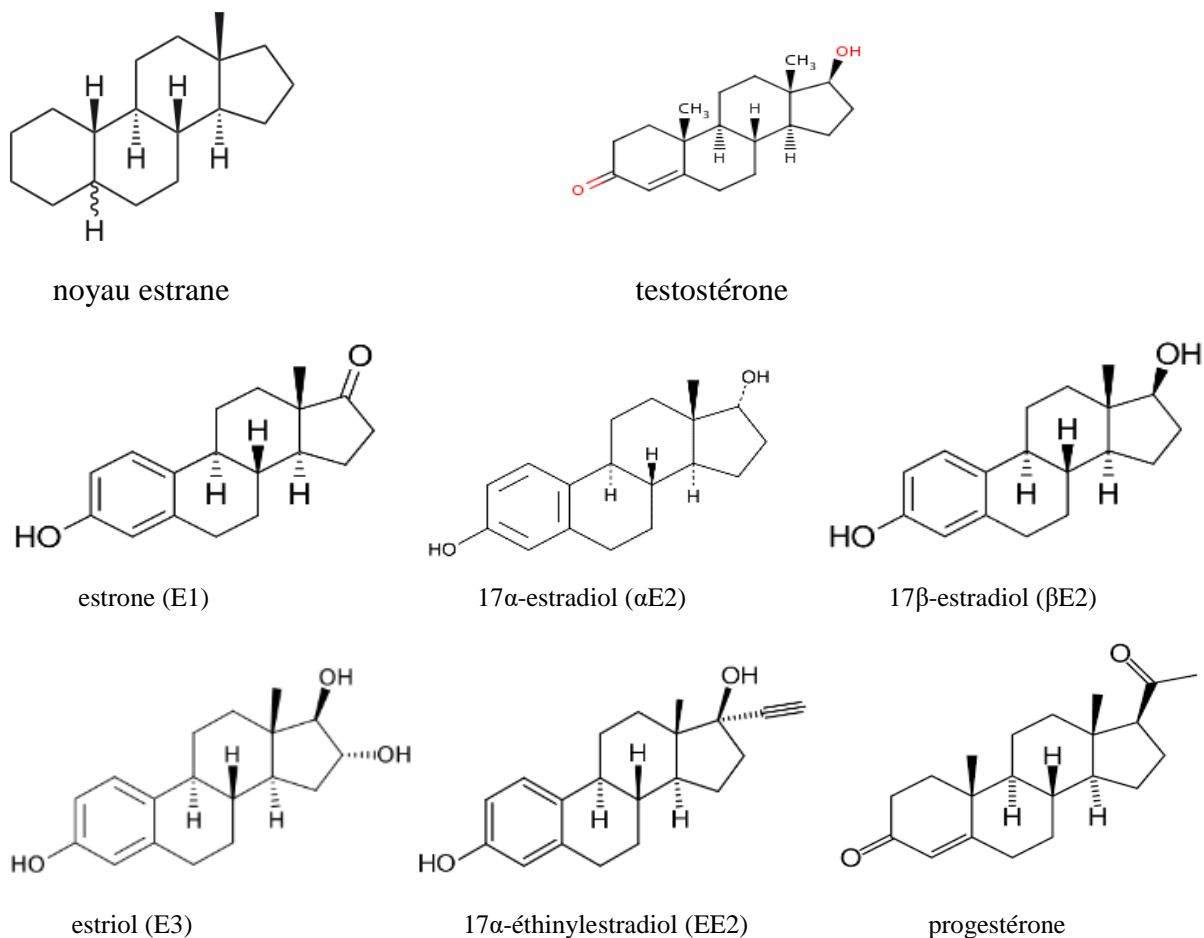


Figure 28 : Structures moléculaires des hormones [ChEBI, 2021]

Les propriétés physico-chimiques des estrogènes étudiés sont présentées dans le tableau 31.

Tableau 31 : Grandeurs physico-chimiques des hormones oestrogéniques [ChemIDplus, 2021]

Hormone	Formule brute	N° CAS	M (g/mol)	Log Kow	pKa	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Pression de vapeur (mPa)	Henry constante (Pa.m <sup>3</sup> /mole)
Estrone (E1)	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	53-16-7	270,4	3,13	10,3	30	1,89e <sup>-2</sup>	3,85e <sup>-5</sup>
17 $\alpha$ -estradiol ( $\alpha$ E2)	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	57-91-0	272,4	3,94	10,5	3,9		
17 $\beta$ -estradiol ( $\beta$ E2)	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	50-28-2	272,4	4,01	10,5	3,6	1,68e <sup>-3</sup>	3,69e <sup>-6</sup>
Estriol (E3)	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	50-27-1	288,4	2,45	10,4	441	2,63e <sup>-5</sup>	1,35e <sup>-7</sup>
17 $\alpha$ -éthinyloestradiol (EE2)	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	57-63-6	296,4	3,67	10,2	11,3	3,56e <sup>-4</sup>	8,05e <sup>-7</sup>
Progestérone	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	57-83-0	314,5	3,87	18,5	8,81	0,17	6,58e <sup>-3</sup>
Testostérone	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	58-22-0	288,4	3,32	19,1	23,4	2,97e <sup>-3</sup>	3,58e <sup>-4</sup>

Les hormones sont peu solubles dans l'eau, faiblement volatils et moyennement hydrophiles.

## 2. Sélection des sols

### 2.1. Sélection des sols pour le développement et la validation de méthode

Les sols agricoles ont été prélevés dans les départements français du Nord et du Pas-de-Calais et identifiés par le nom de la commune d'origine tel Airon-Saint-Vaast (horizon 0-26 cm, sol cultivé sablonneux), Liévin (horizon 0-25 cm, sol cultivé limoneux), Dompierre-sur-Helpe (horizon 0-30 cm, sol de prairie), Steenwerck (horizon 0-26 cm, sol cultivé argileux) et Marcq-en-Ostrevent (horizon 0-30 cm, sol cultivé loessique). Une quantité d'environ 20 kg de sol à l'état frais a été recueillie et stockée au congélateur à -20°C dans l'attente de leur préparation pour analyse. Chaque échantillon a été décongelé à température ambiante, puis déposé et émotté dans une clayette en plastique pouvant contenir près de 6 kg de sol.

### 2.2. Sélection des sols pour l'application de l'analyse ciblée et non ciblée

Les 40 sols français sélectionnés proviennent d'une campagne récente de prélèvement par l'équipe Infosol d'Orléans (Inrae) et ont été maintenus à l'état frais ce qui constitue des conditions d'étude idéales pour la recherche de produits phytopharmaceutiques. Les sols sont originaires de la région Centre-Val de Loire en France et plus particulièrement des départements Cher (8 sols), Eure-et-Loir (4 sols), Indre (8 sols), Indre-et-Loire (8 sols), Loir-et-Cher (4 sols) et Loiret (8 sols). La région Centre-Val de Loire est la première région agricole de la France métropolitaine avec 2,3 millions d'hectares de surface agricole utile (8% de la SAU nationale), la quatrième région forestière en France, la première région céréalière d'Europe, une grande région productrice d'oléagineux et une des régions françaises utilisant le plus de produits phytopharmaceutiques [Préfecture du Centre – Val de Loire]. Elle compte aussi des systèmes très spécialisés tels la viticulture, l'arboriculture et des systèmes mixtes polyculture élevage [PSDR4, 2018]. Les usages agricoles de ces sols sont également variés avec 18 sols en cultures, 4 sols en pâtures, 17 sols de forêts et 1 sol de vignes. L'occupation des sols est différenciée avec de grandes cultures, de grandes cultures et prairies de courte durée, un système de rotation sans prairie et sans intercultures, des surfaces toujours en herbes (STH) naturelles ou semées dont certaines depuis plus de 10 ans, des forêts mixtes, des peupleraies et des cultures de fruits à pépins. Les systèmes de rotation des cultures comportent une succession de céréales (blé, orge, escourgeon, maïs), des oléagineux (colza, tournesol), des protéagineux (pois), des racines, bulbes et tubercules, du ray-grass et trèfle, et enfin des périodes de jachère. Pour la période des 7 dernières années, des traitements aux produits phytopharmaceutiques différents ont été

relevés pour les sols allant jusqu'à 2 traitements dans l'année avec au moins un traitement sur la période de 7 ans. La nature des traitements phytosanitaires n'a pu être obtenue.

### **3. L'échantillonnage et la préparation des sols**

#### **3.1. L'échantillonnage des sols**

Les sols agricoles ont été prélevés à l'aide d'une tarière de 7 cm de diamètre sur un horizon maximal de 0-30 cm de profondeur correspondant à l'horizon de labour. Une quantité d'au moins 2 kg de sol à l'état frais a été recueillie et stockée au congélateur à -20°C dans l'attente de leur préparation pour analyse.

#### **3.2. La préparation des sols pour leur caractérisation**

Chaque échantillon est décongelé à température ambiante sur pailleasse. L'échantillon de sol est ensuite déposé et émotté dans une clayette en plastique laquelle est stockée sur étagère dans une salle chauffée à environ 30°C, conformément à la norme NF ISO 11464. Le sol séché à l'air est déposé dans un tamis cylindrique de maille à 2mm muni de galets cylindriques permettant l'émottage des agrégats de terre lors de la mise en marche du support entraînant un mouvement de rotation du tamis. Le tamis cylindrique et les galets sont en titane. Les agrégats inférieurs à 2 mm sont évacués au fur et à mesure de l'émottage dans la clayette et constituent l'échantillon de " terre fine ", fraction qui sera utilisée pour l'analyse. Dans certains cas on récupère à l'intérieur des tambours, des graviers et des cailloux qui constituent un refus. A partir de cet échantillon de « terre fine » homogénéisée, on prélève un sous échantillon complémentaire d'environ 50 g qui sera broyé à une granulométrie inférieure à 250 µm. Le broyage s'effectue généralement dans une jarre munie de billes et soumise à des mouvements de rotation dans le plan horizontal. Les jarres et les billes sont en oxyde de Zirconium. Certaines déterminations s'effectuent sur l'échantillon désagrégé à 2 mm, d'autres sur la fraction broyée à 250 µm. Nous travaillerons sur l'échantillon tamisé à 2 mm quand la prise d'essai est >1,5 g et sur l'échantillon broyé < 250 µm quand la prise d'essai est < 1,5 g de manière à assurer des prises d'essai représentatives de l'échantillon. Un échantillon séché à l'air contient un faible pourcentage d'humidité résiduelle (4 à 5%) qu'il est nécessaire de déterminer pour exprimer les teneurs en composés organiques par rapport à un échantillon séché à 105°C. Dans certains cas, il peut être préférable de lyophiliser si possible les sols ou de travailler le sol frais pour éviter des transformations ou des pertes du ou des éléments à doser pendant l'étape de séchage.

### **3.3. La préparation des sols pour l'analyse ciblée et non ciblée**

Les 40 sols du Centre-Val de Loire, congelés à  $-20^{\circ}\text{C}$  à l'état frais en attente de leur analyse et pour préserver l'intégrité des produits phytopharmaceutiques potentiellement présents dans les sols, ont été décongelés à température ambiante puis tamisés à l'état frais à l'aide d'un tamis de 4 mm de maille, pour un tamisage plus facile, et stockés dans un flacon.

## **4. Les méthodes de caractérisation des sols**

La caractérisation des sols a été réalisée au Laboratoire d'analyse des sols, unité de service Inrae à Arras (France), laboratoire accrédité par le comité français d'accréditation (Cofrac) pour l'ensemble des méthodes décrites ci-dessous.

### **4.1. La détermination de la matière sèche**

Un sous-échantillon d'environ 35,0 g de chaque sol frais a été prélevé, déposé dans une coupelle en aluminium. Cette dernière a été placée dans une étuve à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant une nuit pour la détermination de l'humidité à  $105^{\circ}\text{C}$  et du taux de matière sèche de chaque sol.

### **4.2. La granulométrie 5 fractions**

On détermine la proportion des classes de particules suivantes : argiles  $< 2\ \mu\text{m}$  ; limons fins de  $2\ \mu\text{m}$  à  $20\ \mu\text{m}$  ; limons grossiers de  $20\ \mu\text{m}$  à  $50\ \mu\text{m}$  ; sables fins de  $50\ \mu\text{m}$  à  $200\ \mu\text{m}$  ; sables grossiers  $200\ \mu\text{m}$  à  $2\ \text{mm}$ . Une prise d'essai du sol est mise en contact avec de l'eau oxygénée à chaud pour détruire la matière organique. Après tamisage des sables grossiers (tamis de  $200\ \mu\text{m}$ ), la détermination des fractions fines ( $< 50\ \mu\text{m}$ ) s'effectue au moyen de 3 prélèvements successifs (à la pipette dite de Robinson) dans une suspension du sol avec ajout d'un dispersant (hexamétaphosphate de sodium). La fraction des sables fins est déterminée par passage sur tamis de  $50\ \mu\text{m}$  et sous courant d'eau de la suspension après prélèvements des fractions fines. Les résultats sont exprimés par rapport à la phase minérale (somme des 5 fractions = 1000). Cette méthode, est réalisée selon la norme Afnor X31-107. La prise d'essai est de l'ordre de 6 à 10g de sol tamisé à 2 mm.

### **4.3. Le carbone organique total et l'azote total**

La méthode par combustion sèche, à l'aide d'un analyseur élémentaire, repose sur la transformation en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et en azote gazeux ( $\text{N}_2$ ) de la totalité du carbone et de l'azote présents dans l'échantillon. La réaction s'effectue en portant ce dernier à  $950^{\circ}\text{C}$  en présence d'oxygène. Après séparation chromatographique, les quantités de gaz carbonique

formée et d'azote gazeux  $N_2$  sont quantifiées au moyen d'un catharomètre (conductibilité thermique). Le dosage de l'azote total suit la norme ISO 13878, celui du carbone total et organique la norme ISO 14235. Quand l'échantillon contient des quantités non négligeables ( $>1$  g/kg en  $CaCO_3$ ) de carbonates, une correction ou un prétraitement de l'échantillon est nécessaire. La teneur en carbonate est mesurée (voir § 4.4). Une correction ( $C_{\text{minéral}} = 0,12 \times CaCO_3$ ) est effectuée sur la teneur en carbone total pour obtenir le carbone organique. Dans le cas où la teneur en  $CaCO_3$  est  $> 700$  g/kg, pour éviter la dégradation de la précision des résultats obtenus en carbone organique déduit du carbone total, (liée à la propagation des erreurs de mesure sur carbone total et calcaire total), une étude de répétabilité des analyses en combustion sèche et en calcimétrie est réalisée dans le but de minimiser l'incertitude sur chacune de deux déterminations. La teneur en matière organique est calculée par le produit entre le taux de carbone organique et le coefficient agronomique 1,72. La prise d'essai est d'environ 30,0 mg d'échantillon broyé  $< 250$   $\mu m$  pour l'analyse par combustion sèche.

#### **4.4. Le carbonate de calcium total**

L'échantillon à analyser est acidifié en milieu fermé par une solution d'acide chlorhydrique (HCl). En présence de carbonates, il y a dégagement de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) dont on mesure le volume. En tenant compte de la masse de la prise d'essai, on convertit le volume en teneur de  $CaCO_3$  exprimée en g/kg. La méthode utilisée, est celle décrite par la norme NF ISO 10693. La prise d'essai est comprise entre 0,500 et 10,000 g d'échantillon broyé  $< 250$   $\mu m$ , selon le test visuel d'effervescence du sol déposé au contact d'acide chlorhydrique dans un pot préalablement à toute analyse. Plus l'effervescence est forte plus la prise d'essai est faible.

#### **4.5. Le pH eau**

La mesure du pH est réalisée après la mise en suspension de l'échantillon dans l'eau dans un rapport 1/5 (v/v) et une agitation d'une heure. La méthode utilisée est celle de la norme NF ISO 10390 (1994). La prise d'essai est un volume de 10 ml de sol tamisé à 2 mm ce qui correspond selon la densité du sol à une masse d'environ 10,0 g.

## 5. Sélection des méthodes d'analyse chimique

### 5.1. Sélection des méthodes d'extraction

#### 5.1.1. Extraction PLE

La technique d'extraction par solvants chauffés et sous pression ou PLE (Pressurized-Liquid Extraction), est une technique qui a été proposée dans les années 1990. Elle va très vite supplanter les techniques d'extraction par agitation et Soxhlet largement utilisées alors dans les laboratoires d'analyses organiques. En effet, l'extracteur PLE permet la programmation et la mémorisation des paramètres d'extraction à l'aide d'un logiciel, l'automatisation des étapes d'extraction et le traitement d'un grand nombre d'échantillons solides. Du fait de son mode de fonctionnement, l'extracteur PLE est susceptible de réaliser une extraction dite totale des composés organiques présents dans une matrice solide avec des volumes de solvants organiques très réduits, au maximum 60 mL, et en un temps très court, de l'ordre de 20 à 30 minutes. Son utilisation et la programmation de méthodes sont faciles à mettre en œuvre. Le développement de méthodes d'extraction est facilité par la possibilité de faire varier la nature et la proportion des solvants organiques utilisés, la température et la pression appliquées à la cellule d'extraction contenant l'échantillon. L'automatisation de l'extraction à l'aide de l'extracteur PLE permet d'assurer également la répétabilité et la fidélité intermédiaire des extractions. L'ensemble de ces spécificités techniques fait de l'extracteur PLE une technique de choix pour réaliser des extractions totales de composés organiques dans des matrices solides environnementales dont les sols agricoles.

L'extraction liquide sous pression « PLE » ou extraction par un solvant chaud sous pression « PSE » (Pressurized-Solvent Extraction) est une technique développée et commercialisée initialement par la société Dionex au milieu des années 1990 sous l'appellation d'extraction accélérée par solvant « ASE » (Accelerated Solvent Extraction). Les différentes étapes successives de l'extraction numérotées sur la figure 29 sont :

- Etape 1 : La matrice solide tamisée voire broyée est déposée dans la cellule d'extraction en acier inoxydable capable de supporter de hautes pressions.
- Etape 2 : Le solvant ou mélange de solvants est pompé et distribué dans la cellule d'extraction portée à la température choisie et ce, jusqu'à l'atteinte de la pression désirée dans la cellule.
- Etape 3 : Au terme des cycles d'extraction, l'extrait liquide est alors transféré de la cellule vers un flacon en verre de collecte.



- Etape 4 : La totalité de l'extrait liquide est récupérée à l'aide d'une purge à l'azote de la cellule et transférée dans le flacon en verre de collecte.

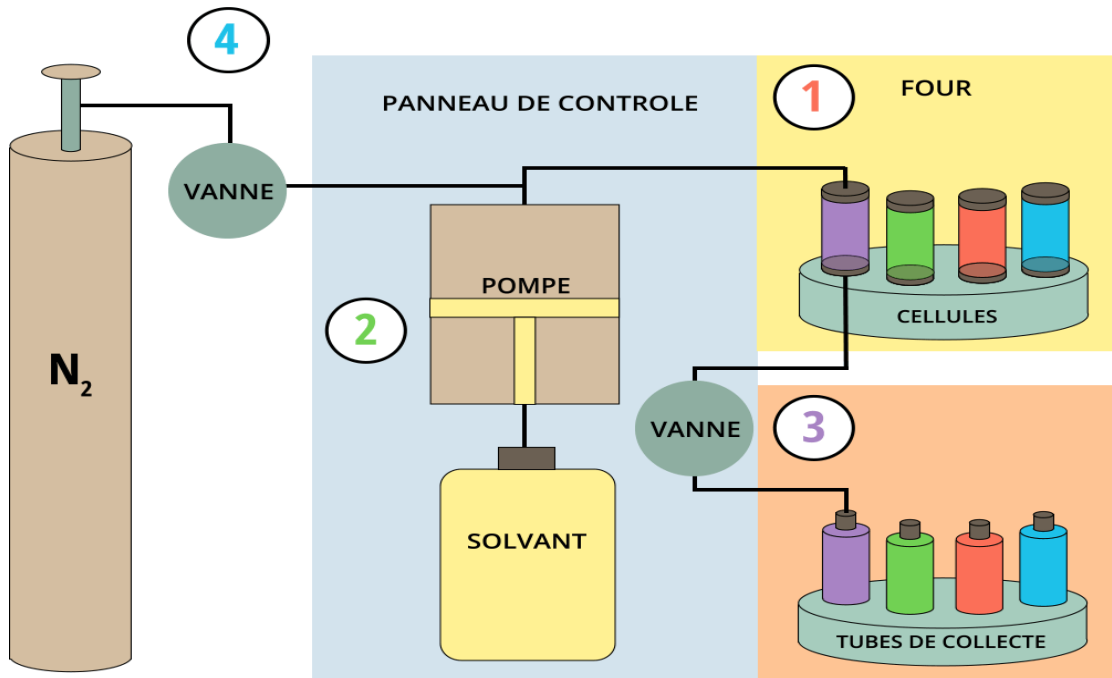


Figure 29 : Principe de l'extraction PLE (Chimactiv de AgroParisTech)

L'extracteur PLE Büchi E-916 (Figure 30) est équipé d'un four pouvant contenir 6 cellules d'extraction et permet d'extraire simultanément 6 matrices solides.

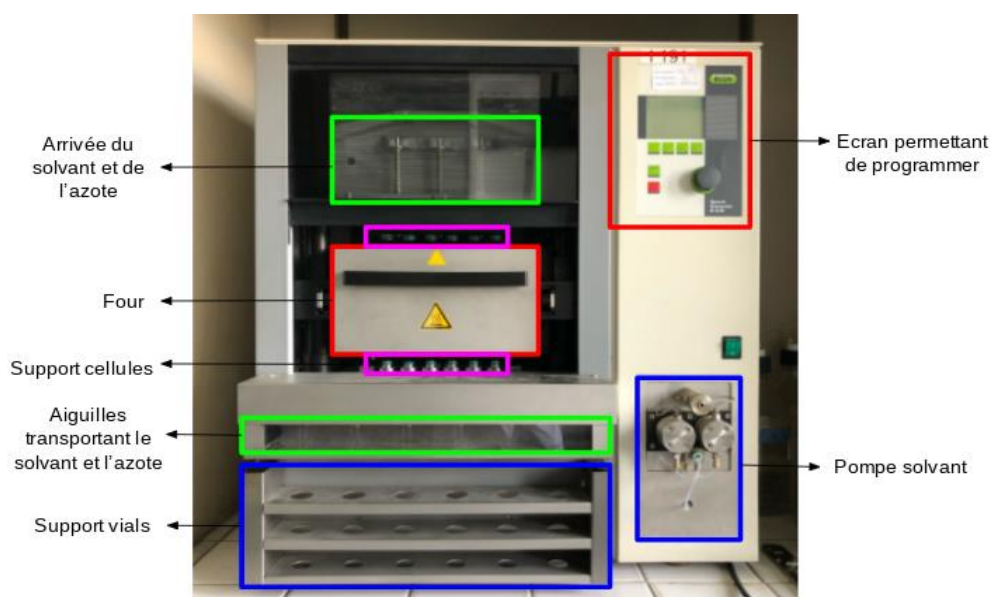


Figure 30 : Extracteur PLE Büchi E-916 (INRAE Arras)

Cette technique d'extraction a très vite eu du succès auprès des laboratoires de recherche et de routine pour la simplicité de sa mise en œuvre, ses performances en extraction totale de composés organiques en un délai très court et en mode automatisé. Dès 1996, la technique de type PLE a été testée pour la recherche de polluants organiques (HAP, PCB, hydrocarbures totaux) dans des matériaux de référence et comparée aux techniques standards telles que les extractions de type Soxhlet, micro-ondes, supercritiques et ultrasoniques [Richter et al., 1996]. Depuis, la technique PLE s'est fortement implantée dans les laboratoires d'analyse organique en complément ou remplacement des techniques d'extraction classiques. Cette technique est ainsi employée pour l'extraction « totale » de polluants organiques dans les sols agricoles dont des PPP et des produits pharmaceutiques [Garcia Valverde et al., 2021].

### **5.1.2. Extraction SPE**

La technique d'extraction en phase solide ou SPE (Solid Phase Extraction) est une technique de prétraitement pour l'extraction d'analytes à partir de matrices liquides plus ou moins complexes. Cette technique permet l'extraction, la concentration et la purification d'analytes dissous dans des eaux environnementales, des boissons, des fluides biologiques ou des extraits solvantés obtenus à partir de matrices solides animales, végétales ou environnementales, dont les sols [Delhomme et al., 2021]. Cette technique consiste en l'utilisation de cartouches contenant une phase solide en général à base de silice greffée ou pas. Les colonnes peuvent être de volumes différents allant de 3 ml à plusieurs dizaines de millilitres. De même, la phase solide peut être de nature et de quantité différente selon les propriétés de rétention recherchées.

La technique SPE utilise la différence d'affinité entre un analyte présent dans la phase liquide et la phase solide. Cette affinité permet la séparation des analytes ciblés des interférents ayant peu d'affinité pour l'adsorbant. Une extraction en phase solide se compose classiquement de quatre étapes successives : (i) La cartouche est conditionnée avec un solvant organique puis avec de l'eau pure, respectivement pour rincer et mouiller la phase solide. (ii) La solution à analyser est déposée sur la phase solide pour percolation et partage des analytes d'intérêt. (iii) La phase solide est rincée à l'eau pure pour éliminer les impuretés. (iv) Un volume de solvant organique est déposé pour l'élution des analytes [Humbert, 2010].

Depuis son apparition de nombreuses phases stationnaires ont été développées permettant des extractions de plus en plus ciblées, ou sont bien adaptées pour l'extraction d'un grand nombre de composés organiques de nature chimique variée. Les phases stationnaires

disponibles sont par ailleurs de polarité très différente, par exemple une phase C18 apolaire ou une phase silice polaire. La technique d'extraction SPE a pour avantages de pouvoir être intégralement automatisée et d'utiliser de faibles volumes de solvants organiques pour les phases de conditionnement de la colonne et d'élution des composés organiques. La technique SPE est très utilisée par les laboratoires pour la purification d'extraits avant la quantification de composés organiques par chromatographie gazeuse ou liquide couplée à la spectrométrie de masse ou masse/masse. En effet, cela permet de limiter les effets de matrice [Bielicka-Daszkiwicz et al., 2009]. Le principe de fonctionnement de la technique SPE comporte en général quatre étapes décrites dans la figure 31 :

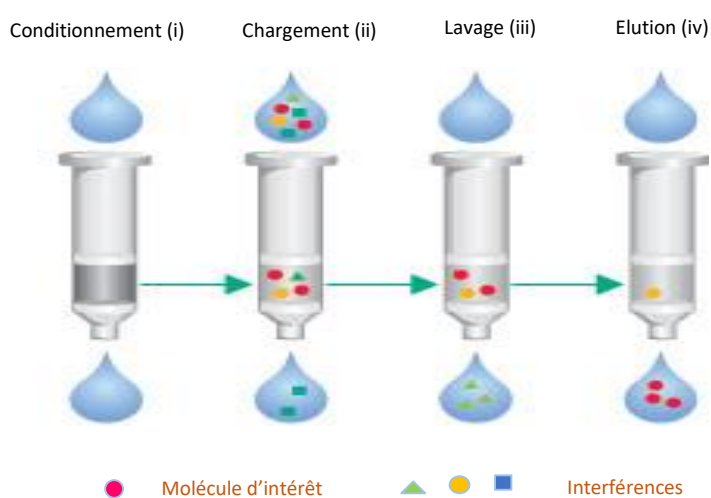


Figure 31 : Schéma simplifié de principe de fonctionnement de SPE [Humbert, 2010]

### 5.1.3. Extraction QuEChERS

La méthode QuEChERS permet d'extraire et de quantifier des composés organiques dans des matrices solides alimentaires ou environnementales. Son nom est un acronyme anglais correspondant à Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged and Safe. Cette dénomination est relative aux caractéristiques de cette méthode : rapide, facile, abordable, efficace, robuste et sécurisée.

La technique d'extraction/purification QuEChERS a été développée en 2001 par les chercheurs, Michelangelo Anastassiades et Steven Lehotay, au sein du groupe de recherche USDA/ARS-ERRC (United States Department of Agriculture/Agricultural Research Service - Eastern Regional Research Center) de Pennsylvanie. A l'origine, cette nouvelle méthode a été mise au point pour l'analyse de produits vétérinaires dans les tissus animaux. La technique de

séparation pour les résidus de produits phytopharmaceutiques a été présentée en juin 2002 à l'EPRW (European Pesticide Residues Workshop). Son domaine d'application a alors été étendu dès 2003 à la recherche de produits phytopharmaceutiques dans l'alimentation humaine tels que les fruits et légumes [Anastassiades et al., 2003]. Dès lors, la méthode a été utilisée en routine dans les laboratoires d'analyse de fruits et légumes. De manière à élargir la portée de cette méthode innovante, des sels tampons ont été ajoutés à la méthode d'origine pour permettre l'analyse d'analytes dépendant du pH. Les sels tampons vont minimiser la dégradation de composés organiques labiles dans des conditions basiques ou acides, et diversifier les matrices solides à analyser. Depuis, le domaine d'application de la méthode QuEChERS n'a cessé de s'accroître et concerne de plus en plus les sols pour la recherche de produits phytopharmaceutiques [Acosta-Dacal et al., 2020 et 2021], de HAP [Liu et al., 2019], ou de produits pharmaceutiques [Da Silva et al., 2020].

Le principe de base est une extraction liquide-liquide de matrices alimentaires ou environnementales solides (végétaux, fruits, sols) avec un solvant organique (par exemple l'acétonitrile) en présence de sels et tampons (par exemple : amine primaire secondaire, sulfate de magnésium anhydre), et en utilisant l'agitation vortex et la centrifugation. L'extraction est éventuellement suivie d'une purification de l'extrait de matrice par SPE dispersive (par exemple : noir de charbon graphite, silice C18). Cette technique présente toutefois l'inconvénient d'être entièrement manuelle, d'adapter nécessairement la méthode selon le type de matrice et la nature des composés organiques à analyser. Cette technique n'est par conséquent pas universelle [Christia et al., 2015].

## **5.2. Sélection des méthodes d'évaporation**

### ***5.2.1. Evaporation à effet rotatif***

L'évaporateur à effet rotatif est le système Büchi R-134 muni d'une cuve thermostatée remplie d'eau déminéralisée, d'un réfrigérant en verre, d'un ballon de récupération des solvants organiques évaporés puis condensés, d'une pompe à vide et d'un régulateur électronique de température et de pression de vide. Le mélange de solvants et de solutés est versé dans le flacon en verre Erlenmeyer lequel est plongé à mi-hauteur dans le bain-marie thermostaté. Le flacon est incliné et animé d'un mouvement de rotation pour assurer une température homogène de l'extrait et accroître la surface d'évaporation des solvants. La pression à vide est abaissée jusqu'à obtention de l'évaporation des solvants permettant ainsi d'augmenter la vitesse d'évaporation. L'extrait solvanté est ainsi évaporé jusqu'à l'obtention d'un faible volume

résiduel dans le flacon Erlenmeyer de manière à éviter la volatilisation de composés organiques lors d'une évaporation à sec sous pression de vide.



*Figure 32 : Evaporateur à effet rotatif*

### **5.2.2. Evaporation sous flux d'azote**

L'évaporation à effet vortex est réalisée en utilisant le système Zymark-Caliper muni d'une cuve avec un support de 6 flacons en verre, d'un couvercle comportant 6 buses d'arrivée d'azote pur, d'un minuteur et d'une vis de réglage de la pression de gaz. L'extrait solvanté est versé dans un flacon en verre lequel est placé sur le support de la cuve sans bain-marie. Un léger flux d'azote est alors produit dans le flacon avec un effet vortex permettant une évaporation douce des solvants à température ambiante. L'évaporation est prolongée jusqu'à l'obtention d'un résidu sec. Cette évaporation est appliquée sur un faible volume d'extrait, réduit à environ 5 ml après l'évaporation partielle à effet rotatif, pour permettre une évaporation à sec en limitant les risques de volatilisation des composés organiques.



*Figure 33 : Evaporateur sous flux d'azote*

A l'issue des étapes d'évaporation à effet rotatif et à effet vortex, le résidu sec est repris par un volume de 2,0 ml de méthanol pur. Après un temps de contact de 30 à 45 minutes, l'extrait reconstitué est filtré sur un filtre muni d'un disque à membrane de téflon de porosité 0,20  $\mu\text{m}$ , compatible chimiquement avec la matrice de l'échantillon et le solvant organique. La filtration permet d'éliminer les particules solides en suspension susceptibles de colmater la colonne chromatographique. L'extrait final obtenu est alors stocké au réfrigérateur à 4°C +/- 2°C avant son injection en LC-MS.

### **5.3. Sélection de la LC-MS**

Depuis plus de vingt ans, le couplage LC-MS (Chromatographie en phase liquide/Spectrométrie de Masse) est devenu l'outil de prédilection des laboratoires d'analyse organique de recherche et de routine. Les progrès des composants électroniques et des logiciels informatiques ont permis d'augmenter les capacités techniques des systèmes d'analyses en termes de vitesse de travail et de traitement de l'information. Le développement d'interfaces spécifiques et performantes d'ionisation entre le système de chromatographie liquide et le détecteur de masse a ouvert de nouvelles perspectives d'analyses organiques. Le couplage LC-MS permet une meilleure identification des composés organiques à l'aide du rapport masse/charge des molécules mères ainsi que des molécules filles générées par fragmentation en masse. Par ailleurs, les détecteurs de masse mis sur le marché sont très sensibles et permettent de rechercher des traces de polluants organiques en particulier dans les matrices environnementales. Le succès du couplage LC-MS dans les laboratoires d'analyses organiques va inciter les instrumentistes à développer et proposer au fil du temps des systèmes moins onéreux, plus compacts et avec des sources d'ionisation multiples offrant ainsi aux laboratoires une extension des domaines d'application. Cette technique est composée d'un injecteur qui permet d'introduire des molécules présentes en mélange dans l'extrait dans le système LC-MS. Les molécules sont séparées par une colonne LC puis détectées par la MS. Les parties séparation et détection seront détaillées dans les sections suivantes.

#### ***5.3.1. Séparation par chromatographie liquide***

Le principe de la chromatographie liquide est de séparer des analytes en mélange dans la solution ou l'extrait liquide. Un volume réduit du mélange est prélevé par une seringue et injecté par le biais d'une vanne 6 voies dans la phase liquide mobile. Cette dernière se compose d'un mélange de solvants organiques en général constitué d'eau de haute pureté et de méthanol ou d'acétonitrile. La constitution de la phase liquide mobile est soit fixe, mode isocratique, soit

changeante au cours de l'analyse, mode gradient de concentration. Dans une de ces conditions, la solution ou l'extrait contenant les analytes en mélange traverse une colonne chromatographique correspondant à un tube métallique rempli d'une phase stationnaire solide à base de silice greffée ou pas. La phase la plus utilisée pour les analyses environnementales est la silice greffée de chaînons hydrophobes de 18 carbones. On parle alors de colonne de phase inverse C18 car la phase stationnaire solide est apolaire alors que la phase liquide mobile est polaire [Sudev et al., 2019]. Les analytes transportés par la phase mobile liquide vont interagir avec la phase stationnaire solide en formant des liaisons plus ou moins fortes lors de leur cheminement dans la colonne. Les analytes sont plus ou moins retenus par la phase stationnaire solide selon leur affinité pour cette phase et vont être séparés les uns des autres au cours de la traversée de la colonne. Cette étape de séparation chromatographique induit le premier critère d'identification des analytes appelé temps de rétention, En fonction des besoins spécifiques de séparation et de vitesse de séparation, et selon les capacités techniques du chromatographe, il est possible d'utiliser des colonnes de longueur et diamètre de dimensions différentes, ainsi que des phases stationnaires solides de granulométries différentes.

### 5.3.2. *La spectrométrie de masse*

La MS est une technique d'analyse permettant la détermination des masses moléculaires des composés analysés ainsi que leur identification et quantification. Les composés organiques sont ionisés dans la source d'ionisation du spectromètre de masse. La MS permet alors la séparation et la détection des ions précurseurs formés, dans des conditions d'ionisation « douce », par l'addition d'un ion ( $H^+$  par exemple) ou la soustraction d'un électron à la molécule analysée. Dans le cas de méthodes d'ionisation moins douces ou dans une cellule de collision, les ions précurseurs formés se fragmentent pour donner des ions fragments (ions produits) caractéristiques de la structure des ions précurseurs. La fragmentation des molécules ionisées permet d'obtenir des informations structurales. Le graphique représentant l'intensité des ions en fonction de leur rapport  $m/z$  est appelé spectre de masse. Depuis plusieurs années, la MS est couplée aux méthodes séparatives telles la GC et LC. La MS fonctionne alors comme un détecteur classique en mesurant l'intensité du pic chromatographique en aire ou hauteur. La réponse du spectromètre de masse est proportionnelle à la concentration du composé organique injecté dans la limite de la gamme de détection. L'utilisation d'un étalon interne, marqué au C13 ou deutéré, idéalement de la même famille que le composé à analyser, est indispensable [Menet, 2011].

La MS permet de déterminer la masse d'une molécule en mesurant son rapport  $m/z$  ( $m$ , masse de la molécule ;  $z$ , nombre de charge). Elle nécessite un système d'introduction de l'échantillon liquide, solide ou gazeux à analyser ; une source d'ionisation des molécules de l'échantillon (impact électronique, ionisation chimique, ionisation électrospray) ; un analyseur de masse pour la séparation des ions formés selon leur rapport  $m/z$  (secteur magnétique, piège d'ion, quadripôle, triple quadripôle, tube de vol, etc...) ; un détecteur pour le comptage des ions et enfin un système informatique pour afficher les chromatogrammes et spectres de masse [Gross, 2011]. Les informations obtenues en masse permettent l'identification et la quantification de composés organiques connus extraits de matrices très diverses solides ou liquides. La MS est une technique de dosage très spécifique, sensible et quantitative facilitant, surtout en présence d'interférences, le dosage de composés organiques de diverses familles chimiques dans les matrices solides environnementales du type sols, boues, composts, sédiments, ou alimentaires ou biologiques.

### 5.3.3. Ionisation par électrospray (ESI)

A pression atmosphérique et sous l'effet d'un champ électrique intense, des ions sont générés en phase gazeuse généralement à partir d'ions préformés en solution par ionisation ESI. L'ESI se compose de 3 étapes majeures (Figure 34) :

- La nébulisation : production de gouttelettes chargées à partir de l'électrolyte en solution.
- La fission des gouttelettes chargées en gouttelettes de taille plus petite (gouttelettes filles).
- Le transfert des ions désolvantés en phase gazeuse.

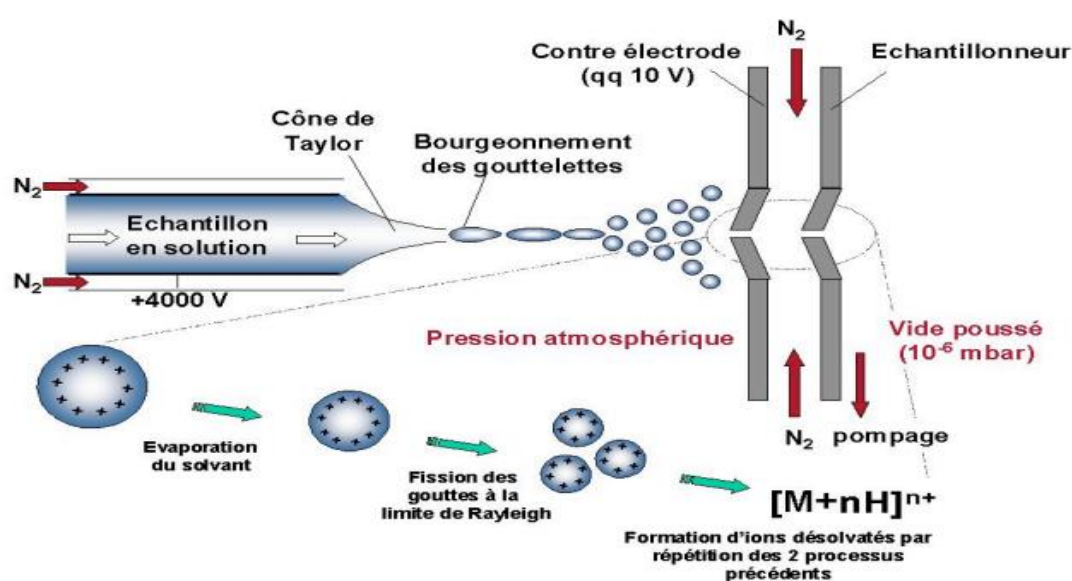


Figure 34 : Principe de l'ionisation par électrospray



L'électrospray ou électronébulisation consiste à désolvater les ions générés par l'application en surface du liquide à analyser d'un champ électrique intense. L'échantillon liquide est injecté dans la source d'ionisation soit par infusion directe à l'aide d'une pompe à seringue soit par la pompe d'une chaîne de chromatographie liquide (LC) ou d'électrophorèse capillaire. Les débits de phase mobile peuvent aller de moins de 1  $\mu\text{l}/\text{min}$  à 1  $\text{ml}/\text{min}$ . La concentration des analytes dans la phase mobile et la sensibilité de l'électrospray sont proportionnelles jusqu'à un certain seuil. L'ionisation des analytes est optimale en ajustant le pH de la solution injectée en fonction du pKa des analytes et en évitant l'utilisation de tampons non volatils tels les tampons phosphates [Niessen, 2016].

La phase liquide provenant du pousse-seringue ou de la colonne chromatographique parvient à la source d'ionisation au travers d'une aiguille métallique reliée à la terre ou sur laquelle est appliquée un potentiel d'environ 5 kV. Dans ces conditions de haut champ électrique et à pression atmosphérique, la phase liquide sort de l'aiguille sous la forme d'un spray ou aérosol composés de gouttelettes chargées. En mode de détection positif, les ions positifs migrent à la surface des gouttelettes tandis que les ions négatifs induisent une réaction d'oxydation à la surface de l'aiguille. Un balayage d'azote de haute pureté permet d'évaporer le solvant et assure des dissociations successives des gouttelettes en gouttelettes secondaires de plus petites tailles jusqu'à l'obtention d'ions désolvantés finalement émis en phase gazeuse. Ces ions pénètrent alors dans le spectromètre de masse au travers d'un tube capillaire chauffé et sont focalisés par la lentille tubulaire vers le cône puis transmis par le quadripôle vers l'analyseur de masse.

Ce principe d'ionisation est adapté tant pour les molécules acides ou basiques que pour les molécules dépourvues de sites ionisables. La formation d'adduits avec des ions sodium, potassium, ammonium ou autres, constitue alors une alternative à la formation d'ions  $\text{MH}^+$  (protonation) ou d'ions  $\text{MH}^-$  (déprotonation) [Génin, 1995]. Par ailleurs, les molécules possédant plusieurs sites ionisables ou polaires peuvent produire des ions porteurs de plusieurs charges. Les ions multi-chargés ainsi générés permettent d'utiliser l'électrospray pour le calcul de masses de macromolécules tels les nucléotides, polysaccharides, polymères synthétiques et protéines avec une très bonne précision et une très grande sensibilité [Menet, 2011].

#### **5.3.4. Le choix des solvants**

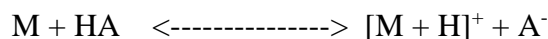
Il est important de choisir un solvant polaire relativement volatil pour favoriser la formation des ions à partir des analytes en solution lors du processus d'électrospray. Plus la

formation des ions est favorisée, plus les analytes ionisés sont abondants et plus l'analyse est sensible. Les solvants couramment utilisés avec une source électrospray sont :

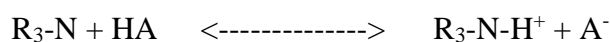
\* en mode négatif : acétonitrile/eau – isopropanol/eau – propanol/eau

\* en mode positif : acétonitrile/eau – isopropanol/eau – méthanol/eau

Les analytes possédant un caractère basique sont généralement observables en mode positif. Ils peuvent facilement capter un proton du solvant le plus acide et se charger positivement :

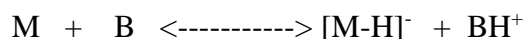


Exemple des composés portant des fonctions amines :

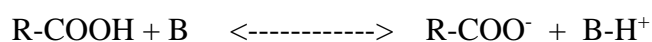


L'ionisation des acides faibles peut être améliorée en acidifiant légèrement le pH de la solution à analyser à l'aide d'additifs préférentiellement volatils. Les additifs acides ajoutés sont par exemple l'acide formique ou l'acide acétique à hauteur de 0,1 à 1,0 %.

Les analytes possédant un caractère acide sont généralement observables en mode négatif. Ils peuvent facilement transférer un proton à une base et se charger négativement :



Exemple des acides carboxyliques :



L'ionisation des bases faibles peut être améliorée en rendant le pH légèrement basique à l'aide préférentiellement d'additifs basiques volatils tels l'hydroxyde d'ammonium, l'acétate d'ammonium, ou le formiate d'ammonium à moins de 10 mM. L'ajout d'ammonium peut conduire à la suppression d'adduits de sodium responsables d'une faible fragmentation.

Les molécules neutres qui ne s'ionisent ni en solution ni lors du processus électrospray peuvent parfois être ionisées par formation d'adduits  $Na^+$  ou  $K^+$  ou  $NH_4^+$ , en mode positif,  $CHOO^-$  ou  $CH_3COO^-$  ou  $Cl^-$ , en mode négatif.

### 5.3.5. Spectromètre quadripolaire de masse/masse

Un quadripôle se compose de quatre électrodes parallèles de section cylindrique ou hyperbolique avec les électrodes opposées reliées entre elles et soumises au même potentiel et

les électrodes adjacentes de charge opposée. La coupe d'un quadripôle est représentée sur la figure 35.

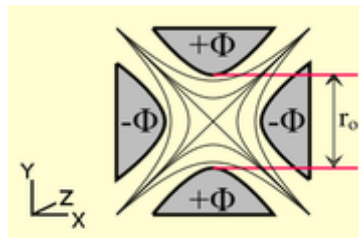


Figure 35 : Coupe d'un quadripôle

En appliquant cette différence de potentiel entre chaque paire d'électrodes, il se crée un champ électrique quadripolaire. La figure 36 présente le diagramme de stabilité d'un ion dans un quadripôle.

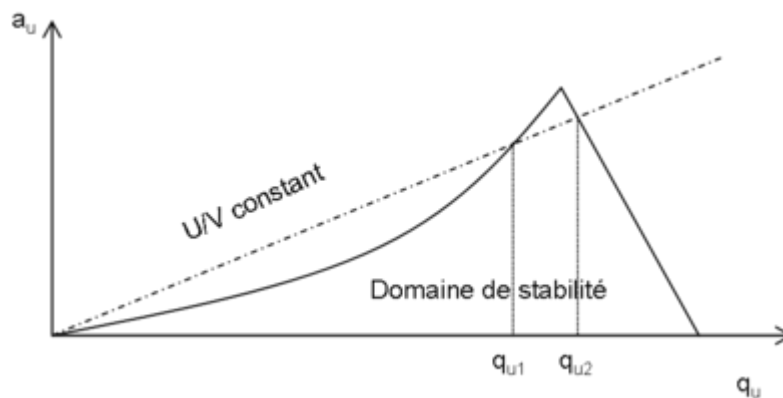


Figure 36 : Diagramme de stabilité d'un ion dans un quadripôle

Les ions qui se trouvent dans la zone du domaine de stabilité auront une trajectoire stable dans le quadripôle (Figure 37) et seront détectés.

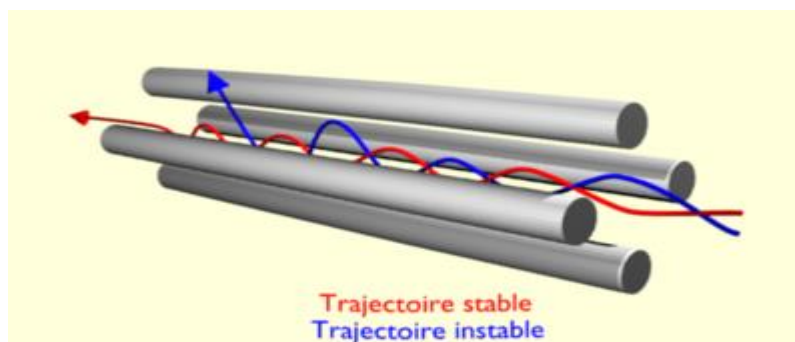


Figure 37 : Schéma de la trajectoire stable d'un ion traversant le quadripôle

Pour tous les ions ayant une trajectoire stable, le quadripôle est alors dit transparent et sert de focalisateur d'ions.

### 5.3.6. Spectromètre de masse à haute résolution et à temps de vol

La MS en tandem quadripôle-temps de vol (QTOF) est une technique de détection en spectrométrie de masse permettant de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur ratio masse sur charge,  $m/z$ . L'analyseur quadripolaire mesure le rapport  $m/z$  des ions et l'analyseur à temps de vol mesure le rapport  $m/z$  des ions par la séparation dans le temps, fondée sur la vitesse des ions. La QTOF est une technique robuste et puissante [Chernushevich, 2001].

Dans un spectromètre de masse en tandem quadripôle-temps de vol, les ions produits par la source d'ions passent au travers d'un quadripôle, puis d'une cellule à collision et sont canalisés vers un détecteur à temps de vol [Loboda et al., 2000].

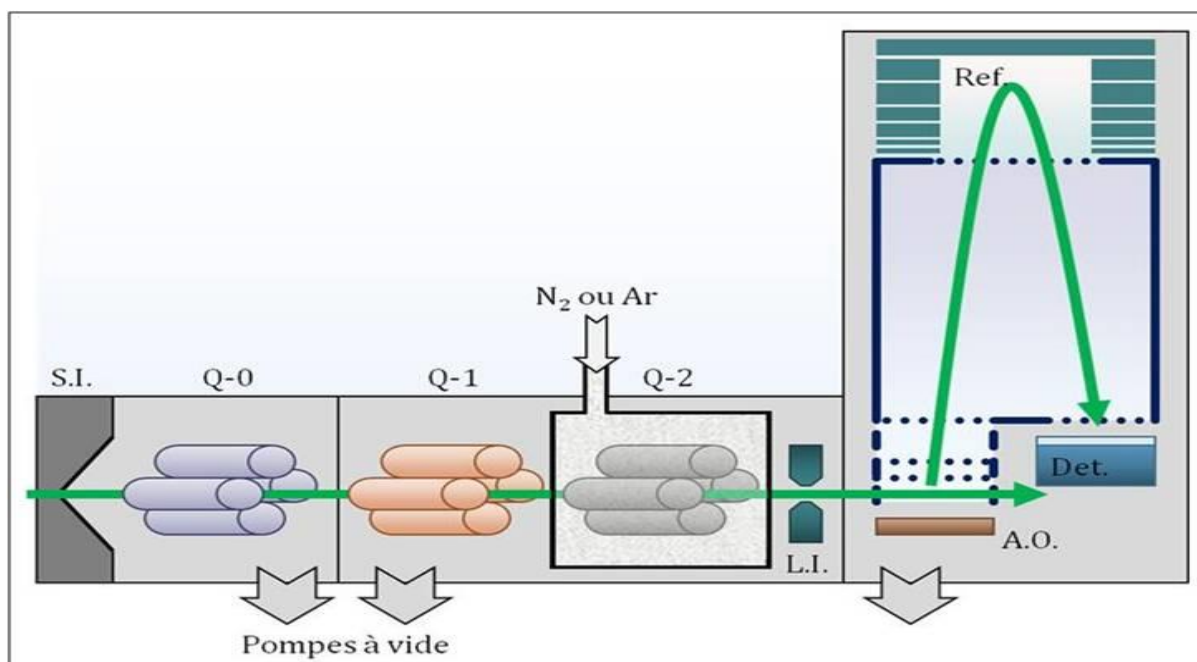


Figure 38 : Analyseur à temps de vol - TOF (Wikipedia, Technosciences)

Les ions produits au niveau de la source d'ionisation (Figure 38, S.I.) sont refroidis, focalisés et guidés par le quadripôle 0 (Figure 38, Q-0) vers le premier analyseur de masse, le quadripôle 1 (Figure 38, Q-1). Le champ électrostatique produit par le quadripôle 1 permet de stabiliser la trajectoire des ions de rapport  $m/z$  d'intérêt, d'éviter leur éjection du quadripôle et d'entrer ensuite dans la cellule à collision (Figure 38, Q-2). Dans le mode MS, la cellule de collision ne fait que transmettre les ions vers le TOF. Dans le mode MS/MS, les ions sont

fragmentés par collision avec un gaz inerte comme l'azote ( $N_2$ ) ou l'argon (Ar). Les ions de fractionnement ou les ions précurseurs non fractionnés sont concentrés par des lentilles ioniques (Figure 38, L.I.) avant d'entrer dans le TOF.

Le jet continu d'ions se dirige vers l'accélérateur orthogonal (Figure 38, A.O.) où une impulsion électrique pousse les ions perpendiculairement à leur trajectoire originale. Les ions sont séparés par temps de vol et entrent ensuite dans un miroir à ions ou réflectron (Figure 38, Ref.) composé d'une série d'anneaux à voltages croissants. Cela permet d'augmenter la résolution du spectre de masse obtenu. Les ions, dirigés ensuite vers le détecteur (Figure 38, Det.), frappent sa surface et génèrent un signal électrique amplifié, traité et finalement envoyé à un ordinateur pour affichage.

A l'aide d'un QTOF-MS, il est possible de réaliser de l'analyse ciblée quantitative de composés organiques à l'aide d'injection d'une gamme de solutions étalons et de la construction de courbes d'étalonnage externe ou interne (utilisation d'étalons internes marqués). A partir des mêmes paramétrages chromatographiques et spectrométriques, une analyse non ciblée qualitative en mode « suspect » est exploitable. Il est alors nécessaire d'utiliser un logiciel de traitement de données capable de rechercher un précurseur et de le relier à ses ions qualifiants. En effet, l'analyse non ciblée en mode « suspect » permet de générer la mesure de la masse exacte d'un composé organique précurseur (full scan MS) et de ses ions de fragmentation (bbCID MS/MS) sans pour autant établir un lien entre eux. Le logiciel du mode « suspect » permet ainsi de réassocier a posteriori chaque ion précurseur avec ses ions qualifiants à l'aide de bases de données disponibles et adossées à l'outil de criblage en masse. Ces bases de données comportent la liste des composés organiques analysés par des laboratoires de référence avec leur masse exacte, leur temps de rétention, leur rapport isotopique (différence de masse entre les isotopes et ratios d'intensité inter-isotopes), et leurs ions qualifiants (fragments produits dans la source d'ionisation ou en MS/MS, adduits et isomères). Selon la concordance obtenue pour chacun de ces quatre critères, un score d'identification est délivré pour chaque critère et pour la globalité des critères.

Par contre, l'analyse non ciblée en mode « non-target screening » (NTS) est réalisée avec un paramétrage en chromatographie identique mais différent en masse car il s'agit de mesurer pour chaque précurseur tout d'abord sa masse exacte (full scan MS) puis de réaliser un spectre de masse/masse (auto MS/MS) lequel est relié spécifiquement à chaque précurseur. Les données chromatographiques et spectrométriques sont exploitées par un logiciel statistique de traitement des données analytiques permettant de regrouper les informations pour chaque

composé détecté comme la masse exacte, le temps de rétention, le profil isotopique, le spectre de masse/masse, les adduits et isomères. L'information subit une étape de réduction pour donner une « feature table ». Le paramétrage du traitement des données porte sur l'intensité minimale d'un pic, le nombre minimal de points pour tracer le pic, l'étendue de la gamme de masse à explorer, la tolérance maximale pour le temps de rétention. Le logiciel de traitement réalise la déconvolution des ions correspondant à la prise en compte des adduits, la recalibration en masse et le réalignement des temps de rétention de tous les chromatogrammes des analyses. Les résultats du traitement statistique effectué par le logiciel sont une analyse à composantes principales (ACP) en fonction de la présence des composés organiques et de leur intensité, la liste des composés organiques identifiés à l'aide de multiples et variées bases de données, la boîte à moustaches ou « box plot » montrant la présence ou l'absence de composés organiques dans les groupes d'échantillons révélés par l'ACP. L'annotation ou identification des composés organiques se fait à l'aide de bases de données telles que « target list » (liste de composés ciblés), « spectral library » (spectres de masse de composés), « smart formula » (formules brutes de composés), « compound crawler » et « metfrag » (fragments et métabolites de composés). Un score d'annotation est affiché selon la concordance observée pour la masse exacte, le temps de rétention, le spectre de masse/masse et le sigma fit (écart entre les rapports isotopiques acquis et de référence).

L'analyse non ciblée des sols nécessite de développer une analyse ciblée d'une sélection de composés organiques de propriétés physico-chimiques suffisamment différentes pour évaluer au mieux les performances des méthodes d'analyse étudiées. La partie suivante détaille les étapes de développement de méthodes ciblées qui seront ensuite le support pour toute analyse non ciblée des sols.

## PARTIE 3 : DEVELOPPEMENT ET VALIDATION DE METHODES D'ANALYSE CIBLEE PAR LC-QTOF-MS

---

### 1. Développement de méthodes d'analyse ciblée par LC-ESI-QTOF-MS

#### 1.1. Réactifs

Les solvants organiques, acides, bases et sels utilisés sont le méthanol, l'acétone, l'isopropanol, l'eau ultrapure, l'acide formique, l'acide acétique, la soude et le formate d'ammonium. Ces réactifs sont de qualité analytique adaptée à la spectrométrie de masse. La solution de calibrant, injectée au début de chaque analyse pour recalibrer le spectromètre de masse, a été préparée en mélangeant 25 ml d'eau ultrapure (50%), 25 ml d'isopropanol (50%), 0,500 ml de NaOH 1M (1%), 75 µl d'acide acétique glacial (0,15%), 25 µl d'acide formique (0,05%). Deux phases mobiles sont utilisées pour la LC en mode gradient. La phase mobile A est préparée en mélangeant 900 ml d'eau ultrapure (90%), 100 ml de méthanol (10%), 100 µl d'acide formique (0,01 %) et 315,0 mg de NH<sub>4</sub> formate (5 mM). La phase mobile B est préparée en mélangeant 500 ml de méthanol (100%), 50 µl d'acide formique (0,01 %) et 157,5 mg de NH<sub>4</sub> formate (5 mM). Pour l'étape d'extraction de type PLE, de la célite (terre de diatomées) et du sable de Fontainebleau sont ajoutés au sol dans la cellule d'extraction.

#### 1.2. Les étalons organiques

Pour chaque étalon, une solution mère individuelle a été préparée par dissolution au méthanol de 10,0 à 30,0 mg environ de poudre d'étalon dans une fiole jaugée en verre de 100ml.

##### 1.2.1. Les produits phytopharmaceutiques

La concentration des solutions mères individuelles des produits phytopharmaceutiques est indiquée dans le tableau 32 :

Tableau 32 : Solutions étalons individuelles de PPP

Triazines	mg/L	Phénylurées	mg/L	PPP émergents	mg/L
Amétryne	199	DCPMU	192	Acétochlore	284
Atraton	234	DCPU	253	Aclonifen	212
Atrazine	204	Diuron	240	Boscalide	281
Atrazine-déséthyl	229	Fénuron	213	Clomazone	228
Atrazine-déisopropyl	201	IPA	307	Epoxiconazole	172
Cyanazine	185	IPPMU	198	Fenpropidine	131
Desmétryne	256	IPPU	206	Imidaclopride	186

Triazines	mg/L	Phénylurées	mg/L	PPP émergents	mg/L
Méthoprotryne	206	Isoproturon	189	Métazachlore	192
Prométon	194	Linuron	201	S Métolachlore	202
Prométryne	185	Méthabenzthiazuron	259	Thiaclopride	228
Propazine	186	Monolinuron	200	Thiaméthoxame	252
Simazine	207	Monuron	190		
Terbutylazine	180	Néburon	192		

### 1.2.2. Les produits pharmaceutiques et les hormones

La concentration des solutions mères individuelles des produits pharmaceutiques et hormones est indiquée dans le tableau 33 :

Tableau 33: Solutions mères d'étalons natifs

Produits pharmaceutiques natifs (mg/L)				Hormones natives (mg/L)	
Ampicilline	178	Ofloxacin	224	17 $\alpha$ -Estradiol	180
Carbamazépine	237	Orbifloxacin	40	17 $\beta$ -Estradiol	178
Chlortétracycline	254	Oxytétracycline	195	17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	209
Ciprofloxacine	171	Phénacétine	228	Estriol	168
Danofloxacine	230	Sulfanilamide	278	Estrone	268
Diclofénac	390	Sulfabenzamide	512	Progestérone	223
Dicyclanil	87	Sulfadiazine	165	Testostérone	464
Enrofloxacin	221	Sulfadiméthoxine	233		
Florfénicol	171	Sulfamérazine	198		
Fluoxétine HCl	323	Sulfaméthazine	222		
Gemfibrozil	228	Sulfaméthoxazole	158		
Ibuprofène	176	Sulfathiazole	359		
Monensine	144	Tétracycline	166		
Norfloxacine	160	Triméthoprim	219		

### 1.2.3. Les étalons internes marqués

La concentration des solutions mères individuelles des étalons internes est indiquée dans le tableau 34 :

Tableau 34 : Solutions mères d'étalons internes

CTO marqués	mg/L	CTO marqués	mg/L
Simazine-d10	110	17 $\alpha$ -éthinylestradiol-d4	198
Isoproturon-d6	53	Testostérone-d3	5
Thiaméthoxame-d3	164	Ibuprofène-d3	92
Imidaclopride-d4	65	Triméthoprim-d9	57
Thiaclopride-d4	57	Sulfaméthoxazole-d4	99
17 $\alpha$ -estradiol-d2	99	Carbamazépine-d10	100



#### **1.2.4. La gamme d'étalonnage**

A partir des solutions individuelles, une solution de mélange des étalons natifs et une solution de mélange des étalons internes (EI) sont préparées à une concentration de 2 mg/L chacune dans le méthanol. Ces solutions sont utilisées pour la fabrication des gammes d'étalonnage externe et interne ainsi que pour le dopage des 5 sols agricoles et du sable de Fontainebleau pour l'étude de l'extraction des sols. A partir du mélange d'étalons, une gamme d'étalonnage de 23 solutions étalon a été préparée par dilution dans le méthanol avec les teneurs suivantes : 0,0001 - 0,0005 - 0,001 - 0,005 - 0,010 - 0,025 - 0,050 - 0,100 - 0,175 - 0,250 - 0,500 - 0,875 - 1,25 - 2,5 - 6,25 - 12,5 - 25 - 50 - 100 - 200 - 300 - 400 - 500 µg/L. Dans le cas de l'étalonnage interne, un volume du mélange d'étalons internes est ajouté pour la préparation de chaque point de gamme de manière à obtenir une concentration en EI de 40 µg/L

### **1.3. Matériels**

#### **1.3.1. L'extracteur PLE**

L'extraction est réalisée à l'aide d'un extracteur de type Büchi Speed-Extractor E-916 à 6 postes, de cellules métalliques de 40 ml de capacité, de flacons en verre de 60 ml munis d'un bouchon percé d'un septum pour la récupération des extraits. Le paramétrage des conditions d'extraction des composés organiques, appliqué aux cellules métalliques contenant les échantillons de sols, est modulé au cours du développement de méthodes. Ainsi, pour les cellules métalliques, les paramètres varient pour la température de chauffage de 80°C à 150°C, pour la pression de 100 à 150 Bars, pour le nombre de cycles d'extraction de 5 minutes de 2 à 3, et pour la nature des solvants organiques utilisés du très polaire à apolaire.

#### **1.3.2. Le système LC**

La séparation des composés organiques en mélange dans la solution étalon ou l'extrait de sol est réalisée à l'aide d'une chaîne de LC de marque Thermofisher et de type Ultimate 3000 (Figure 39). Le système chromatographique comporte un support de flacons en verre (phases mobiles, solutions de rinçage et de calibrant), deux pompes dont l'une pour la délivrance de la solution de calibrant et l'autre pour la composition du mélange de phases mobiles A et B en mode gradient (cf. § 4.1), un passeur automatique thermostaté à 4°C pour le stockage et la bonne conservation des extraits de sols, une colonne Acclaim C18 de 100 mm de long x 2,1 mm de diamètre interne x 2,2 µm de granulométrie pour la séparation des molécules d'intérêt, et un four colonne chauffé en continu à 30°C pour assurer la meilleure

répétabilité et fidélité intermédiaire du temps de rétention de chaque composé organique. Les méthodes Hystar en mode positif puis en mode négatif sont programmées de manière séquentielle afin de ne pas perdre d'ions dans le cas d'une alternance + et – durant l'analyse. Le volume d'injection des solutions étalon et des extraits est fixé à 5 µL. La solution de calibrant (cluster d'acétate et de formiate de sodium) est délivrée à un débit de 0,005 µL par la pompe 1 pendant les 2 premières minutes de l'analyse ce qui permet de calibrer en masse le spectromètre avant la séparation chromatographique et l'analyse spectrométrique des produits phytopharmaceutiques. La séparation des produits phytopharmaceutiques se fait par la pompe 2 en 20 minutes à un débit de 250 µL/min et en mode gradient de concentration de la phase mobile composée de 90 % de phase A en début de chromatographie et 0 % de phase A en fin d'analyse.

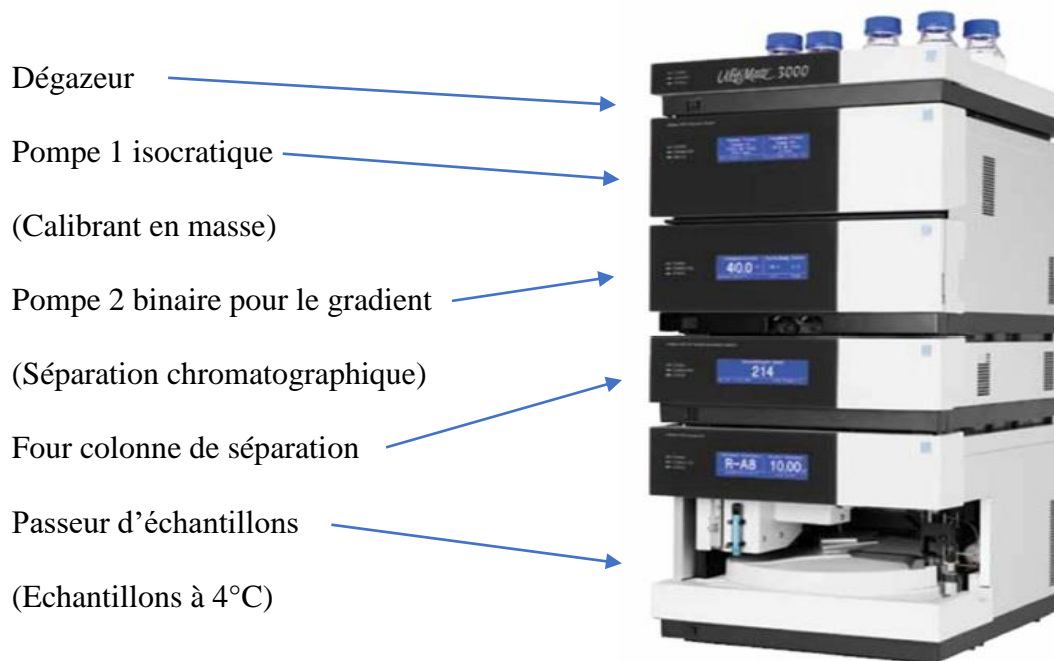


Figure 39 : LC Ultimate 3000 Thermofisher

### 1.3.3. L'analyseur QTOF-MS

L'analyse des extraits est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse à haute résolution et à temps de vol de marque Bruker et de type Impact II muni d'une source d'ionisation électrospray pouvant alternée les modes d'ionisation positive et négative. Les paramètres de réglage du spectromètre de masse (Figure 40) sont :

- Gamme de masse : 20 à 40 000 m/z en mode MS
- Sélection de parents de masse < 3000 m/z en mode MS/MS
- Résolution d'environ 50 000 FWHM pour masses > 800 m/z
- Résolution obtenue en mode V (simple aller-retour dans réflectron)
- Ionisation électrospray en mode positif ou négatif
- Full scan MS
- Fragmentation bbCID MS ou auto MS/MS
- Vides primaire et secondaire

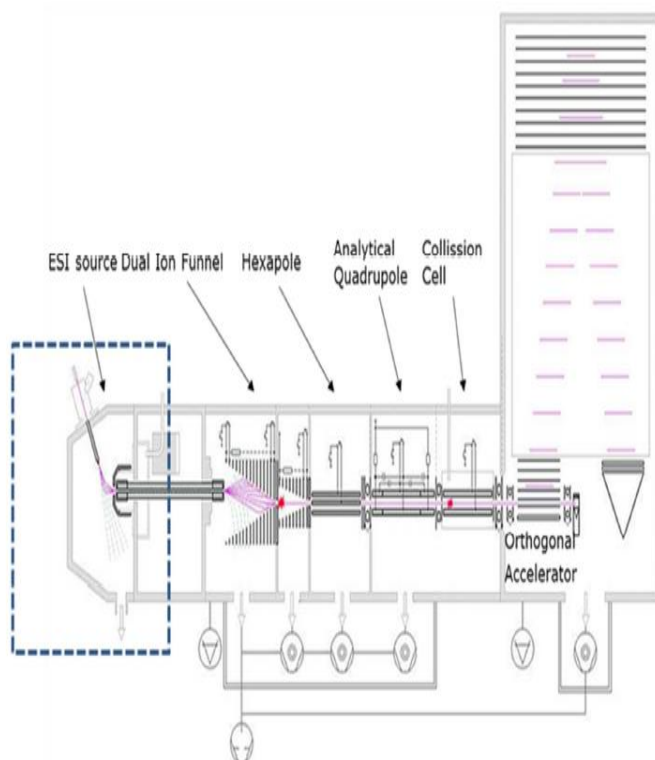


Figure 40 : QTOF-MS Impact II (Bruker)

#### 1.3.4. Les logiciels et bases de données

Les modules LC Thermofisher Ultimate 3000 et QTOF-MS Bruker Impact II sont respectivement pilotés par les logiciels Hystar et Otof. Hystar permet le pilotage automatique de la chaîne LC en synchronisation avec le MS, et OTOF assure le pilotage intégral du MS, l'optimisation des paramètres de masse et la calibration automatisée du spectromètre de masse

à l'aide de la solution de calibrant injectée en début de chaque analyse. Enfin, le DataAnalysis permet la visualisation et le traitement des données.

Les données chromatographiques et spectrales sont impérativement obtenues dans les conditions analytiques utilisées par les laboratoires de référence de la société Bruker pour l'établissement des bases de données. Ces données sont traitées par le logiciel Tasq pour l'analyse ciblée avec l'identification et la quantification des composés organiques étudiés et présents dans la base de données (Tableau 35).

- Criblage non ciblé et quantification MS de centaines de composés connus par analyse : procédé qualitatif et quantitatif
- Identification à l'aide de bases de données de formules brutes
- Reconnaissance des composés recherchés sur la base de
  - Masse exacte
  - Profil isotopique (différence de masse entre les isotopes et de ratios d'intensités inter-isotopes)
  - Temps de rétention lié à la configuration et à la méthode LC utilisée
  - Présence d'ions qualifiants (MS/MS, fragments de source, adduits, isomères)
- Ions qualifiants full MS et MS/MS
- Données issues de laboratoires partenaires de Bruker

*Tableau 35 : Bases de données d'identification de contaminants organiques*

	PestScreener	ToxScreener	VetDrugScreener	TargetScreener
analytes	Produits phyto pharmaceutiques	PPP Médicaments hormones	PPP Médicaments	Tous les analytes des 3 bases de données précédentes
Mode +	848	1256	230	2218
Mode -	294	30	98	419

Les 3 bases de données fournies par la société Bruker (PestScreener 2.1, ToxScreener 2.1, VetDrugScreener 2.1) ont été rassemblées pour constituer une base de données unique (TargetScreener). Le TargetScreener rassemble l'ensemble des molécules organiques dont les produits phytopharmaceutiques, les médicaments et les hormones. Cela devait permettre de faciliter le traitement et l'exploitation des données analytiques. Cependant, le temps de traitement d'un fichier d'analyse est passé de 2 à 12 minutes et a entraîné des blocages du

logiciel Tasq. Ce problème de lenteur et de blocage du traitement des données a été résolu par l'acquisition et l'installation d'une carte SSD ayant des taux de chargement plus rapides. Le délai de traitement d'un fichier d'analyse avec la base de données TargetScreener créée est alors descendu à 2 minutes.

Le logiciel Tasq peut être paramétré pour l'identification des composés organiques comme suit :

- Determination filter (filtre de détermination)

\* Closest retention time only (temps de rétention le plus proche uniquement)

\* Must abundant peak only (pic le plus abondant uniquement)

- Determination ion quality (qualité de l'ion de détermination)

\* Principal ion only (ion principal uniquement)

\* Principal ion and at least one mandatory ion (ion principal et au moins un ion secondaire)

\* Principal ion and all mandatory ions (ion principal et tous les ions secondaires)

\* Principal ion and all mandatory ions within expected ion ratio (ion principal et tous les ions secondaires avec le ratio isotopique attendu)

Dans le cadre des travaux de thèse, l'identification des ions a été réalisée en fonction de la détermination du temps de rétention le plus proche, de l'ion principal et au moins un ion secondaire. La plupart des composés organiques de l'étude sont présents dans les bases de données Bruker en mode positif décrites dans les tableaux 36, 37 et 38 :

*Tableau 36 : Base de données PestScreener (mode positif)*

PesticideScreener	Formule	Masse (g/mol)	RT exp. (min)	RT tol. (min)	RT Narrow (min)	RT Wide (min)	Principal ion
Acétochlore	$C_{12}H_{15}ClNO^{1+}$	224,0837	10,27	0,50	0,25	0,40	I
Aclonifen	$C_{12}H_9ClN_2O_3$	264,0302	10,86	0,50	0,25	0,40	M+nH
Amétryne	$C_9H_{17}N_5S$	227,1205	9,16	0,50	0,25	0,40	M+nH
Atraton	$C_9H_{17}N_5O$	211,1433	7,81	0,50	0,25	0,40	M+nH
Atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$	215,0938	8,16	0,50	0,25	0,40	M+nH
Atrazine-déséthyl	$C_6H_{10}ClN_5$	187,0625	5,73	0,50	0,25	0,40	M+nH
Atrazine-déisopropyl	$C_5H_8ClN_5$	173,0468	4,75	0,50	0,25	0,40	M+nH
Boscalide	$C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$	342,0327	9,40	0,50	0,25	0,40	M+nH
Clomazone	$C_{12}H_{14}ClNO_2$	239,0713	8,89	0,50	0,25	0,40	M+nH
Cyanazine	$C_9H_{13}ClN_6$	240,0890	6,55	0,50	0,25	0,40	M+nH
DCPMU	$C_8H_8Cl_2N_2O$	218,0014	8,22	0,50	0,25	0,40	M+nH
DCPU	$C_7H_6Cl_2N_2O$	203,9857	7,73	0,50	0,25	0,40	M+nH
Desmétryne	$C_8H_{15}N_5S$	213,1048	8,17	0,50	0,25	0,40	172,065
Diuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	232,0170	8,55	0,50	0,25	0,40	M+nH

PesticideScreener	Formule	Masse (g/mol)	RT exp. (min)	RT tol. (min)	RT Narrow (min)	RT Wide (min)	Principal ion
Epoxiconazole	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O	329,0731	10,26	0,50	0,25	0,40	M+nH
Fenpropidine	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N	273,2457	8,62	0,50	0,25	0,40	M+nH
Fénuron	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	164,0950	5,00	0,50	0,25	0,40	M+nH
Imidaclopride	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	255,0523	4,76	0,50	0,25	0,40	M+nH
IPPMU	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	192,1263	7,95	0,50	0,25	0,40	M+nH
IPPU	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	178,1106	7,53	0,50	0,25	0,40	M+nH
IPA	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	135,1048	-	-	-	-	-
Isoproturon	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	206,1419	8,32	0,50	0,25	0,40	M+nH
Linuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	248,0119	9,30	0,50	0,25	0,40	M+nH
Métazachlore	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClNO <sup>1+</sup>	210,0680	8,11	0,50	0,25	0,40	I
Méthabenzthiazuron	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	221,0623	8,26	0,50	0,25	0,40	M+nH
Méthoprotryne	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> OS	271,1467	9,02	0,50	0,25	0,40	M+nH
Métolaclore	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>2</sub>	283,1339	10,29	0,50	0,25	0,40	M+nH
Monolinuron	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	214,0509	7,76	0,50	0,25	0,40	M+nH
Monuron	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O	198,0560	6,90	0,50	0,25	0,40	M+nH
Néburon	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	274,0640	10,67	0,50	0,25	0,40	M+nH
Prométon	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O	225,1590	8,86	0,50	0,25	0,40	184,119
Prométryne	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	241,1361	10,06	0,50	0,25	0,40	M+nH
Propazine	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	229,1094	9,16	0,50	0,25	0,40	188,070
Simazine	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	201,0781	7,07	0,50	0,25	0,40	M+nH
Terbutylazine	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	229,1094	9,36	0,50	0,25	0,40	M+nH
Thiaclopride	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	252,0236	5,62	0,50	0,25	0,40	M+nH
Thiaméthoxame	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	291,0193	4,25	0,50	0,25	0,40	M+nH
Isoproturon-d6	C <sub>12</sub> D <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	212,1796	8,32	0,50	0,25	0,40	M+nH

Mass : masse exacte – RT exp. : temps de rétention attendu – RT tol. : écart toléré pour le temps de rétention – RT Narrow/Wide : écart bas/haut sur le temps de rétention

Tableau 37 : Base de données ToxScreener (mode positif)

ToxScreener	Formule	Masse (g/mol)	RT exp. (min)	RT tol. (min)	RT Narrow (min)	RT Wide (min)	Principal ion
Méthoprotryne	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> OS	271,1467	9,14	0,50	0,25	0,40	M+nH
Prométryne	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	241,1361	10,06	0,50	0,25	0,40	M+nH
Progestérone	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	314,2246	11,22	0,50	0,25	0,40	M+nH
Carbamazépine	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	236,0950	7,36	0,50	0,25	0,40	M+nH
Ciprofloxacine	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	331,1332	4,42	0,50	0,25	0,40	M+nH
Diclofénac	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	295,0167	10,27	0,50	0,25	0,40	M+nH
Fluoxétine	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO	309,1340	8,43	0,50	0,25	0,40	M+nH
Ibuprofène	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	206,1307	10,68	0,50	0,25	0,40	M+nH
Norfloxacine	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	319,1332	4,46	0,50	0,25	0,40	M+nH
Ofloxacine	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	361,1438	4,27	0,50	0,25	0,40	M+nH
Phénacétine	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	179,0946	5,93	0,50	0,25	0,40	M+nH
Sulfabenzamide	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	276,0569	4,72	0,50	0,25	0,40	M+nH
Sulfadiazine	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	250,0524	3,37	0,50	0,25	0,40	M+nH
Sulfamérazine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	264,0681	3,86	0,50	0,25	0,40	M+nH
Sulfaméthoxazole	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	253,0521	4,54	0,50	0,25	0,40	M+nH
Sulfathiazole	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	255,0136	3,53	0,50	0,25	0,40	M+nH
Triméthoprim	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	290,1379	3,99	0,50	0,25	0,40	M+nH
Progestérone	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	314,2246	11,22	0,50	0,25	0,40	M+nH

Mass : masse exacte – RT exp. : temps de rétention attendu – RT tol. : écart toléré pour le temps de rétention – RT Narrow/Wide : écart bas/haut sur le temps de rétention

Tableau 38 : Base de données VetDrugScreener (mode positif)

VetDrugScreener	Formule	Masse (g/mol)	RT exp. (min)	RT tol. (min)	RT Narrow (min)	RT Wide (min)	Principal ion
Carbamazépine	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	236,0950	7,30	0,50	0,25	0,40	M+nH
Chlortétracycline	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	478,1143	4,51	0,50	0,25	0,40	M+nH
Ciprofloxacine	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	331,1332	4,55	0,50	0,25	0,40	M+nH
Danofloxacine	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	357,1489	4,37	0,50	0,25	0,40	M+nH
Diclofénac	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	295,0167	10,33	0,50	0,25	0,40	M+nH
Enrofloxacine	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	359,1645	4,43	0,50	0,25	0,40	M+nH
Florfénicol	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sup>1+</sup>	375,0343	4,54	0,50	0,25	0,40	I
Gemfibrozil	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	250,1569	11,85	0,50	0,25	0,40	M+nH
Ibuprofène	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	206,1307	11,25	0,50	0,25	0,40	M+nH
Monensine	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> NO <sub>11</sub> <sup>1+</sup>	688,4630	13,88	0,50	0,25	0,40	I
Norfloxacine	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	319,1332	4,32	0,50	0,25	0,40	M+nH
Ofloxacine	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	361,1438	4,11	0,50	0,25	0,40	M+nH
Orbifloxacine	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	395,1457	4,42	0,50	0,25	0,40	M+nH
Oxytétracycline	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	460,1482	4,62	0,50	0,25	0,40	M+nH
Sulfabenzamide	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	276,0569	4,68	0,50	0,25	0,40	M+nH
Sulfadiazine	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	250,0524	3,26	0,50	0,25	0,40	M+nH
Sulfadiméthoxine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	310,0736	5,37	0,50	0,25	0,40	M+nH
Sulfamérazine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	264,0681	3,98	0,50	0,25	0,40	M+nH
Sulfaméthazine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	278,0837	4,13	0,50	0,25	0,40	M+nH
Sulfaméthoxazole	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	253,0521	4,54	0,50	0,25	0,40	M+nH
Sulfanilamide	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	172,0306	2,17	0,50	0,25	0,40	173,038
Sulfathiazole	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	255,0136	3,38	0,50	0,25	0,40	M+nH
Tétracycline	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	444,1533	4,74	0,50	0,25	0,40	M+nH
Triméthoprim	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	290,1379	3,96	0,50	0,25	0,40	M+nH
Progestérone	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	314,2246	11,43	0,50	0,25	0,40	M+nH

Mass : masse exacte – RT exp. : temps de rétention attendu – RT tol. : écart toléré pour le temps de rétention – RT Narrow/Wide : écart bas/haut sur le temps de rétention

Des composés organiques et des étalons internes sont absents des 3 bases de données de Bruker. Aussi, ils ont été analysés individuellement à différentes teneurs en LC-QTOF-MS et identifiés par leur formule brute et leur masse exacte à l'aide du logiciel DataAnalysis. Les données chromatographiques et spectrales de chaque composé ont alors été extraites et intégrées dans la base de données TargetScreener en mode positif comme décrit dans le tableau 39.

Tableau 39 : Base de données TargetScreener (mode positif)

TargetScreener	Formule	Masse (g/mol)	RT exp. (min)	RT tol. (min)	RT Narrow (min)	RT Wide (min)	Principal ion
17 $\alpha$ -Estradiol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272,1776	9,66	0,60	0,20	0,40	M+nH
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	296,1776	9,51	0,60	0,20	0,40	M+nH
17 $\alpha$ -ethinylestradiol-d4	C <sub>20</sub> D <sub>4</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	300,2027	9,51	0,60	0,20	0,40	M+nH
17 $\alpha$ -estradiol-d2	C <sub>18</sub> D <sub>2</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	274,1902	9,66	0,60	0,20	0,40	M+nH
17 $\beta$ -Estradiol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272,1776	9,53	0,60	0,20	0,40	M+nH
Carbamazépine-d10	C <sub>15</sub> D <sub>10</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	246,1577	7,56	0,60	0,20	0,40	M+nH
Dicyclanil	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub>	190,0967	3,89	0,60	0,20	0,40	M+nH
Estriol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	288,1725	6,81	0,60	0,20	0,40	M+nH

TargetScreener	Formule	Masse (g/mol)	RT exp. (min)	RT tol. (min)	RT Narrow (min)	RT Wide (min)	Principal ion
Estrone	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	270,1620	9,59	0,60	0,20	0,40	M+nH
Ibuprofène-d3	C <sub>18</sub> D <sub>3</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	269,1495	10,68	0,60	0,20	0,40	M+nH
Imidaclopride-d4	C <sub>9</sub> D <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	259,0774	4,79	0,60	0,20	0,40	M+nH
Isopropyl aniline (IPA)	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	135,1048		0,60	0,20	0,40	M+nH
Simazine-d10	C <sub>7</sub> D <sub>10</sub> H <sub>2</sub> ClN <sub>5</sub>	211,1409	7,14	0,60	0,20	0,40	M+nH
Sulfaméthoxazole-d4	C <sub>10</sub> D <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	257,0772	4,63	0,60	0,20	0,40	M+nH
Testostérone	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	288,2089	9,86	0,60	0,20	0,40	M+nH
Testostérone-d3	C <sub>19</sub> D <sub>3</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub>	291,2278	9,86	0,60	0,20	0,40	M+nH
Thiaclopride-d4	C <sub>10</sub> D <sub>4</sub> H <sub>5</sub> ClN <sub>4</sub> S	256,0487	5,66	0,60	0,20	0,40	M+nH
Thiaméthoxame-d3	C <sub>8</sub> D <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	294,0381	4,30	0,60	0,20	0,40	M+nH
Triméthoprim-d9	C <sub>14</sub> D <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	299,1944	3,98	0,60	0,20	0,40	M+nH

Mass : masse exacte – RT exp. : temps de rétention attendu – RT tol. : écart toléré pour le temps de rétention – RT Narrow/Wide : écart bas/haut sur le temps de rétention

Pour l'isopropylaniline (IPA), l'analyse d'une solution étalon individuelle en LC-QTOF-MS fournit un chromatogramme avec 3 pics chromatographiques apparaissant à différents temps de rétention (7,1 / 7,7 / 8,2 min) sans que l'on puisse définir le pic correspondant à l'IPA. En effet, l'amplitude des 3 pics chromatographiques évolue de manière proportionnelle à la concentration de la solution étalon individuelle d'IPA injectée en LC-QTOF-MS. L'amplitude du pic à 7,1 min est supérieure à celle du pic à 8,2 min et nettement supérieure à celle du pic à 7,7 min. La plupart des composés organiques de l'étude sont présents dans les bases de données Bruker. Les 3 bases de données fournies avec l'outil de criblage Bruker Impact II ont été créées à partir de données instrumentales issues de 3 laboratoires référents partenaires de Bruker. Pour chaque composé organique, les bases de données comportent l'identité de l'analyte, sa formule brute, sa masse exacte, son temps de rétention attendu (RT exp.), la tolérance pour le temps de rétention (RT tol.), l'écart bas (RT Narrow) et haut (RT Wide) sur le temps de rétention, et la nature de l'ion principal à détecter.

Les composés organiques répondant également au mode négatif sont présents dans les bases de données de Bruker et sont présentés dans les tableaux 40 et 41.



**Tableau 40 : Base de données PestScreener (mode négatif)**

PesticideScreener	Formule	Masse (g/mol)	RT exp. (min)	RT tol. (min)	RT Narrow (min)	RT Wide (min)	Principal ion
Boscalide	$C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$	342,0327	9,35	0,50	0,25	0,40	M-nH
Imidaclopride	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	255,0523	4,75	0,50	0,25	0,40	M-nH
Diuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	232,0170	8,51	0,50	0,25	0,40	M-nH
Linuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	248,0119	9,25	0,50	0,25	0,40	M-nH
Méthabenzthiazuron	$C_8H_7N_2S^{1-}$	163,0335	8,23	0,50	0,25	0,40	I
Monuron	$C_9H_{11}ClN_2O$	198,0560	6,86	0,50	0,25	0,40	M-nH
Néburon	$C_{12}H_{16}Cl_2N_2O$	274,0640	10,63	0,50	0,25	0,40	M-nH

Mass : masse exacte – RT exp. : temps de rétention attendu – RT tol. : écart toléré pour le temps de rétention – RT Narrow/Wide : écart bas/haut sur le temps de rétention

**Tableau 41 : Base de données VetDrugScreener (mode négatif)**

VetDrugScreener	Formule	Mass (g/mol)	RT exp. (min)	RT tol. (min)	RT Narrow (min)	RT Wide (min)	Principal ion
Florfénicol	$C_{12}H_{14}Cl_2FNO_4S$	357,0005	4,64	0,50	0,25	0,40	M-nH
Monensine	$C_{36}H_{62}O_{11}$	670,4292	13,52	0,50	0,25	0,40	M-nH
Sulfamérazine	$C_{11}H_{12}N_4O_2S$	264,0681	3,54	0,50	0,25	0,40	M-nH
Sulfathiazole	$C_9H_9N_3O_2S_2$	255,0136	3,42	0,50	0,25	0,40	M-nH

Mass : masse exacte – RT exp. : temps de rétention attendu – RT tol. : écart toléré pour le temps de rétention – RT Narrow/Wide : écart bas/haut sur le temps de rétention

## 1.4. Etude de l'étalonnage

### 1.4.1. Etalonnage externe en mode positif

Pour chaque composé organique, une courbe d'étalonnage externe a été tracée en fonction de la réponse du détecteur avec la définition des points de gamme bas et haut de la gamme de concentration. Les performances de l'étalonnage externe dont les coefficients de détermination de la droite, les limites de quantification, les gammes de concentration, les temps de rétention, les masses exactes sont présentés pour les modes d'ionisation positif et négatif dans les tableaux ci-dessous.

#### 1.4.1.1. Les produits phytopharmaceutiques

Les tableaux 42, 43 et 44 présentent les performances obtenues pour l'étalonnage externe en mode positif des triazines, phénylurées et produits phytopharmaceutiques émergents, respectivement.

Tableau 42 : Etalonnage externe des triazines (mode positif)

Triazines Ionisation positive	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det.	Gamme étalon externe (µg/L)	
Amétryne	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S	228,1277	9,23	0,99968	0,025	500
Atraton	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O	212,1506	7,80	0,99925	0,050	500
Atrazine	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	216,1010	8,25	0,99923	0,050	500
Atrazine-déséthyl	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub>	188,0697	5,74	0,99427	0,100	500
Atrazine-déisopropyl	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub>	174,0541	4,74	0,99824	0,050	500
Cyanazine	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub>	241,0963	6,59	0,99913	0,100	500
Desmétryne	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> S	172,0651	8,21	0,99762	0,100	500
Méthoprotryne	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> OS	272,1540	9,13	0,99964	0,025	500
Prométryne	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	242,1434	10,13	0,99956	0,010	500
Propazine	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	188,0697	9,25	0,99987	0,050	500
Prométon	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O	184,1193	8,88	0,99906	0,100	500
Simazine	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	202,0854	7,10	0,99979	0,025	500
Terbutylazine	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	230,1167	9,45	0,99967	0,025	500

Tableau 43 : Etalonnage externe des phénylurées (mode positif)

Phénylurées Ionisation positive	Formule	M (g/mol)	RT [min]	Coef. Det.	Gamme étalon externe (µg/L)	
DCEMU	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	219,0087	8,51	0,99982	0,175	500
DCPU	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	204,9930	8,01	0,99729	0,100	500
Diuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	233,0243	8,65	0,99957	0,025	500
Fénuron	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	165,1022	5,13	0,99829	0,100	500
IPPMU	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	193,1335	8,22	0,99809	0,010	500
IPPU	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	179,1179	7,77	0,99924	0,050	500
Isopropylaniline (IPA)	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	135,1048				
Isoproturon	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	207,1492	8,39	0,99976	0,025	500
Linuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	249,0192	9,40	0,99954	0,010	500
Méthabenzthiazuron	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	222,0696	8,36	0,99968	0,010	500
Monolinuron	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	215,0580	7,83	0,99976	0,050	500
Monuron	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O	199,0633	6,97	0,99943	0,050	500
Néburon	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	275,0712	10,79	0,99979	0,100	500

Tableau 44 : Etalonnage externe des PPP émergents (mode positif)

PPP émergents Ionisation positive	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det.	Gamme étalon externe (µg/L)	
Acétochlore	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClNO <sup>1+</sup>	224,0837	10,41	0,99984	0,100	500
Aclonifen	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	265,0374	10,97	0,99488	0,175	500
Boscalide	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	343,0399	9,48	0,99902	0,050	500
Clomazone	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub>	240,0786	8,98	0,99968	0,050	500
Epoxiconazole	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O	330,0804	10,37	0,99863	0,050	500
Fenpropidine	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N	273,2457	8,40	0,99266	0,050	500

PPP émergents Ionisation positive	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det.	Gamme étalon externe (µg/L)	
Imidaclopride	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	256,0596	4,80	0,99964	0,050	500
Métazachlore	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClNO <sup>1+</sup>	210,0680	8,20	0,99980	0,025	500
s-Métolachlore	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	284,1412	10,44	0,99974	0,100	500
Thiaclopride	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	253,0309	5,63	0,99985	0,025	500
Thiaméthoxame	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	292,0266	4,25	0,99629	0,050	500

### Conclusion :

L'isopropylaniline (IPA), métabolite de l'isoproturon, fournit 3 pics chromatographiques sans que l'on puisse déterminer le bon pic et ainsi exploiter des données. Les autres produits phytopharmaceutiques ont pu être détectés en ionisation positive. Les courbes d'étalonnage externe sont constituées d'au moins 15 points de gamme de 0,175 à 500 µg/L (exemple : DCPMU) et de 19 points de gamme au plus de 0,010 à 500 µg/L (exemple : prométryne) pour le mode d'ionisation positive. Les coefficients de détermination sont très satisfaisants pour le mode positif allant de 0,99362 à 0,99987.

#### 1.4.1.2. Les produits pharmaceutiques

Le tableau 45 présente les performances obtenues pour l'étalonnage externe en mode positif des produits pharmaceutiques.

*Tableau 45 : Etalonnage externe des produits pharmaceutiques (mode positif)*

Analyte	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det. externe	Gamme étalon externe (µg/L)	
Ampicilline	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	350,1169	4,16			
Carbamazépine	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	237,1022	7,54	0,99991	1,250	500
Chlortétracycline	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	479,1216	4,59			
Ciprofloxacine	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	332,1405	4,40	0,99240	12,5	500
Danofloxacine	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	358,1561	4,45	0,99410	12,5	500
Diclofénac	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	296,0240	10,58	0,99980	0,25	500
Dicyclanil	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub>	191,1040	3,83	0,99880	12,5	500
Enrofloxacine	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	360,1718	4,54	0,99932	6,25	500
Florfénicol	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sup>1+</sup>	375,0343	4,73	0,99956	0,175	500
Fluoxétine	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO	310,1413	8,31	0,99826	0,100	500
Gemfibrozil	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	251,1642	11,98	0,99956	12,5	500
Ibuprofène	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	206,1307	11,25			
Monensine	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> NO <sub>11</sub> <sup>1+</sup>	688,4630	13,93	0,99994	0,050	500
Norfloxacine	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	375,0343	4,32	0,99533	12,5	500
Ofloxacine	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	362,1511	4,21	0,99703	6,25	500
Orbifloxacine	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	396,1530	4,48	0,99908	0,500	500
Oxytétracycline	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	461,1555	4,76	0,99782	50	500
Phénacétine	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	179,0946	6,05	0,99844	0,875	500

Analyte	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det. externe	Gamme étalon externe (µg/L)	
Sulfabenzamide	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	277,0641	4,94	0,99951	0,050	500
Sulfadiazine	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	251,0597	3,43	0,99919	0,250	500
Sulfadiméthoxine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	311,0809	5,59	0,99919	0,175	500
Sulfamérazine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	265,0754	3,94	0,99935	0,250	500
Sulfaméthazine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	279,0910	4,27	0,99955	0,500	500
Sulfaméthoxazole	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	254,0594	4,59	0,99976	0,050	500
Sulfanilamide	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	173,0379	2,29	0,99243	2,5	500
Sulfathiazole	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	255,0136	3,58	0,99985	2,5	500
Tétracycline	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	445,1605	4,64	0,99086	50	500
Triméthoprime	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	291,1452	3,95	0,99948	0,025	500

### Conclusion :

Exceptés l'ampicilline, la chlortétracycline et l'ibuprofène, les produits pharmaceutiques ont pu être détectés en ionisation positive. Les courbes d'étalonnage externe sont constituées d'au moins 6 points de gamme de 50 à 500 µg/L (exemple : oxytétracycline) et de 18 points de gamme au plus de 0,025 à 500 µg/L (exemple : triméthoprime) pour le mode d'ionisation positive. Les coefficients de détermination sont très satisfaisants pour le mode positif allant de 0,99086 à 0,99994.

#### 1.4.1.3. Les hormones

Le tableau 46 présente les performances obtenues pour l'étalonnage externe en mode positif des hormones.

*Tableau 46 : Etalonnage externe des hormones (mode positif)*

Hormones (ionisation positive)	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det. externe	Gamme étalon externe (µg/L)	
17α-estradiol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272,1776	9,66	0,97480	6,25	500
17α-éthynylestradiol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	297,1849	9,45	0,90123	50	500
17β-estradiol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	273,1849	9,49	0,94385	50	500
Estriol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	289,1798	6,76	0,99928	25	500
Estrone	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	271,1693	9,53	0,99182	25	500
Progestérone	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	315,2319	11,23	0,99979	0,025	500
Testostérone	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	289,2162	9,80	0,99305	0,050	500

Conclusion : Les courbes d'étalonnage externe sont constituées d'au moins 6 points de gamme de 50 à 500 µg/L (exemple : 17α-éthynylestradiol) et de 18 points de gamme au plus de 0,025 à 500 µg/L (exemple : progestérone) pour le mode d'ionisation positive. Les coefficients de détermination sont très satisfaisants pour l'estrone, l'estriol, la progestérone et la testostérone

en mode positif allant de 0,99182 à 0,99979, et moins bons mais au-dessus de 0,90 pour le 17 $\alpha$ -éthinyloestradiol et le 17 $\beta$ -estradiol.

#### 1.4.2. Etalonnage externe en mode négatif

Le tableau 47 présente les performances obtenues pour l'étalonnage externe en mode négatif des CTO.

Tableau 47 : Etalonnage externe des CTO (mode négatif)

Analyte	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det. externe	Gamme étalon externe ( $\mu\text{g/L}$ )	
Boscalide	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	341,0254	9,50	0,99630	2,5	500
Imidaclopride	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	254,0450	4,76	0,99128	0,875	500
Diuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	231,0097	8,62	0,99670	0,175	500
Linuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	247,0047	9,39	0,98603	50	500
Méthabenzthiazuron	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	163,0335	8,38	0,98493	25	500
Monuron	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O	197,0487	6,95	0,98805	1,25	500
Néburon	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	273,0567	10,79	0,99761	0,100	500
Florfénicol	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sup>1+</sup>	355,9932	4,71	0,99003	0,250	500
Monensine	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> NO <sub>11</sub> <sup>1+</sup>	669,4219	13,94	0,99878	0,875	500
Sulfamérazine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	263,0608	3,89	0,99697	25	500
Sulfathiazole	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	256,0063	3,59	0,98466	12,5	500

Conclusion : En ionisation négative, seuls 7 produits phytopharmaceutiques et 4 produits pharmaceutiques ont été détectés. Les courbes d'étalonnage externe sont constituées d'au moins 6 points de gamme de 50 à 500  $\mu\text{g/L}$  (exemple : linuron) et de 16 points de gamme au plus de 0,100 à 500  $\mu\text{g/L}$  (exemple : néburon) pour le mode d'ionisation négative. Les coefficients de détermination sont très satisfaisants pour le mode négatif allant de 0,98493 à 0,99761.

Pour les composés organiques détectés aussi bien en mode positif qu'en mode négatif, les gammes d'étalonnage sont pour la plupart plus étendues en mode positif. Les coefficients de détermination des droites d'étalonnage sont tous meilleurs en mode positif.

Etant donné que les composés détectés en mode négatif le sont également en mode positif, l'exploitation des résultats de l'extraction de type PLE a été réalisée et présentée ci-après uniquement avec le mode d'ionisation positive pour tous les composés organiques.

#### 1.4.3. Etalonnage interne en mode positif

Pour chaque composé organique, un étalon interne a été défini dans le logiciel de traitement des données Tasq afin de tracer les courbes d'étalonnage interne en fonction de la

réponse du détecteur avec la définition des points de gamme bas et haut de la gamme de concentration. Les composés organiques étudiés sont associés, si possible, à un étalon interne de la même famille chimique. Les étalons internes ont été sélectionnés au regard de leur réponse en LC-QTOF-MS. Le tableau 48 présente les associations réalisées.

*Tableau 48 : Association étalons natifs et étalons internes marqués*

<b>Simazine-d10</b>	<b>Isoproturon-d6</b>	<b>Imidaclopride-d4</b>	<b>Sulfaméthoxazole-d4</b>		
Amétryne	DCPU	Acétochlore	Ampicilline	Ofloxacin	
Atraton	DCPMU	Aclonifen	Chlortétracycline	Orbifloxacin	
Atrazine	Diuron	Boscalide	Ciprofloxacine	Oxytétracycline	
DEA	Fénuron	Clomazone	Danofloxacine	Phénacétine	
DIA	Isopropylaniline	Epoxiconazole	Diclofénac	Sulfabenzamide	
Cyanazine	IPPMU	Fenpropidine	Dicyclanil	Sulfadiazine	
Desmétryne	IPPU	Imidaclopride	Enrofloxacine	Sulfadiméthoxine	
Méthoprotryne	Isoproturon	Métazachlore	Florfénicol	Sulfamérazine	
Prométryne	Linuron	s-métolachlore	Fluoxétine	Sulfaméthazine	
Propazine	Méthabenzthiazuron		Gemfibrozil	Sulfaméthoxazole	
Prométon	Monolinuron		Ibuprofène	Sulfanilamide	
Simazine	Monuron		Monensine	Sulfathiazole	
Terbutylazine	Néburon		Norfloxacine	Tétracycline	
<b>Testostérone-d3</b>					
17 $\alpha$ -estradiol	17 $\alpha$ -éthinyloestradiol	Estriol	Estrone	Progestérone	Testostérone
<b>Thiaclopride-d4</b>	<b>Thiaméthoxame-d3</b>	<b>Carbamazépine-d10</b>	<b>Triméthoprime-d9</b>		
Thiaclopride	Thiaméthoxame	Carbamazépine	Triméthoprime		

Les performances de l'étalonnage interne dont les coefficients de détermination de la droite, les limites basses (limites de quantification de l'appareillage) et hautes de la gamme de concentration, les temps de rétention et les masses exactes sont présentées pour les modes d'ionisation positif et négatif dans les tableaux ci-après.

#### 1.4.3.1. Les produits phytopharmaceutiques

Les tableaux 49, 50 et 51 présentent les performances obtenues pour l'étalonnage interne en mode positif des triazines, phénylurées et produits phytopharmaceutiques émergents.

*Tableau 49 : Etalonnage interne des triazines (mode positif)*

Triazines	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det. interne	Gamme étalon interne ( $\mu\text{g/L}$ )	
Amétryne	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S	228,1277	9,23	0.99853	0.050	500
Atraton	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O	212,1506	7,80	0.99857	0.175	500
Atrazine	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	216,1010	8,25	0.99837	0.050	500
Atrazine-déséthyl	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub>	188,0697	5,74	0.99830	0.250	500
Atrazine-déisopropyl	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub>	174,0541	4,74	0.99833	0,100	500
Cyanazine	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub>	241,0963	6,59	0.99114	0.175	500
Desmétryne	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> S	172,0651	8,21	0.99880	0.100	500
Méthoprotryne	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> OS	272,1540	9,13	0.99843	0.100	500

Triazines	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det. interne	Gamme étalon interne (µg/L)	
Prométon	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O	184,1193	8,88	0.99861	0.250	500
Prométryne	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	242,1434	10,13	0.99852	0.050	500
Propazine	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	188,0697	9,25	0.99884	0.100	500
Simazine	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	202,0854	7,10	0.99890	0.050	500
Terbutylazine	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	230,1167	9,45	0.99831	0.100	500

*Tableau 50 : Etalonnage interne des phénylurées (mode positif)*

Phénylurées	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det. interne	Gamme étalon interne (µg/L)	
DCPMU	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	219,0087	8,51	0.99844	0.100	500
DCPU	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	204,9930	8,01	0.99826	0.175	500
Diuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	233,0243	8,65	0.99824	0.100	500
Fénuron	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	165,1022	5,13	0.99840	0.250	500
IPPMU	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	193,1335	8,22	0.99879	0.025	500
IPPU	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	179,1179	7,77	0.99923	0.050	500
Isopropylaniline (IPA)	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	135,1048				
Isoproturon	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	207,1492	8,39	0.99840	0.175	500
Linuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	249,0192	9,40	0.99850	0.250	500
Méthabenzthiazuron	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	222,0696	8,36	0.99869	0.175	500
Monolinuron	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	215,0580	7,83	0.99867	0.250	500
Monuron	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O	199,0633	6,97	0.99799	0.250	500
Néburon	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	275,0712	10,79	0.99865	0.050	500

*Tableau 51 : Etalonnage interne des PPP émergents (mode positif)*

PPP émergents	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det. interne	Gamme étalon interne (µg/L)	
Acétochlore	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClNO <sup>1+</sup>	224,0837	10,41	0.99826	0.100	500
Aclonifen	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	265,0374	10,97	0.99854	0.875	500
Boscalide	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	343,0399	9,48	0.99830	0.100	500
Clomazone	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub>	240,0786	8,98	0.99810	0.100	500
Epoxiconazole	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O	330,0804	10,37	0.99850	0.050	500
Fenpropidine	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N	274,2529	8,45	0.99794	0.175	500
Imidaclopride	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	256,0596	4,80	0.99926	0.175	500
Métazachlore	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClNO <sup>1+</sup>	210,0680	8,20	0.99864	0.500	500
s-Métolachlore	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	284,1412	10,44	0.99883	0.175	500
Thiaclopride	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	253,0309	5,63	0.99847	0.175	500
Thiaméthoxame	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	292,0266	4,25	0.99934	0.500	500

Conclusion : Les courbes d'étalonnage interne sont constituées d'au moins 12 points de gamme de 0,875 à 500 µg/L (exemple : aclonifen) et de 18 points de gamme au plus de 0,025 à 500



µg/L (exemple : IPPMU) pour le mode d'ionisation positive. Les coefficients de détermination sont très satisfaisants pour le mode positif allant de 0,99114 à 0,99934.

### 1.4.3.2. Les produits pharmaceutiques

Le tableau 52 présente les performances obtenues pour l'étalonnage interne en mode positif des produits pharmaceutiques.

Tableau 52 : Etalonnage interne des produits pharmaceutiques (mode positif)

Produits pharmaceutiques	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det. interne	Gamme étalon interne (µg/L)	
Ampicilline	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	350,1169	4,16			
Carbamazépine	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	237,1022	7,54	0,99903	0,500	500
Chlortétracycline	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	479,1216	4,59			
Ciprofloxacine	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	332,1405	4,40	0,97830	25	500
Danofloxacine	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	358,1561	4,45	0,95888	25	500
Diclofénac	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	296,0240	10,58	0,99698	6,25	500
Dicyclanil	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub>	191,1040	3,83	0,99892	6,25	500
Enrofloxacine	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	360,1718	4,54	0,99045	12,5	500
Florfénicol	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sup>1+</sup>	375,0343	4,73	0,99982	6,25	500
Fluoxétine	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO	310,1413	8,31	0,99833	0,500	500
Gemfibrozil	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	251,1642	11,98	0,99725	12,5	500
Ibuprofène	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	206,1307	11,25			
Monensine	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> NO <sub>11</sub> <sup>1+</sup>	688,4630	13,93	0,99791	0,250	500
Norfloxacine	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	375,0343	4,32	0,98840	25	500
Ofloxacine	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	362,1511	4,21	0,98786	12,5	500
Orbifloxacine	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	396,1530	4,48	0,99332	12,5	500
Oxytétracycline	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	461,1555	4,76	0,98425	50	500
Phénacétine	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	180,1019	6,07	0,99817	6,25	500
Sulfabenzamide	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	277,0641	4,94	0,99814	1,25	500
Sulfadiazine	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	251,0597	3,43	0,99831	12,5	500
Sulfadiméthoxine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	311,0809	5,59	0,99774	6,25	500
Sulfaméthazine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	279,0910	4,27	0,99872	6,25	500
Sulfaméthoxazole	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	254,0594	4,59	0,99856	2,5	500
Sulfamérazine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	265,0754	3,94	0,99522	6,25	500
Sulfanilamide	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	173,0379	2,29	0,98850	25	500
Sulfathiazole	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	255,0136	3,58	0,99888	12,5	500
Tétracycline	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	445,1605	4,64	0,99524	50	500
Triméthoprime	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	291,1452	3,95	0,99812	0,100	500

Conclusion : L'ampicilline et l'ibuprofène n'ont pu être détectés. Les courbes d'étalonnage interne sont constituées d'au moins 6 points de gamme de 50 à 500 µg/L (exemple : oxytétracycline) et de 16 points de gamme au plus de 0,100 à 500 µg/L (exemple : triméthoprime) pour le mode d'ionisation positive. Les coefficients de détermination sont pour la plupart des produits pharmaceutiques très satisfaisants allant de 0,99045 à 0,99982 en mode



d'ionisation positive. Quelques coefficients de détermination, inférieurs à 0,99 mais supérieurs à 0,95, sont satisfaisants : ciprofloxacine, danofloxacine, norfloxacine, ofloxacine, oxytétracycline et sulfanilamide.

### 1.4.3.3. Les hormones

Le tableau 53 présente les performances obtenues pour l'étalonnage interne en mode positif des hormones.

*Tableau 53 : Etalonnage interne des hormones (mode positif)*

Hormones	Formule	M (g/mol)	RT (min)	Coef. Det. interne	Gamme étalon interne (µg/L)	
17α-estradiol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272,1776	9,66	0,99624	2,5	500
17α-éthynylestradiol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	297,1849	9,45	0,93221	100	500
17β-estradiol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	273,1849	9,49	0,96614	50	500
Estriol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	289,1798	6,76	0,99669	0,250	50
Estrone	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	271,1693	9,53	0,99810	0,175	50
Progestérone	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	315,2319	11,23	0,99891	0,025	50
Testostérone	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	289,2162	9,80	0,99851	0,050	50

#### Conclusion :

Les courbes d'étalonnage interne sont constituées d'au moins 5 points de gamme de 50 à 500 µg/L (exemple : 17α-éthynylestradiol) et de 13 points de gamme au plus de 0,025 à 500 µg/L (exemple : progestérone) pour le mode d'ionisation positive. Les coefficients de détermination sont très satisfaisants en mode positif pour 5 hormones allant de 0,99614 à 0,99891, et moins bons mais au-dessus de 0,90 pour le 17α-éthynylestradiol et le 17β-estradiol.

### 1.5. Comparaison étalonnage externe et interne

La limite supérieure de 500 µg/L est la même pour tous les composés organiques détectés. Aussi, il s'agit de comparer les coefficients de détermination et les limites inférieures (ou limites de quantification de l'appareillage) des courbes d'étalonnages externe et interne. Les tableaux 54, 55, 56, 57 et 58 présentent respectivement la comparaison obtenue en mode positif pour les triazines, phénylurées, produits phytopharmaceutiques émergents, produits pharmaceutiques et hormones, respectivement.

*Tableau 54 : Etalonnage externe et interne des triazines (mode positif)*

Triazines Ionisation positive	Coefficient de détermination		LOQ appareillage (µg/L)	
	Externe	Interne	Externe	Interne
Amétryne	0,99968	0,99853	0,025	0,050
Atraton	0,99925	0,99857	0,050	0,175
Atrazine	0,99923	0,99837	0,050	0,050
Atrazine-déséthyl	0,99427	0,99830	0,100	0,250
Atrazine-déiisopropyl	0,99824	0,99833	0,050	0,100
Cyanazine	0,99913	0,99114	0,100	0,175
Desmétryne	0,99762	0,99880	0,100	0,100
Méthoprottryne	0,99964	0,99843	0,025	0,100
Prométryne	0,99956	0,99861	0,010	0,250
Propazine	0,99987	0,99852	0,050	0,050
Prométon	0,99906	0,99884	0,100	0,100
Simazine	0,99979	0,99890	0,025	0,050
Terbutylazine	0,99967	0,99831	0,025	0,100

*Tableau 55 : Etalonnage externe et interne des phénylurées (mode positif)*

Phénylurées Ionisation positive	Coefficient de détermination		LOQ appareillage (µg/L)	
	Externe	Interne	Externe	Interne
DCPMU	0,99982	0,99844	0,175	0,100
DCPU	0,99729	0,99826	0,100	0,175
Diuron	0,99957	0,99824	0,025	0,100
Fénuron	0,99829	0,99840	0,100	0,250
IPPMU	0,99809	0,99879	0,010	0,025
IPPU	0,99924	0,99923	0,050	0,050
Isopropylaniline (IPA)				
Isoproturon	0,99976	0,99840	0,025	0,175
Linuron	0,99954	0,99850	0,010	0,250
Méthabenzthiazuron	0,99968	0,99869	0,010	0,175
Monolinuron	0,99976	0,99867	0,050	0,250
Monuron	0,99943	0,99799	0,050	0,250
Néburon	0,99979	0,99865	0,100	0,050

*Tableau 56 : Etalonnage externe et interne des PPP émergents (mode positif)*

PPP émergents Ionisation positive	Coefficient de détermination		LOQ appareillage (µg/L)	
	Externe	Interne	Externe	Interne
Acétochlore	0,99984	0,99826	0,100	0,100
Aclonifen	0,99488	0,99854	0,175	0,875
Boscalide	0,99902	0,99830	0,050	0,100
Clomazone	0,99968	0,99810	0,050	0,100
Epoxiconazole	0,99863	0,99850	0,050	0,050
Fenpropidine	0,99266	0,99794	0,050	0,175
Imidaclopride	0,99964	0,99926	0,050	0,175
Métazachlore	0,99980	0,99864	0,025	0,500
s-Métolachlore	0,99974	0,99883	0,100	0,175
Thiaclopride	0,99985	0,99847	0,025	0,175
Thiaméthoxame	0,99629	0,99934	0,050	0,500

Tableau 57 : Etalonnage externe et interne des produits pharmaceutiques (mode positif)

Produits pharmaceutiques Ionisation positive	Coefficient de détermination		LOQ appareillage (µg/L)	
	Externe	Interne	Externe	Interne
Ampicilline				
Carbamazépine	0,99991	0,99903	1,250	0,500
Chlortétracycline				
Ciprofloxacine	0,99240	0,97830	12,5	25
Danofloxacine	0,99410	0,95888	12,5	25
Diclofénac	0,99980	0,99698	0,25	6,25
Dicyclanil	0,99880	0,99892	12,5	6,25
Enrofloxacine	0,99932	0,99045	6,25	12,5
Florfénicol	0,99956	0,99982	0,175	6,25
Fluoxétine	0,99826	0,99833	0,100	0,500
Gemfibrozil	0,99956	0,99725	12,5	12,5
Ibuprofène				
Monensine	0,99994	0,99791	0,050	0,250
Norfloxacine	0,99533	0,98840	12,5	25
Ofloxacine	0,99703	0,98786	6,25	12,5
Orbifloxacine	0,99908	0,99332	0,500	12,5
Oxytétracycline	0,99782	0,98425	50	50
Phénacétine	0,99844	0,99817	0,875	6,25
Sulfabenzamide	0,99951	0,99814	0,050	1,25
Sulfadiazine	0,99919	0,99831	0,250	12,5
Sulfadiméthoxine	0,99919	0,99774	0,175	6,25
Sulfamérazine	0,99935	0,99872	0,250	6,25
Sulfaméthazine	0,99955	0,99856	0,500	2,5
Sulfaméthoxazole	0,99976	0,99522	0,050	6,25
Sulfanilamide	0,99243	0,98850	2,5	25
Sulfathiazole	0,99985	0,99888	2,5	12,5
Tétracycline	0,99086	0,99524	50	50
Triméthoprim	0,99948	0,99812	0,025	0,100

Tableau 58 : Etalonnage externe et interne des hormones (mode positif)

Hormones Ionisation positive	Coefficient de détermination		LOQ appareillage (µg/L)	
	Externe	Interne	Externe	Interne
17 $\alpha$ -estradiol	0,97480	0,99624	6,25	2,5
17 $\alpha$ -éthinyloestradiol	0,90123	0,93221	50	100
17 $\beta$ -estradiol	0,94385	0,96614	50	50
Estriol	0,99928	0,99669	25	0,250
Estrone	0,99182	0,99810	25	0,175
Progestérone	0,99979	0,99891	0,025	0,025
Testostérone	0,99305	0,99851	0,050	0,050

La LOQ de l'appareillage de chaque composé organique correspond au point de gamme le moins concentré servant à la construction de la courbe d'étalonnage et dont l'écart avec la courbe tracée est inférieur à 60%.

#### Conclusion :

Les coefficients de détermination des étalonnages externes et internes sont très proches pour la plupart des composés organiques. En effet, les coefficients de détermination sont supérieurs à 0,99 en étalonnage externe et interne pour tous les produits phytopharmaceutiques, la plupart des produits pharmaceutiques et des hormones. Toutefois, les coefficients de détermination sont majoritairement supérieurs en étalonnage externe. Seuls 6 produits pharmaceutiques et 3 hormones ont des coefficients de détermination inférieurs à 0,99 mais toutefois supérieurs à 0,90. Aussi, les étalons internes présents à une teneur de 40 µg/L dans chaque solution de la gamme d'étalonnage interne sont bien adaptés aux composés organiques.

Les limites inférieures de la gamme de réponse ou limites de quantification de l'appareillage des deux types d'étalonnage sont majoritairement plus basses en étalonnage externe. Pour l'ensemble des composés organiques étudiés, les différences de limites de quantification entre les étalonnages externes et internes peuvent s'expliquer par l'utilisation d'étalons internes à teneur fixe dans chaque point de gamme (40 µg/L), alors que les composés organiques natifs ne répondent pas avec la même amplitude pour une même concentration.

#### Conclusion générale :

Quelques composés organiques et étalons internes n'ont pas été détectés ou identifiés dans les conditions chromatographiques exigées pour l'utilisation optimale de la base de données TargetScreener. C'est le cas en mode positif des composés 17 $\alpha$ -estradiol-d<sub>2</sub>, 17 $\alpha$ -éthinyloestradiol-d<sub>4</sub>, ampicilline, chlortétracycline, ibuprofène, et isopropylaniline (IPA). Les étalonnages en externe et interne sont très satisfaisants pour la plupart des composés organiques. Les performances de détection, de sensibilité, de la fonction de réponse et d'identification non ciblée par criblage sont très satisfaisantes. Le mode positif a été privilégié pour tous les composés détectés car plus sensible.

## 2. Etude de rendement des PPP dans les sols agricoles

### 2.1. Les sols agricoles

#### 2.1.1. Origine et nature des sols

Les cinq sols agricoles des départements du Nord et du Pas-de-Calais de texture et de paramètres agro-pédologiques différents ont été utilisés pour le développement et la validation de la méthode d'analyse.

#### 2.1.2. Caractéristiques des sols

La caractérisation des sols agricoles a été réalisée à partir de l'analyse des sols séchés et tamisés à 2 mm ou broyés à 250 µm pour des prises d'essai inférieures à 1,5 g. Les résultats de cette caractérisation sont donnés dans le tableau 59.

Tableau 59 : Caractéristiques des sols agricoles de l'étude

Sols agricoles			Argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	Carbone organique	Azote total	CaCO <sub>3</sub> total	pH eau
Origine	Nature	Réf.	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	
Liévin	Limon loessique	Sol A	205	255	457	74	9	22,31	1,53	1	6,6
Airon-Saint-Vaast	Dépôts sablonneux redistribués sur glacis	Sol B	111	109	200	341	239	11,71	1,17	16	8
Dompierre-sur-Helpe	Alluvions limoneuses	Sol C	380	321	268	22	9	37,9	4,03	< 1	5,5
Steenwerck	Alluvions de la plaine de la Lys	Sol D	312	260	293	102	33	12,49	1,36	< 1	7,5
Marcq-en-Ostrevent	Loess	Sol E	194	236	446	112	12	12,4	1,22	3	7,9

Les caractéristiques de ces sols sont représentatives de la plupart des sols agricoles français avec des sols acides à basiques, sablonneux à argilo-limoneux, et des teneurs en carbone organique variables. Ces sols sont utilisés comme sols de référence par le laboratoire Inrae d'Arras depuis de nombreuses années pour le développement et la validation des méthodes d'analyse de polluants organiques. Après évaluation des dossiers de validation, ces méthodes ont fait l'objet de décision d'accréditation par le Cofrac.

## 2.2. Optimisation de l'extraction PLE

### 2.2.1. Protocole analytique des sols

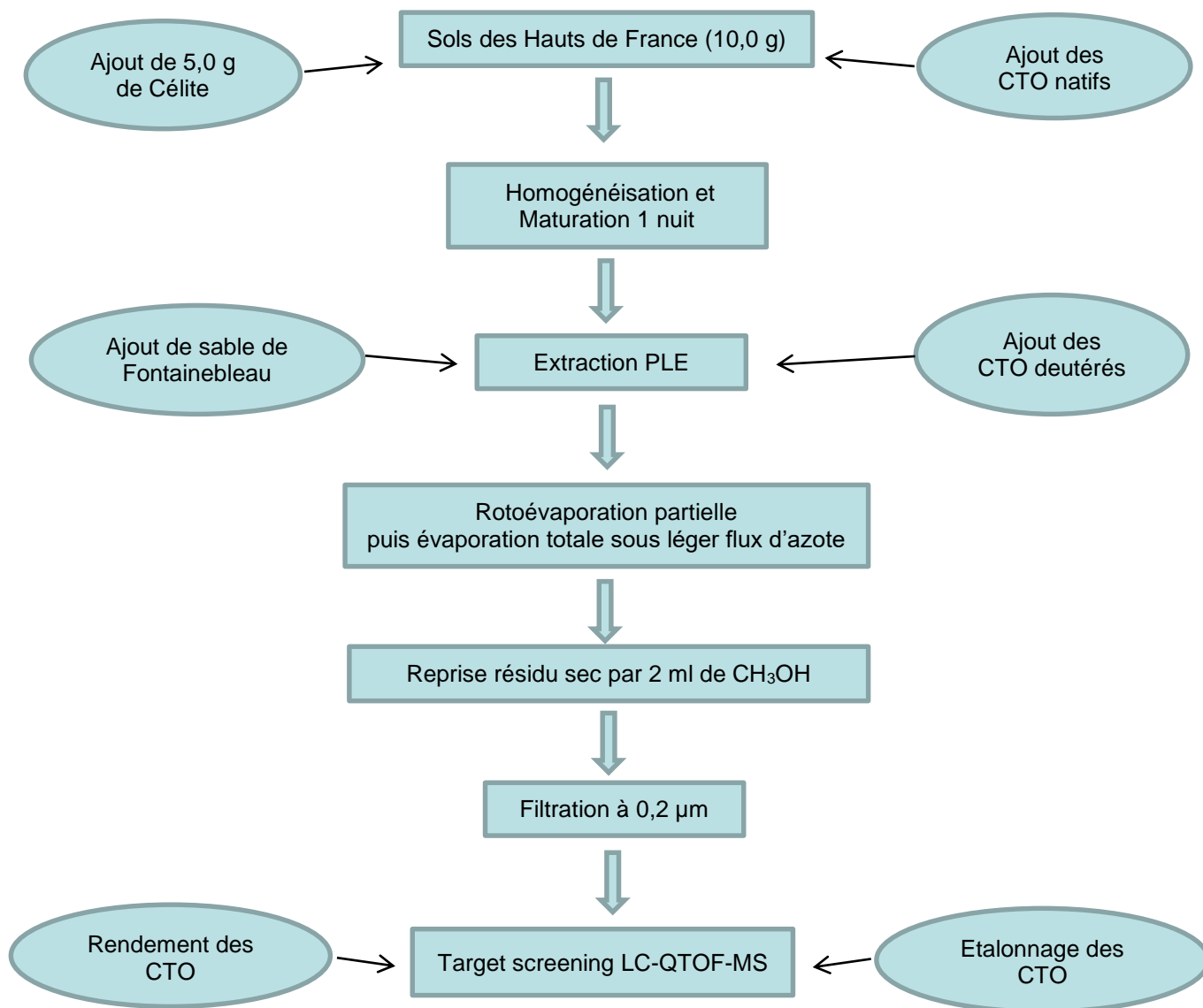


Figure 41 : Schéma du protocole d'analyse des sols

### 2.2.2. Dopage des sols

La solution d'étalons natifs à 2000 µg/L a été utilisée pour l'ajout des produits phytopharmaceutiques dans les 5 sols agricoles sélectionnés et le sable de Fontainebleau, secs et tamisés à 2mm, pour l'étude de l'extraction PLE. Dans un mortier en céramique, un mélange de 10,0 g d'un échantillon de sol et 5,0 g de Célite a été homogénéisé et réduit en poudre à l'aide d'un pilon en céramique. Le mélange a été déposé dans une cellule métallique

d'extraction PLE de 40 ml et un volume de 200  $\mu$ L de la solution à 2000  $\mu$ g/L des PPP en mélange a été ajouté sur la matrice solide. Les matrices solides ont ainsi une teneur en composés organiques de 40  $\mu$ g/kg. Les cellules conditionnées ont alors été recouvertes de parafilm et stockées à l'obscurité et à température ambiante sous une sorbonne pendant une nuit pour une étape de maturation de l'ajout en CTO natifs.

### **2.2.3. Extraction PLE des sols**

Au terme de la phase de maturation de l'ajout des produits phytopharmaceutiques au contact du sol, chaque cellule métallique d'extraction PLE a été complétée avec du sable de Fontainebleau afin de réduire au maximum le volume mort. Chaque série d'extraction PLE a comporté 6 cellules métalliques préparées chacune avec l'une des 6 matrices solides dopées correspondant aux 5 sols agricoles et au sable de Fontainebleau. Chaque essai du plan d'expériences, défini ci-dessus, a nécessité la préparation et l'extraction d'une série de 6 matrices solides dopées. Chaque série d'extraction a permis de récupérer un volume variable d'extraits de sol en fonction des paramètres de pression, température et nombre de cycles appliqués.

### **2.2.4. Préparation des extraits de sol**

Chaque extrait de sol, récupéré dans un flacon en verre de 60 ml placé sur le support de l'extracteur Speed-Extractor Büchi, a été transvasé dans un erlenmeyer en verre à col rodé. Un volume de 20  $\mu$ L de n-dodécane a été ajouté à chaque extrait afin de limiter les phénomènes de volatilisation de produits phytopharmaceutiques lors de l'évaporation partielle à effet rotatif et sous vide (pression de 300 mBars) avec une température du bain-marie fixée à 60°C. L'évaporation a été suspendue après réduction de l'extrait de sol à un faible volume.

Les erlenmeyers contenant les extraits de sol précédemment concentrés ont été évaporés à sec sous un léger flux d'azote de haute pureté (pression de 0,8 Bars) à l'aide d'un évaporateur de type Zymark et à température ambiante. Chaque résidu sec a été repris par un volume de 2,000 ml de méthanol pur pour la dissolution des produits phytopharmaceutiques extraits du sol. Après un temps de contact d'environ 45 minutes, chaque extrait de sol a été passé sur un filtre à membrane en téflon de 0,20  $\mu$ m de porosité. Chaque filtrat d'extrait de sol a été récupéré dans un vial en verre ambré de 2 ml de capacité, adapté au passeur d'échantillons de notre système de chromatographie liquide.

Etant donné qu'un volume de 200 µL du mélange de composés organiques à 2000 µg/L est ajouté aux sols lors du dopage et que le volume final de l'extrait est de 2,000 ml, alors la teneur attendue en composés organiques est de 200 µg/L dans chaque extrait de sols.

Aucune étape de purification n'a été appliquée afin d'éviter toute éventuelle perte des produits phytopharmaceutiques étudiés et d'évaluer les performances analytiques du LC-QTOF-MS sur des matrices organiques chargées en divers contaminants organiques en mélange.

### 2.2.5. Analyse par LC-QTOF-MS

Les extraits de sols ont été analysés à l'aide du LC-QTOF-MS avec application des conditions analytiques recommandées pour l'identification des composés organiques par la base de données TargetScreeener. Les séquences d'analyses, programmées tout d'abord en mode positif puis en mode négatif, ont comporté chacune les solutions étalon de la gamme d'étalonnage externe, dans l'ordre croissant des concentrations, suivie des extraits de sols. Les fichiers d'analyses ont été traités à l'aide du logiciel Tasq afin de tracer les courbes d'étalonnage externe pour la quantification des produits phytopharmaceutiques étudiés et d'identifier ces derniers par les bases de données intégrées au logiciel.

### 2.3. Plan d'expériences

Un plan d'expériences a été appliqué sur les 5 sols agricoles et le sable de Fontainebleau dopés en produits phytopharmaceutiques et extraits par la technique PLE en faisant varier les paramètres tels que la pression (X1), la température (X2) et le nombre de cycles d'extraction (X3) à deux niveaux différents (+1) et (-1) pour deux solvants organiques.

Tableau 60 : Plan d'expériences pour l'optimisation des paramètres d'extraction PLE

Extraction PLE	Paramètres			Matrices solides					
	X1	X2	X3	Sable	Sol A	Sol B	Sol C	Sol D	Sol E
1	-1	-1	-1	Y1s	Y1a	Y1b	Y1c	Y1d	Y1e
2	+1	-1	-1	Y2s	Y2a	Y2b	Y2c	Y2d	Y2e
3	-1	+1	-1	Y3s	Y3a	Y3b	Y3c	Y3d	Y3e
4	+1	+1	-1	Y4s	Y4a	Y4b	Y4c	Y4d	Y4e
5	-1	-1	+1	Y5s	Y5a	Y5b	Y5c	Y5d	Y5e
6	+1	-1	+1	Y6s	Y6a	Y6b	Y6c	Y6d	Y6e
7	-1	+1	+1	Y7s	Y7a	Y7b	Y7c	Y7d	Y7e
8	+1	+1	+1	Y8s	Y8a	Y8b	Y8c	Y8d	Y8e

Le plan d'expériences correspond à la réalisation de 48 essais au total (8 essais pour chacune des 6 matrices solides) pour l'étude de l'optimisation de l'extraction PLE des 5 sols



agricoles et du sable de Fontainebleau à l'aide du solvant sélectionné. Pour tout essai, un rendement de récupération (en %) en PPP, noté Y dans le tableau ci-dessus, est calculé à partir de la quantification des PPP par étalonnage externe et de la teneur théorique attendue en PPP dans chaque sol dopé. Le rendement obtenu pour le sable permet de vérifier la récupération satisfaisante des PPP en l'absence de matrice sol agricole mais n'est pas pris en compte pour l'étude des effets et interactions des 3 paramètres d'extraction PLE. Les formules de calcul du plan d'expériences sont indiquées ci-dessous avec N, le nombre d'essais multiplié par le nombre de matrices solides, et Ytot, le rendement moyen de tous les essais par PPP.

- Evaluation de l'effet d'un paramètre :

EXp(-1) correspond à l'évaluation de l'effet du paramètre p en prenant en compte les résultats obtenus pour tous les essais (N= 20) ayant le statut (-1) pour ce paramètre p.

$$EX1(-1) = [\sum_{n=a}^e(Y1n) + \sum_{n=a}^e(Y3n) + \sum_{n=a}^e(Y5n) + \sum_{n=a}^e(Y7n)] / N - Y_{tot}$$

$$EX2(-1) = [\sum_{n=a}^e(Y1n) + \sum_{n=a}^e(Y2n) + \sum_{n=a}^e(Y5n) + \sum_{n=a}^e(Y6n)] / N - Y_{tot}$$

$$EX3(-1) = [\sum_{n=a}^e(Y1n) + \sum_{n=a}^e(Y2n) + \sum_{n=a}^e(Y3n) + \sum_{n=a}^e(Y4n)] / N - Y_{tot}$$

$$EX1(+1) = |EX1(-1)| ; EX2(+1) = |EX2(-1)| ; EX3(+1) = |EX3(-1)|$$

$$EX1_{total} = 2 EX1(+1) ; EX2_{total} = 2 EX2(+1) ; EX3_{total} = 2 EX3(+1)$$

Si  $EX_{total} > 15$  alors l'effet du paramètre est considéré comme significatif

- Evaluation d'interactions

XX(+1) correspond à l'évaluation d'interactions à partir des essais (N=10) entre des paramètres au statut (+1).

$$X1X2(+1) = [\sum_{n=a}^e(Y4n) + \sum_{n=a}^e(Y8n)] / N - Y_{tot} - EX1(+1) - EX2(+1)$$

$$X1X3(+1) = [\sum_{n=a}^e(Y6n) + \sum_{n=a}^e(Y8n)] / N - Y_{tot} - EX1(+1) - EX3(+1)$$

$$X2X3(+1) = [\sum_{n=a}^e(Y7n) + \sum_{n=a}^e(Y8n)] / N - Y_{tot} - EX2(+1) - EX3(+1)$$

$$X1X2_{total} = 2 X1X2(+1) ; X1X3_{total} = 2 X1X3(+1) ; X2X3_{total} = 2 X1X3(+1)$$

Si  $XX_{total} > 15$  alors l'interaction entre les paramètres est considérée comme significative

Le plan d'expériences a été utilisé successivement pour l'étude des solvants organiques acétone et méthanol purs en appliquant les niveaux bas et haut des paramètres de pression (X1 : 100 et 150 Bars), de température (X2 : 60 et 150°C) et de cycles d'extraction (X3 : 2 et 3 cycles). Le

plan d'expériences comprend alors, pour chaque solvant sélectionné, les 8 essais suivants appliqués à chaque matrice :

*Tableau 61 : Plan d'expériences pour l'étude de l'extraction PLE*

Essais	Pression en Bars (X1)	Température en °C (X2)	Nombre de cycles (X3)	Rendement par matrice (Y)
1	100	60	2	Y1
2	150	60	2	Y2
3	100	150	2	Y3
4	150	150	2	Y4
5	100	60	3	Y5
6	150	60	3	Y6
7	100	150	3	Y7
8	150	150	3	Y8

Les résultats du plan d'expériences pour l'étude de l'extraction PLE des PPP ont été traités et exploités après la réalisation de l'ensemble des essais à l'aide de l'acétone et du méthanol.

### ***2.3.1. Etude de l'acétone***

Les résultats des Triazines, Phénylurées et PPP émergents (**Annexe 1** à **Annexe 12**) sont ci-dessous exploités pour établir le bilan du plan d'expériences concernant les 5 sols agricoles dopés puis extraits à l'acétone par la technique PLE afin de déterminer les effets individuels des 3 paramètres (EX) et les effets d'interaction entre ces paramètres (XX). Les tableaux ci-dessous présentent pour chaque PPP les résultats du plan d'expériences pour les entités suivantes :

- *EX1, EX2, EX3* : effet individuel de chaque paramètre
- *X1X2, X1X3, X2X3* : effet d'interactions entre 2 paramètres
- *Y tot* et *CV tot* : rendement moyen et coefficient de variation de tous les essais
- *Y 60°C* et *CV 60°C* : rendement moyen et coefficient de variation des essais à 60°C
- *Y 150°C* et *CV 150°C* : rendement moyen et coefficient de variation des essais à 150°C

Tableau 62 : effets et interactions des paramètres pour l'extraction PLE à l'acétone – Triazines

Acétone - 5 sols	EX1	EX2	EX3	X1X2	X1X3	X2X3	Y tot	CV tot	Y 60°C	CV 60°C	Y 150°C	CV 150°C
Amétryne	1	4	1	-11	-1	-10	76	8	78	8	74	7
Atraton	2	12	3	-27	-2	-20	72	21	78	7	66	29
Atrazine	4	36	9	-65	-5	-63	66	33	84	8	48	32
Atrazine-déséthyl	1	43	5	-79	-2	-77	48	49	69	10	26	39
Cyanazine	4	30	9	-54	-5	-50	57	33	72	9	42	36
Desmétryne	2	2	1	-4	-4	1	81	10	80	11	82	8
Méthoprotryne	1	9	1	-20	-2	-20	75	9	79	7	70	7
Prométon	3	2	1	-12	-5	-7	87	8	89	8	86	9
Prométryne	1	2	1	-5	0	-5	80	7	81	8	79	6
Propazine	6	31	11	-55	-7	-52	67	32	83	8	51	38
Simazine	1	30	5	-56	-3	-54	61	29	76	9	47	27
Terbutylazine	5	35	8	-64	-4	-63	61	34	78	7	43	34

Tableau 63 : effets et interactions des paramètres pour l'extraction PLE à l'acétone – Phénylurées

Acétone - 5 sols	EX 1	EX 2	EX 3	X1X 2	X1X 3	X2X 3	Y tot	CV tot	Y 60°C	CV 60°C	Y 150°C	CV 150°C
DCPMU	1	25	1	-51	-2	-51	45	32	0	0	0	0
DCPU	6	17	1	-41	-10	-32	15	73	0	0	0	0
Diuron	1	77	0	-155	0	-154	39	100	78	9	1	121
Fénuron	0	76	1	-152	-1	-153	39	99	78	6	1	150
IPPMU	2	29	1	-56	-2	-57	73	24	87	9	58	18
IPPU	7	33	3	-73	-10	-62	25	76	41	23	9	107
Isoproturon	0	92	1	-184	3	-186	47	100	93	9	1	133
Linuron	5	53	8	-98	-7	-96	51	57	78	8	25	62
Méthabenzthiazuron	5	52	6	-117	-7	-99	52	54	78	14	26	33
Monolinuron	6	52	10	-97	-7	-96	54	54	80	9	28	61
Monuron	1	79	0	-158	0	-157	41	99	80	8	1	103
Néburon	1	73	1	-147	2	-147	37	100	74	6	1	120

Tableau 64 : effets et interactions des paramètres pour l'extraction PLE à l'acétone – Pesticides émergents

Acétone - 5 sols	EX1	EX2	EX3	X1X2	X1X3	X2X3	Y tot	CV tot	Y 60°C	CV 60°C	Y 150°C	CV 150°C
Acétochlore	4	29	11	-54	-5	-49	67	30	82	11	53	33
Aclonifen	0	26	1	-52	-5	-56	51	29	64	10	38	19
Boscalide	0	21	2	-42	-4	-49	57	23	67	8	46	20
Clomazone	1	20	3	-45	-4	-50	68	19	78	10	58	13
Epoxiconazole	0	12	0	-24	-1	-25	71	20	77	16	65	21
Imidaclopride	2	23	3	-52	-9	-51	55	31	67	17	44	30
Métazachlore	2	27	9	-50	-4	-45	70	26	84	12	57	25
Métolachlore	0	18	3	-36	0	-36	64	18	73	9	55	12
Thiaclopride	3	60	3	-128	-3	-117	45	68	75	5	15	51
Thiaméthoxam	8	35	5	-80	-14	-71	30	71	48	33	13	54

Pour tous les PPP, seule la valeur calculée de l'effet individuel *EX2* est supérieure à 15 ce qui indique que l'effet du paramètre « température » est significatif sur les rendements d'extraction des PPP dans les 5 sols agricoles étudiés. De plus, la valeur de calcul de l'interaction *X1X3* est la seule inférieure à 15, ce qui indique l'absence d'interactions entre les paramètres de pression et de nombre de cycles. Par contre, les valeurs des calculs d'interactions *X1X2* et *X2X3* sont supérieures à 15 avec un paramètre commun aux deux calculs d'interactions, le paramètre *X2* « température ». Cela confirme que la température est le paramètre ayant un effet prépondérant et significatif sur les rendements d'extraction.

Les résultats du plan d'expériences sont également exploités ci-dessous sous forme graphique. Pour chaque sol, le rendement moyen (Moy) et le coefficient de variation (CV) ont été calculés à partir des résultats de 4 essais réalisés avec la variation de la pression (100 et 150 Bars) et du nombre de cycles (2 et 3). La figure 42 présente le bilan comparatif des rendements moyens obtenus pour les 5 sols agricoles et tous les produits phytopharmaceutiques extraits par l'extraction PLE à l'acétone à 60°C et 150°C (Annexe 1 à Annexe 12) en faisant varier les paramètres de pression et le nombre de cycles d'extraction.

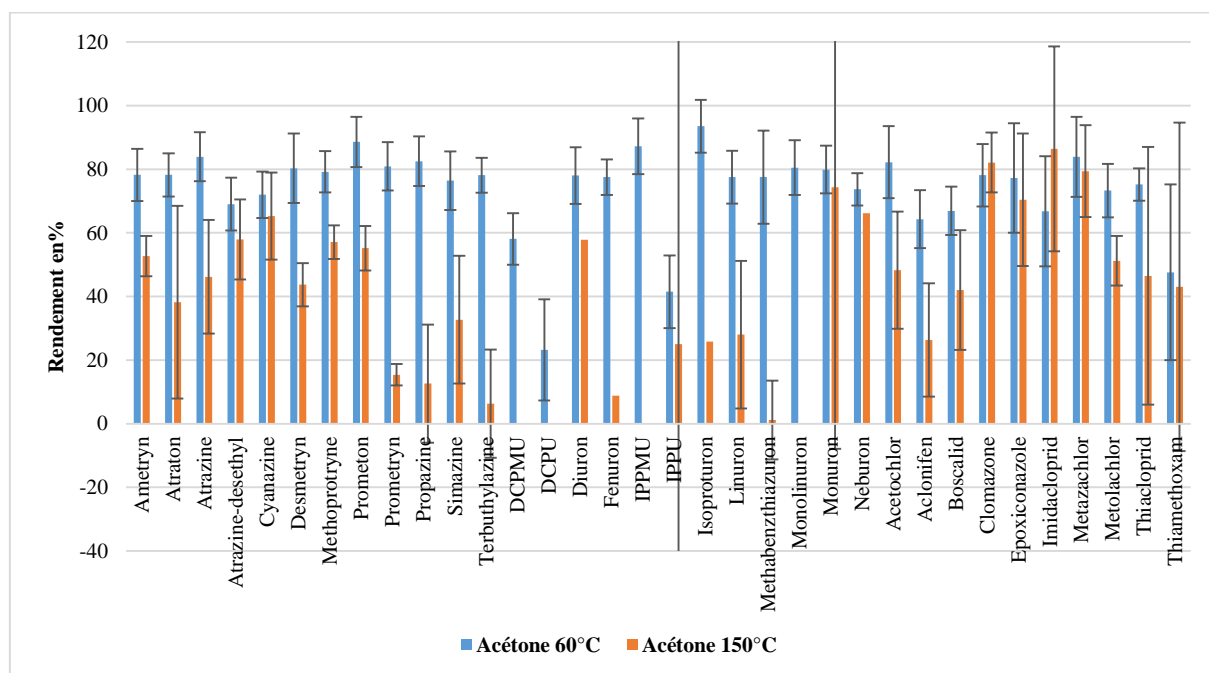


Figure 42 : Comparaison du rendement moyen en % des PPP pour les 5 sols - Extraction PLE à l'acétone

Le graphique met bien en évidence des rendements moyens inférieurs à 50% pour 21 PPP extraits à 150°C contre 2 PPP extraits à 60°C. Par ailleurs, 4 composés phénylurées ne sont pas retrouvés après l'extraction à 150°C.

Conclusion : Les rendements moyens des triazines, phénylurées et PPP émergents pour les 5 sols agricoles sont majoritairement supérieurs à 70 %. Des rendements moyens plus faibles sont observés pour l'ensemble des PPP pour le sol C, riche en matières organiques, mais aussi pour les métabolites de l'atrazine, du diuron et de l'isoproturon, de nature plus polaire, pour les 5 sols agricoles et enfin le thiaméthoxame pour les sols A, B et D.

Les résultats obtenus ne sont donc pas optimaux pour tous les produits phytopharmaceutiques étudiés avec l'utilisation de l'acétone comme solvant d'extraction à 60°C, une pression de 100 ou 150 Bars et un nombre de 2 ou 3 cycles d'extraction.

L'extraction des matrices solides à une température de 150°C provoque une dégradation des produits phytopharmaceutiques étudiés avec des pertes plus importantes pour les phénylurées. On n'observe toutefois pas d'effet négatif pour quatre triazines (amétryne, desmétryne, prométon, prométryne) dont les rendements moyens et les coefficients de variation sont satisfaisants et équivalents aux résultats obtenus pour les extractions à l'acétone et à une température de 60°C.

Concernant l'étude d'extraction des sols agricoles à l'aide de l'acétone, les rendements moyens sont meilleurs à une température de 60°C quel que soit la pression et le nombre de cycles appliqués. Cependant, ces résultats ne sont pas optimaux pour tous les produits phytopharmaceutiques et nécessitent d'étudier les performances d'extraction à l'aide d'un autre solvant organique.

En conclusion générale de l'étude d'extraction des sols agricoles à l'aide de l'acétone, les rendements moyens sont meilleurs à une température de 60°C quel que soit la pression et le nombre de cycles appliqués. Cependant, ces résultats ne sont pas optimaux pour tous les PPP et nécessitent d'étudier les performances d'extraction à l'aide d'un autre solvant organique, le méthanol, dont les résultats de l'étude sont présentés ci-dessous.

### ***2.3.2. Etude du méthanol***

Les résultats ci-dessous sont obtenus avec l'extraction PLE au méthanol des 5 sols agricoles à une température de 60°C et de 150°C (**Annexe 13 : Résultats d'extraction PLE pour les triazines (méthanol, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)** à **Annexe 24**). Pour chaque matrice, le rendement moyen (Moy) et le coefficient de variation (CV) ont été calculés à partir des résultats de 2 essais réalisés avec la variation de la pression (100 ou 150 Bars) et du nombre de cycles (2 et 3).

La figure 43 présente le bilan comparatif des rendements moyens obtenus pour les 5 sols agricoles et tous les produits phytopharmaceutiques extraits par l'extraction PLE au méthanol à 60°C et 150°C en faisant varier les paramètres de pression et le nombre de cycles d'extraction.

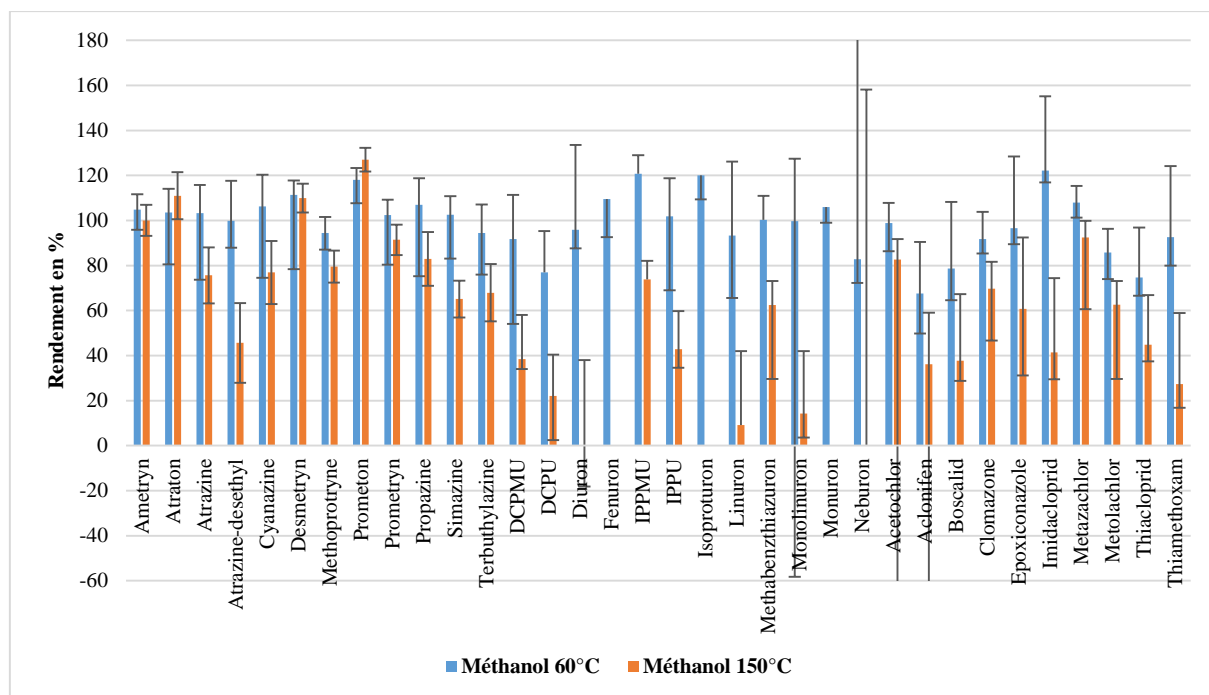


Figure 43 : Comparaison du rendement moyen en % des PPP pour les 5 sols - Extraction PLE au méthanol

La figure 43 met bien en évidence des rendements moyens inférieurs à 50% pour 16 PPP extraits à 150°C contre aucun PPP extraits à 60°C. Par ailleurs, 4 composés phénylurées ne sont pas retrouvés après l'extraction à 150°C.

Conclusion : Les performances de l'extraction à l'acétone et au méthanol sont meilleures à une température de 60°C.

### 2.3.3. Comparaison acétone et méthanol

La figure 44 présente la comparaison des rendements des PPP pour l'extraction PLE à 60°C à l'acétone (Annexe 1 à Annexe 6) et au méthanol (Annexe 13, à Annexe 18).

Les rendements obtenus à l'aide du méthanol sont ainsi optimaux, supérieurs à 80 %, pour la quasi-totalité des produits phytopharmaceutiques à l'exception des composés DCPU, aclonifen, boscalide et thiaclopride dont les rendements sont respectivement de 77, 68, 79 et 75 %.

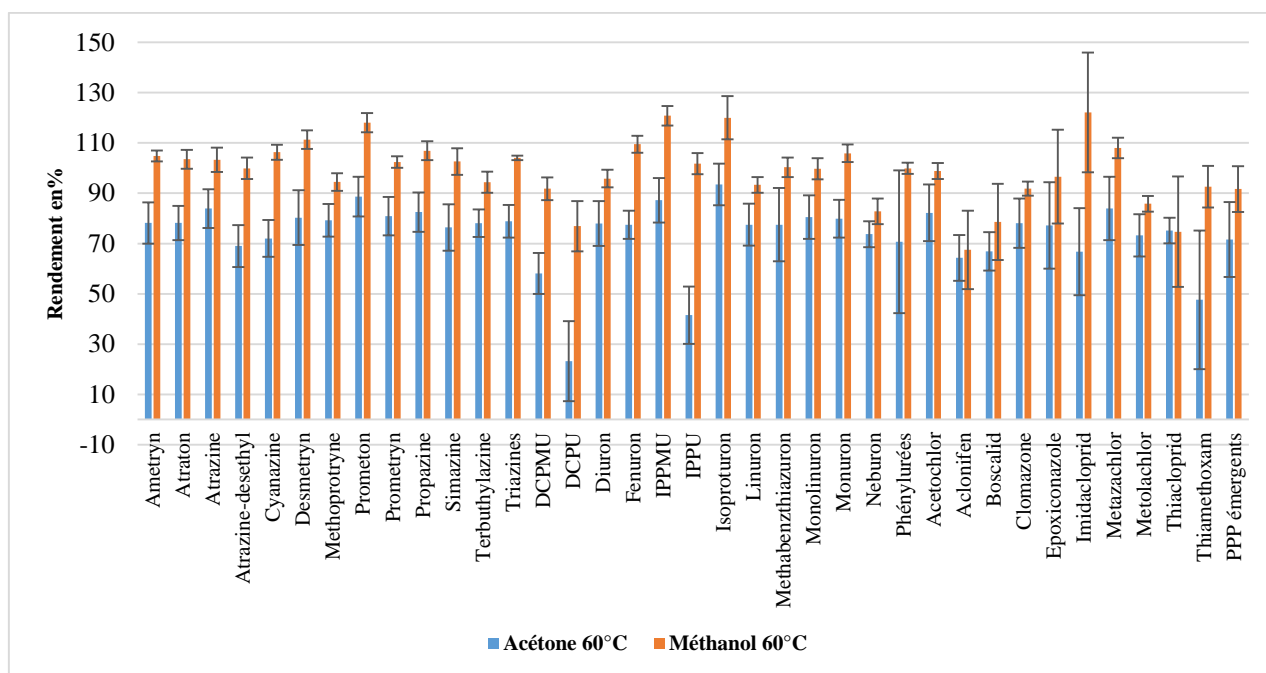


Figure 44 : Comparaison du rendement moyen en % des PPP pour les 5 sols - Extraction PLE à 60°C

**Conclusion :** Les rendements obtenus pour toutes les matrices solides dopées et extraites au méthanol et à 60°C sont supérieurs à 80 %, à l'exception de 4 produits phytopharmaceutiques, ce qui correspond à de meilleures performances qu'avec l'acétone à 60°C.

L'extraction des matrices solides dopées au méthanol et à 60°C permet d'extraire plus de composés organiques et d'obtenir de meilleurs rendements qu'avec l'acétone à 60°C.

L'extraction des matrices solides à une température de 150°C provoque une dégradation importante de la métabolite atrazine-déséthyl, des phénylurées et des produits phytopharmaceutiques émergents.

#### Conclusion générale :

En conclusion des essais, la température et la nature du solvant organique sont les deux paramètres produisant des effets significatifs sur les rendements d'extraction. Au regard des résultats obtenus, la pression maximale de 150 Bars et un nombre de 2 cycles d'extraction sont les paramètres retenus pour la recherche de la température optimale entre 60 et 150°C pour l'extraction PLE des produits phytopharmaceutiques à l'aide du méthanol.

#### **2.3.4. Optimisation de la température pour l'extraction au méthanol**

De nouveaux essais sont réalisés sur les 6 matrices solides dopées en composés traces organiques avec une extraction PLE au méthanol, à une pression de 150 Bars, 2 cycles

d'extraction et à différentes températures : 60, 80, 100, 120 et 150°C. Les rendements moyens (Moy) obtenus pour le sable de Fontainebleau sont proches de ceux des 5 sols agricoles. Les figures ci-dessous présentent le rendement moyen pour chaque contaminant organique dans les 5 sols agricoles dopés et extraits à une pression de 150 Bars, avec 2 cycles d'extraction et à 5 températures différentes.

La figure 45 représente les courbes du rendement moyen des produits phytopharmaceutiques pour les 5 températures étudiées.

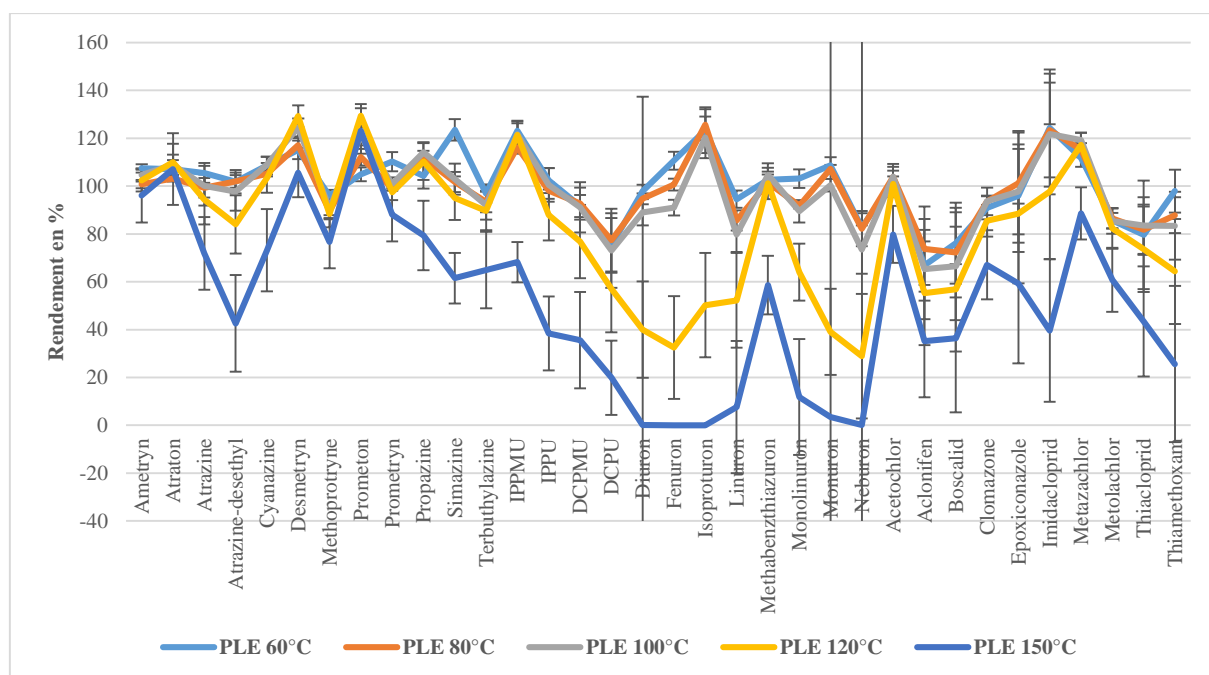


Figure 45 : Rendement moyen en % des PPP pour les 5 sols en fonction de la température - Extraction au méthanol des 5 sols agricoles (150 Bars, 2 cycles d'extraction)

Pour chaque température, le rendement moyen calculé correspond à la moyenne des rendements obtenus pour chaque contaminant dans les 5 sols agricoles. Les essais réalisés sur le sable de Fontainebleau dopé en produits phytopharmaceutiques ont pour objet de vérifier si une perte de rendement peut être le fait de l'application du protocole indépendamment de la matrice solide environnementale. Les meilleurs résultats sont obtenus à la température de 80°C avec des rendements moyens supérieurs à 80% pour les produits phytopharmaceutiques étudiés, exceptés pour les contaminants DCPU, aclonifen et boscalide de rendement moyen minimal de 72%. Les coefficients de variation à la température de 80°C sont inférieurs à 5, 13 et 21% pour les triazines, phénylurées et produits phytopharmaceutiques émergents, respectivement. A noter que les rendements moyens et les coefficients de variation obtenus aux températures de 60 et



100°C sont proches voire équivalents de ceux obtenus à 80°C pour la plupart des contaminants étudiés. Par contre, la baisse des rendements moyens est significative pour les phénylurées et les produits phytopharmaceutiques émergents au-delà d'une température de 100°C et pour les triazines au-dessus d'une température de 120°C.

#### Conclusion :

Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'extraction au méthanol à une température de 80°C pour les triazines, phénylurées et PPP émergents.

#### Conclusion générale :

Au regard des résultats très satisfaisants obtenus pour l'ensemble des produits phytopharmaceutiques étudiés, la chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse quadripolaire à temps de vol et à haute résolution (LC-QTOF-MS) est une technique sensible et robuste pour l'analyse ciblée de produits phytopharmaceutiques de familles physicochimiques différentes. Les performances en termes de sensibilité, de répétabilité et de fidélité intermédiaire de l'outil analytique sont très satisfaisantes pour le dosage des produits phytopharmaceutiques avec des coefficients de détermination des droites d'étalonnage externe en mode positif supérieurs à 0,99 et des limites de quantification d'appareillage entre 0,010 et 1,250 µg/L. Le plan d'expériences mis en place pour l'étude des effets des paramètres de l'extraction de type PLE (Pressurized-Liquid Extraction) a mis en évidence les effets significatifs sur les rendements d'extraction de la température et de la nature du solvant organique. Les rendements d'extraction sont optimaux lors d'une extraction PLE (Pressurized-Liquid Extraction) de produits phytopharmaceutiques chargés dans 5 sols agricoles de nature différente à l'aide du Méthanol, d'une température de 80°C, d'une pression de 150 Bars et de 2 cycles d'extraction. En effet, les rendements de récupération sont supérieurs à 80% pour les produits phytopharmaceutiques étudiés, exceptés 3 composés organiques avec des rendements supérieurs à 72%. Par ailleurs, les coefficients de variation des rendements moyens des 5 sols agricoles pour chaque produit phytopharmaceutique sont inférieurs à 21%.

Ces performances analytiques montrent que l'outil de criblage en masse est sensible et très robuste car peu sujet aux effets de matrices de charge organique variable. En effet, les extraits de sols dopés sont uniquement concentrés, filtrés et surtout non purifiés avant leur injection en LC-QTOF-MS pour la quantification par étalonnage externe des PPP.

### 3. Etude des autres composés organiques

#### 3.1. Etude de la température d'extraction PLE

##### 3.1.1. Les produits pharmaceutiques

La figure 46 représente les rendements moyens obtenus à 5 températures différentes pour chaque produit pharmaceutique dans les 5 sols agricoles dopés et extraits au méthanol à une pression de 150 Bars et 2 cycles d'extraction de 5 minutes.

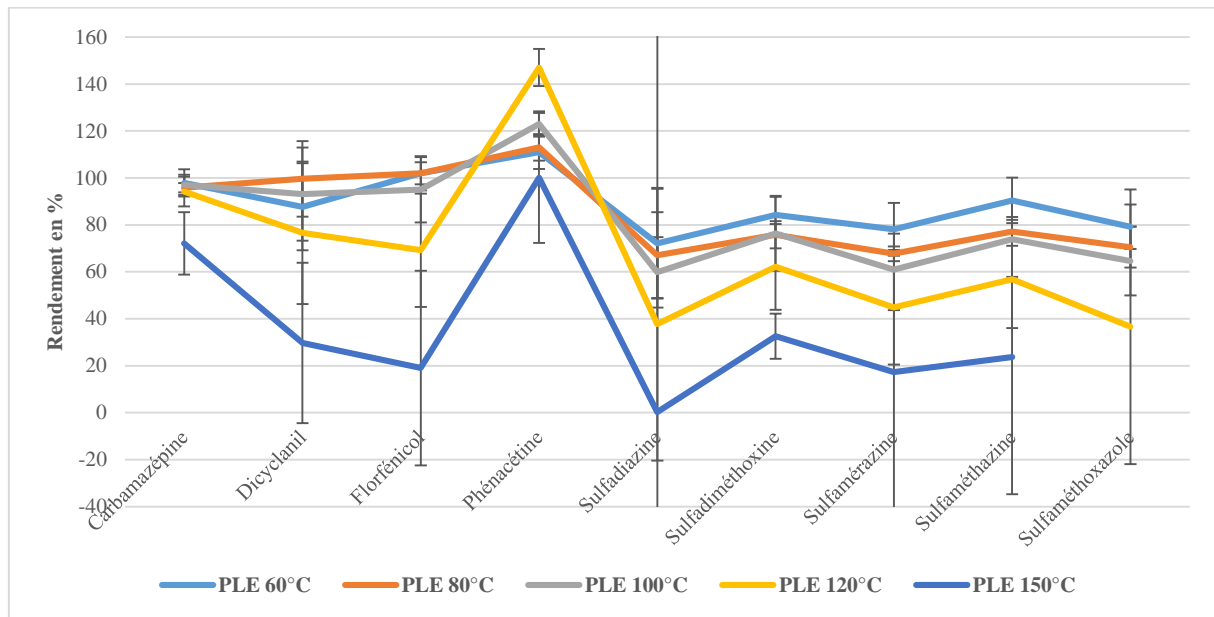


Figure 46 : Rendement moyen des produits pharmaceutiques pour les 5 sols selon la température d'extraction

Le tableau de l'Annexe 33 présente les résultats obtenus dans les 5 sols agricoles dopés et extraits à une pression de 150 Bars, avec 2 cycles d'extraction et à 5 températures différentes pour les produits pharmaceutiques.

#### Conclusion :

Pour les produits pharmaceutiques détectés, les résultats sont globalement meilleurs avec l'extraction au méthanol à 60°C et 80°C.

##### 3.1.2. Les hormones

La figure 47 représente les rendements moyens obtenus pour chaque hormone à 5 températures différentes d'extraction dans les 5 sols agricoles dopés et extraits au méthanol à une pression de 150 Bars et 2 cycles d'extraction de 5 minutes.

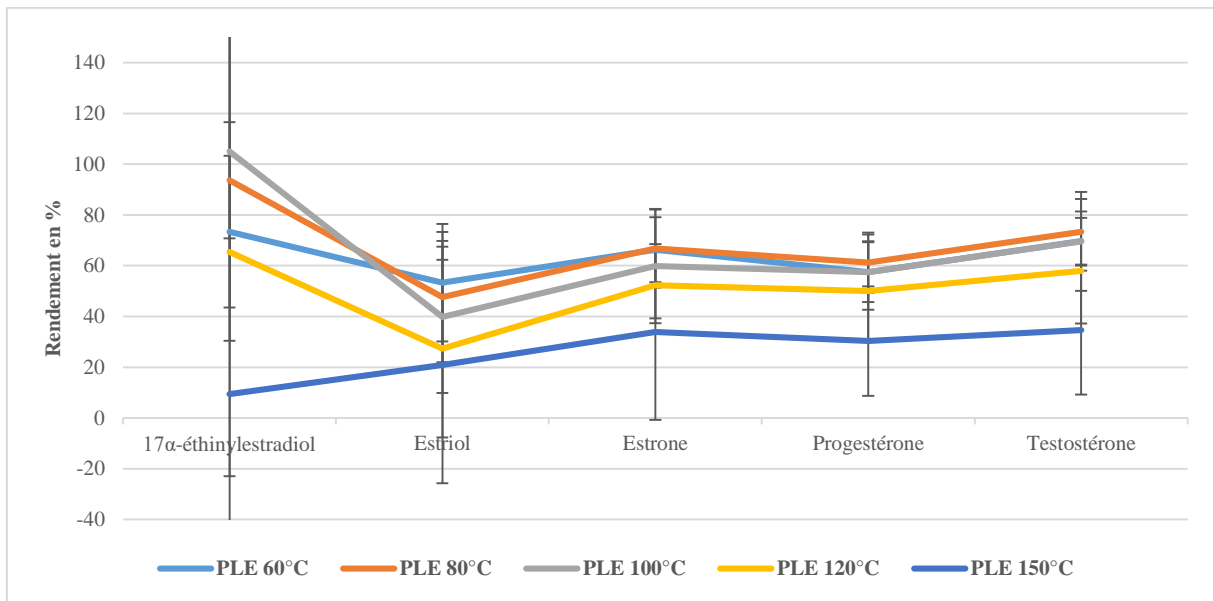


Figure 47 : Rendement moyen des hormones pour les 5 sols selon la température d'extraction

Le tableau de l'Annexe 34 présente les résultats obtenus dans les 5 sols agricoles dopés et extraits à une pression de 150 Bars, avec 2 cycles d'extraction et à 5 températures différentes ;

Conclusion : Les résultats sont globalement meilleurs pour les hormones détectées avec l'extraction au méthanol à 80°C, mais très proches de ceux obtenus à 60°C.

### 3.1.3. Les étalons internes

La figure 48 représente les rendements moyens obtenus pour chaque étalon interne à 5 températures différentes d'extraction dans les 5 sols agricoles dopés et extraits au méthanol à une pression de 150 Bars et 2 cycles d'extraction de 5 minutes.

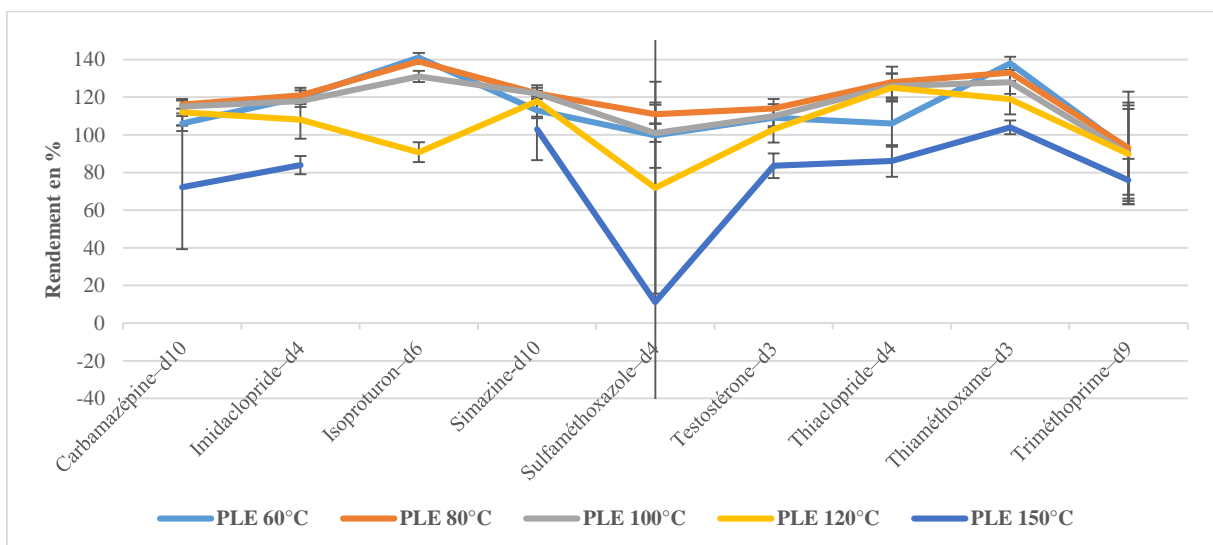


Figure 48 : Rendement moyen des étalons internes pour les 5 sols selon la température d'extraction

Le tableau de l'Annexe 35 présente les résultats obtenus dans les 5 sols agricoles dopés et extraits à une pression de 150 Bars, avec 2 cycles d'extraction et à 5 températures différentes.

#### Conclusion :

Les rendements sont les meilleurs pour les étalons internes détectés avec l'extraction au méthanol à 80°C, mais très proches de ceux obtenus à 60°C et 100°C.

#### Conclusion générale :

Les résultats pour les produits pharmaceutiques carbamazépine, dicyclanil, florfenicol, phénacétine, sulfadiméthoxine, sulfaméthazine, sulfaméthoxazole et pour les hormones 17 $\alpha$ -éthinyloestradiol et testostérone sont satisfaisants avec des rendements moyens de 70 à 113% et de coefficients de variation de 2 à 23%. Les résultats obtenus pour les autres produits pharmaceutiques et hormones ne sont pas satisfaisants pour une analyse quantitative mais permettent d'envisager une analyse qualitative de la plupart de ces composés dans les sols.

Pour les étalons internes, les hormones marquées 17 $\alpha$ -estradiol-d2 et 17 $\alpha$ -éthinyloestradiol-d4 ne sont pas extraites. Les rendements des étalons internes extraits sont supérieurs à 93% et les coefficients de variation inférieurs à 9%, à l'exception du triméthoprime-d9 dont le CV est de 30%.

Etant donné des résultats insatisfaisants pour des produits pharmaceutiques et des hormones natifs et deutérés, de nouveaux essais sont menés pour étudier les performances d'extraction de tous les composés organiques en testant des solvants organiques de polarité différente.

### **3.2. Etude de différents solvants organiques**

#### ***3.2.1. Les produits phytopharmaceutiques***

Pour chaque PPP, il s'agit de comparer leur rendement moyen dans les 5 sols agricoles pour chaque solvant organique de polarité différente utilisé pour leur extraction PLE à 80°C, 150 Bars et 2 cycles d'extraction de 5 minutes. Les tableaux de comparaison (Annexe 30; Annexe 31 ; Annexe 32) présentent les rendements moyens et coefficients de variation des 5 sols agricoles obtenus respectivement pour chaque triazine, phénylurée et PPP émergent. Les rendements moyens calculés sont représentés sous forme de courbes dans les figures suivantes :

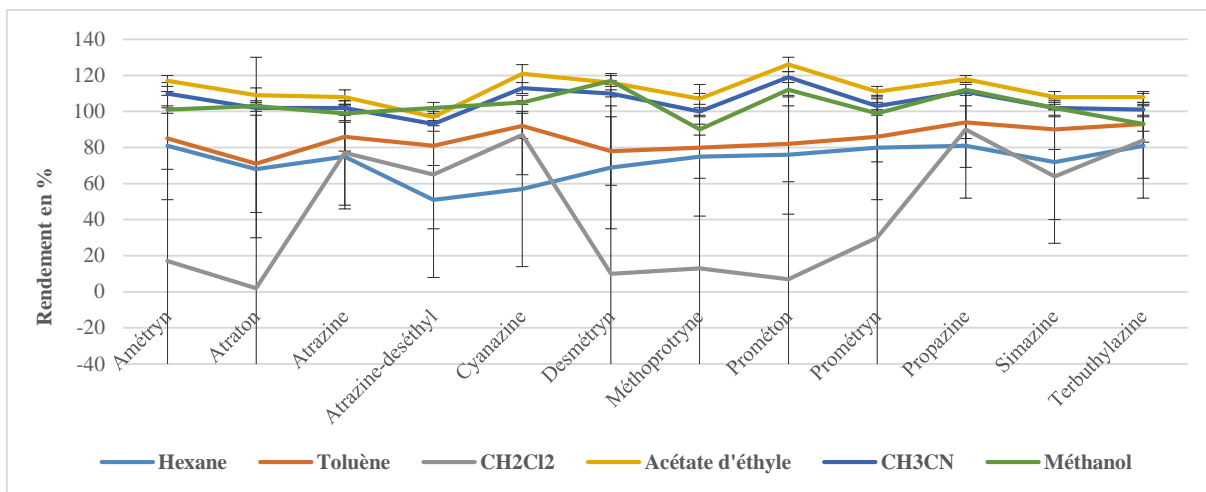


Figure 49 : Rendement moyen des triazines pour les 5 sols selon les solvants organiques

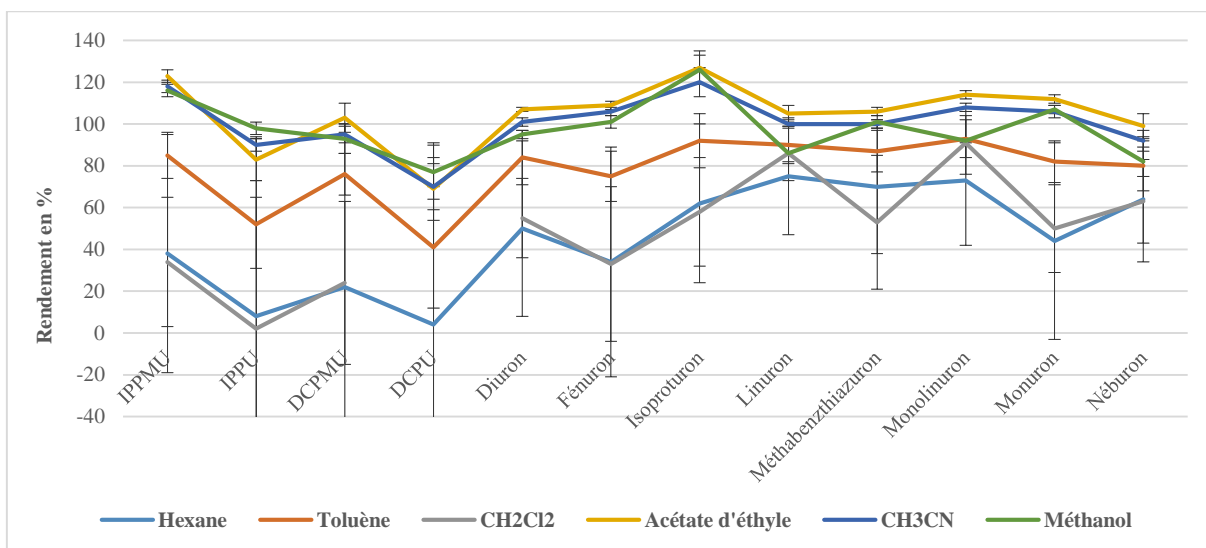


Figure 50 : Rendement moyen des phénylurées pour les 5 sols selon les solvants organiques

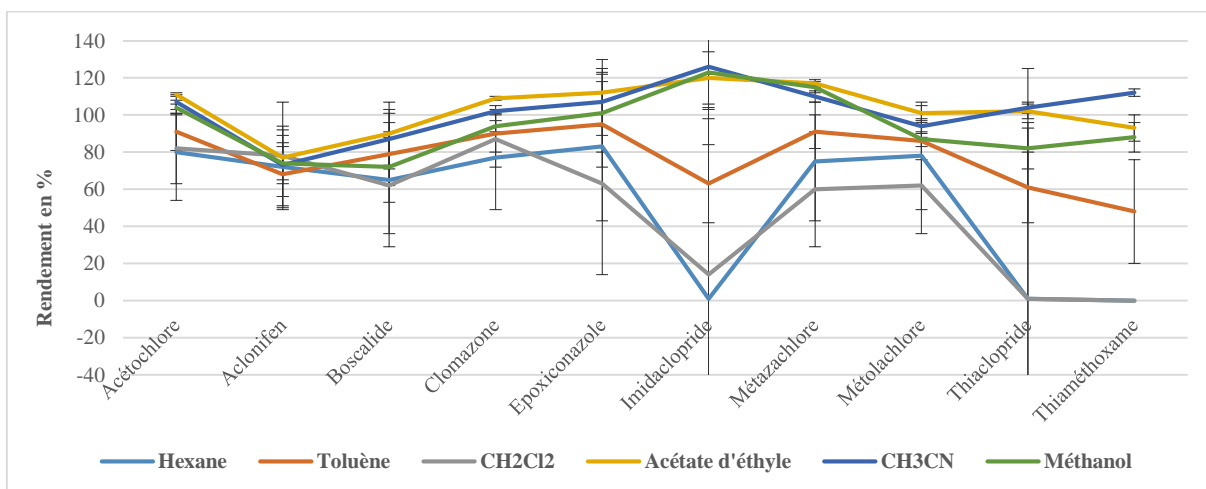


Figure 51 : Rendement moyen des PPP émergents pour les 5 sols selon les solvants organiques

**Conclusion :** Les meilleurs rendements moyens des PPP extraits dans les 5 sols agricoles par PLE à 80°C, 150 Bars et 2 cycles d'extraction de 5 minutes sont obtenus pour les solvants organiques de polarité proche : l'acétate d'éthyle, l'acétonitrile et le méthanol.

### 3.2.2. Les produits pharmaceutiques

Le tableau de l'Annexe 36 présente les rendements moyens et coefficients de variation des 5 sols agricoles pour chaque produit pharmaceutique et pour les 6 solvants organiques étudiés. La figure 52 représente les rendements moyens obtenus pour chaque produit pharmaceutique à l'aide de différents solvants organiques d'extraction dans les 5 sols agricoles dopés et extraits à une température de 80°C, à une pression de 150 Bars et par 2 cycles d'extraction de 5 minutes.

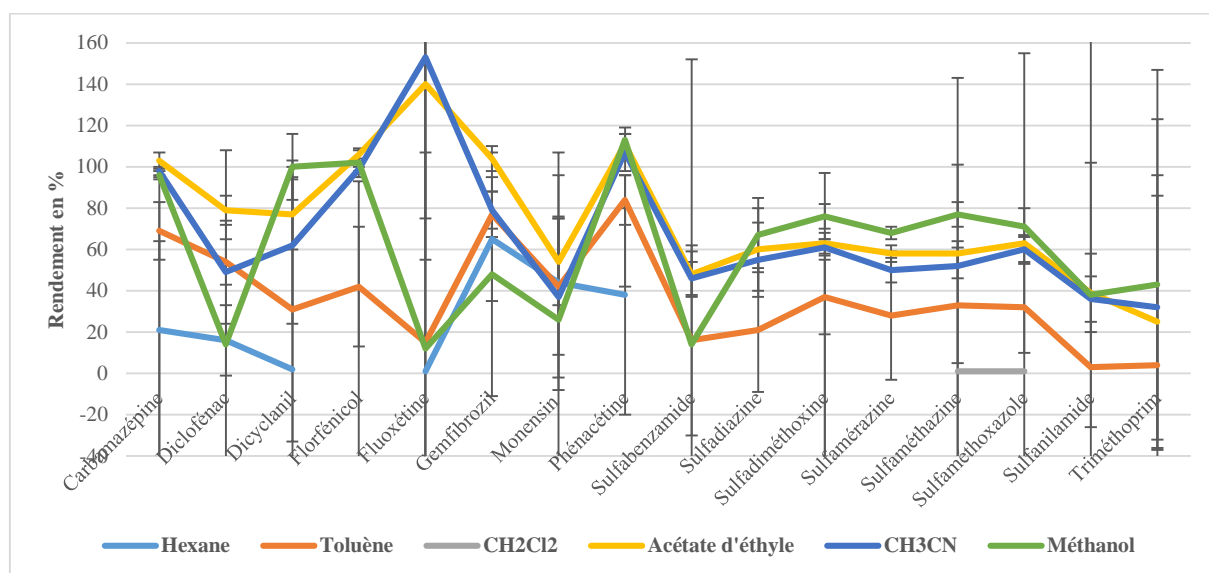


Figure 52 : Rendement moyen des produits pharmaceutiques pour les 5 sols selon les solvants organiques

**Conclusion :** Les rendements sont les meilleurs pour les produits pharmaceutiques détectés et extraits avec l'acétate d'éthyle et l'acétonitrile à 80°C, 150 Bars et 2 cycles d'extraction de 5 minutes.

### 3.2.3. Les hormones

Le tableau de l'Annexe 37 présente les rendements moyens et coefficients de variation des 5 sols agricoles pour chaque produit hormone et pour les 6 solvants organiques étudiés. La figure 53 représente les rendements moyens obtenus pour chaque produit hormone à l'aide de différents solvants organiques d'extraction dans les 5 sols agricoles dopés et extraits à une température de 80°C, à une pression de 150 Bars et par 2 cycles d'extraction de 5 minutes.

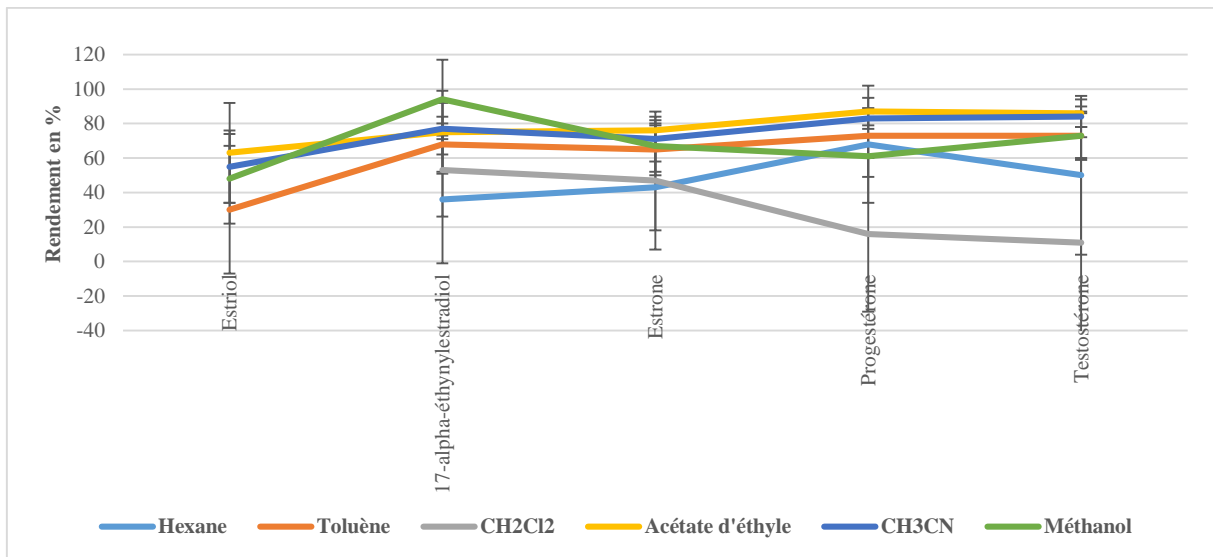


Figure 53 : Rendement moyen des hormones pour les 5 sols selon les solvants organiques

**Conclusion :** Les rendements sont les meilleurs pour les hormones détectées et extraites avec l'acétonitrile et l'acétate d'éthyle à 80°C, 150 Bars et 2 cycles d'extraction de 5 minutes.

### 3.2.4. Les étalons internes

Le tableau de l'Annexe 38 présente les rendements moyens et coefficients de variation des 5 sols agricoles pour chaque étalon interne et pour les 6 solvants organiques étudiés. La figure 54 représente les rendements moyens obtenus pour chaque étalon interne à l'aide de différents solvants organiques d'extraction dans les 5 sols agricoles dopés et extraits à une température de 80°C, à une pression de 150 Bars et par 2 cycles d'extraction de 5 minutes.

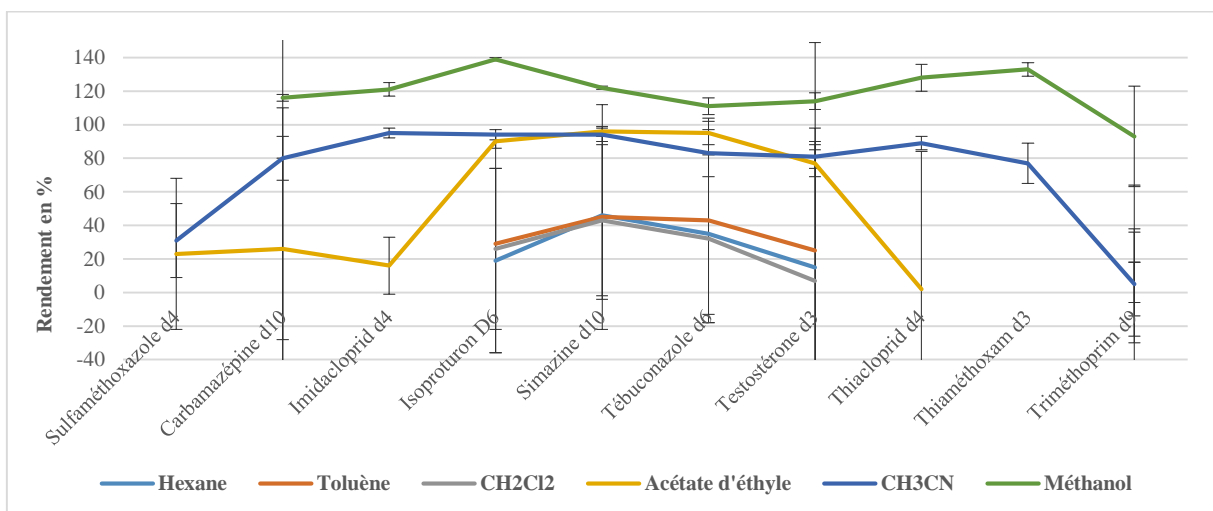


Figure 54 : Rendement moyen des étalons internes pour les 5 sols selon les solvants organiques

Conclusion : Les rendements sont les meilleurs pour les étalons internes détectés et extraits avec l'acétonitrile et le méthanol à 80°C, 150 Bars et 2 cycles d'extraction de 5 minutes.

Conclusion générale :

Les rendements moyens obtenus avec le méthanol sont inférieurs pour les composés diclofénac, gemfibrozil, sulfabenzamide, progestérone et testostérone à ceux obtenus avec l'acétate d'éthyle et l'acétonitrile. Par ailleurs, les rendements des étalons internes sont inférieurs pour l'acétate d'éthyle par rapport à l'acétonitrile et le méthanol. Au regard de l'ensemble des résultats, l'acétonitrile apparaît comme le meilleur compromis pour une meilleure extraction des composés organiques. Par conséquent, l'acétonitrile a été sélectionné pour les essais de validation de la méthode d'analyse ciblée des produits phytopharmaceutiques dans les sols de référence et l'analyse non ciblée des sols français de la région Centre – Val de Loire.

#### **4. Validation de la méthode d'analyse des PPP par étalonnage interne en LC-QTOF-MS**

La validation est axée sur les familles de composés organiques pour lesquelles les performances de la méthode d'analyse sont satisfaisantes. Il s'agit de pouvoir exploiter des données de quantification lors de l'analyse des sols de sites français et, éventuellement pour le laboratoire, d'envisager une demande d'accréditation en analyse ciblée par LC-QTOF-MS pour les PPP. La norme NF XP X31-131 est le document support pour la validation de la méthode d'analyse des produits phytopharmaceutiques dans les sols agricoles. Le composé herbicide IPA, isopropylaniline, n'a pas été étudié du fait de l'obtention de plusieurs pics chromatographiques possibles dans les conditions analytiques fixées en LC-QTOF-MS.

##### **4.1. Sélection des étalons internes**

La validation de la fonction d'étalonnage interne des PPP et la vérification de l'exactitude de la méthode ciblée d'analyse des PPP dans les sols sont réalisées en utilisant une sélection d'étalons internes appartenant aux 3 classes de PPP définies. Ainsi, les trois étalons internes deutérés, la simazine d-10, l'isoproturon-d6 et l'imidaclopride-d4, sont utilisés respectivement pour l'étalonnage interne des triazines, phénylurées et produits émergents.

##### **4.2. Etude de l'étalonnage interne**

Conformément à la norme de validation de méthodes NF XP X31-131, ce plan d'essais a pour objectif de vérifier que la fonction d'étalonnage choisie n'entraîne pas de biais significatif lors de l'injection de solutions étalons couvrant le domaine d'application. Il s'agit



de choisir au minimum 5 niveaux de concentration situés dans le domaine d'étalonnage défini. Dans des conditions de fidélité intermédiaire, 5 gammes d'étalonnage ont été préparées et analysées à partir d'étalons de pureté et de concentration connue. L'exploitation des résultats a été réalisée à partir des concentrations calculées par le LC-QTOF-MS sur chaque étalon avec le modèle d'étalonnage interne et à l'aide du tableau des concentrations calculées.

Pour chaque niveau et pour chaque gamme, les différences entre les concentrations théoriques et les concentrations recalculées ont été calculées à l'aide du tableau des écarts. Pour chaque niveau de concentration, un écart maximal acceptable (EMA) a été fixé entre la valeur de l'étalon théorique et la valeur retrouvée.

Les EMA sont fixés, conformément à la norme NF XP X31-131, afin de garantir que les niveaux d'exactitude définis pour la méthode dans son ensemble seront vérifiés.

L'étude de l'étalonnage interne est basée sur l'injection d'une gamme étalon de 6 points de gamme à 5 dates différentes. L'étude a été réalisée pour les 6 points de gamme de la partie basse et haute de la gamme de réponse. En exemple, les figures en annexe (**Annexe 28** ; **Annexe 29**) représentent respectivement les courbes d'étalonnage interne bas et haut de gamme de la simazine. De plus, les tableaux 65 et 66 représentent les résultats obtenus pour la simazine en partie haute puis basse de la gamme de réponse.

*Tableau 65 : Etude de l'étalonnage interne de la simazine en partie haute de la réponse*

<b>Tableau du signal obtenu pour la simazine sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction linéaire de type :</b>								
Niveau	1	2	3	4	5	6	y = b + ax	
Teneur (µg/l)	12,5	25	100	200	300	400	b	a
Jour 1	13,1	23,8	98,6	202,9	300,9	398,3	0,0301019	0,9998230
Jour 2	13,2	23,7	97,2	204,7	301,4	397,2	0,0593812	0,9996498
Jour 3	12,9	24,2	98,6	203,6	298,3	399,8	-0,0025999	1,0000150
Jour 4	12,7	25,1	97,2	199,7	308,0	394,8	-0,0026711	1,0000154
Jour 5	13,1	24,0	97,4	203,6	302,7	396,8	0,0525857	0,9996911
<b>Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage :</b>								
Niveau	1	2	3	4	5	6		
Teneur (µg/l)	12,5	25	100	200	300	400		
Jour 1	13,1	23,8	98,6	202,9	300,9	398,3		
Jour 2	13,2	23,7	97,2	204,7	301,5	397,3		
Jour 3	13,0	24,2	98,6	203,6	298,3	399,8		
Jour 4	12,7	25,1	97,2	199,7	308,0	394,8		
Jour 5	13,1	23,9	97,3	203,6	302,7	396,9		

<b>Tableau des biais absolus :</b>						
Niveau	1	2	3	4	5	6
Teneur (µg/l)	12,5	25	100	200	300	400
Jour 1	0,58	-1,21	-1,45	2,87	0,90	-1,69
Jour 2	0,67	-1,32	-2,85	4,72	1,48	-2,69
Jour 3	0,44	-0,83	-1,39	3,65	-1,71	-0,16
Jour 4	0,16	0,08	-2,80	-0,28	8,04	-5,20
Jour 5	0,57	-1,09	-2,65	3,57	2,72	-3,11
Moyenne des biais	0,48	-0,87	-2,23	2,91	2,29	-2,57
Ecart-type des biais	0,20	0,57	0,74	1,90	3,60	1,86
EMA absolu	3,125	5	15	20	30	20
<b>Tableau des biais relatifs :</b>						
Niveau	1	2	3	4	5	6
Teneur (µg/l)	12,5	25	100	200	300	400
Jour 1	4,67	-4,85	-1,45	1,43	0,30	-0,42
Jour 2	5,33	-5,28	-2,85	2,36	0,49	-0,67
Jour 3	3,54	-3,33	-1,39	1,82	-0,57	-0,04
Jour 4	1,25	0,34	-2,80	-0,14	2,68	-1,30
Jour 5	4,56	-4,37	-2,65	1,78	0,91	-0,78
EMA % relatif	25	20	15	10	10	5

*Tableau 66 : Etude de l'étalonnage interne de la simazine en partie basse de la réponse*

<b>Tableau du signal obtenu pour la simazine sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction linéaire de type :</b>								
Niveau	1	2	3	4	5	6	y = b + ax	
Teneur (µg/l)	0,250	0,875	1,25	2,50	6,25	12,50	b	a
Jour 1	0,249	0,855	1,32	2,41	6,32	12,48	0,0005011	0,9998304
Jour 2	0,261	0,949	1,21	2,39	6,42	12,43	0,0140001	0,9980106
Jour 3	0,252	0,951	1,31	2,31	6,23	12,64	-0,0258327	1,0091004
Jour 4	0,252	0,929	1,25	2,43	6,31	12,48	0,0080512	0,9990135
Jour 5	0,247	0,934	1,23	2,33	6,47	12,41	0,0045473	0,9987605
<b>Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage :</b>								
Niveau	1	2	3	4	5	6		
Teneur (µg/l)	0,250	0,875	1,25	2,50	6,25	12,50		
Jour 1	0,249	0,855	1,32	2,41	6,32	12,48		
Jour 2	0,247	0,937	1,20	2,38	6,42	12,44		
Jour 3	0,275	0,968	1,32	2,32	6,20	12,54		
Jour 4	0,244	0,922	1,25	2,42	6,31	12,48		
Jour 5	0,243	0,931	1,23	2,33	6,47	12,42		

<b>Tableau des biais absolus :</b>						
Niveau	1	2	3	4	5	6
Teneur ( $\mu\text{g/l}$ )	0,250	0,875	1,25	2,50	6,25	12,5
Jour 1	-0,001	-0,020	0,066	-0,090	0,067	-0,020
Jour 2	-0,003	0,062	-0,048	-0,123	0,173	-0,061
Jour 3	0,025	0,093	0,070	-0,184	-0,054	0,050
Jour 4	-0,006	0,047	-0,004	-0,081	0,060	-0,017
Jour 5	-0,007	0,056	-0,019	-0,175	0,224	-0,079
Moyenne des biais	0,002	0,047	0,013	-0,131	0,094	-0,026
Ecart-type des biais	0,013	0,042	0,052	0,047	0,108	0,050
EMA absolu	0,15	0,175	0,1875	0,25	0,625	0,625
<b>Tableau des biais relatifs :</b>						
Niveau	1	2	3	4	5	6
Teneur ( $\mu\text{g/l}$ )	0,25	0,875	1,25	2,50	6,25	12,5
Jour 1	-0,58	-2,33	5,26	-3,60	1,07	-0,16
Jour 2	-1,00	7,07	-3,81	-4,93	2,76	-0,49
Jour 3	10,1	10,6	5,59	-7,37	-0,86	0,40
Jour 4	-2,32	5,36	-0,31	-3,23	0,96	-0,13
Jour 5	-2,90	6,35	-1,52	-6,99	3,59	-0,63
EMA % relatif	25	20	15	10	10	5

### Conclusion :

Etant donné que l'écart calculé entre les valeurs théorique et expérimentale est inférieur à l'EMA (absolu ou relatif) fixé pour chaque niveau de concentration, la fonction d'étalonnage est considérée comme acceptable dans les domaines étudiés en partie basse et haute de la gamme.

### **4.3. Etude de l'exactitude de la méthode d'analyse**

Dans le domaine d'application de la méthode, ce plan d'essai a pour objectif d'évaluer les caractéristiques de performance de la méthode (répétabilité, fidélité intermédiaire et biais), à 3 niveaux de concentration (de l'ordre de la limite de quantification ou LOQ, de 20% et 80% du domaine d'application) sur 5 sols agricoles. Pour chaque niveau de concentration sont calculées les données d'exactitude de la méthode dont les biais devant être inférieurs aux EMA fixés pour la validation. En particulier, ce plan a pour objectif de vérifier qu'un niveau de concentration donné peut être considéré comme la limite de quantification du laboratoire. Les 5 sols agricoles ont ainsi été dopés en PPP aux niveaux de concentration de 1  $\mu\text{g/kg}$ , 10  $\mu\text{g/kg}$

et 40 µg/kg. Ces 5 sols ont également été analysés sans dopage afin d'estimer d'éventuelles concentrations résiduelles lesquelles ont été retranchées des concentrations relevées pour les sols dopés. Pour chaque niveau de concentration, un EMA a été fixé.

#### 4.3.1. Les sols dopés en triazines

Le tableau de l'Annexe 39 présente, pour chaque triazine, les rendements moyens et coefficients de variation obtenus pour chaque échantillon dopé, mais aussi pour l'ensemble des sols agricoles et l'ensemble des 6 matrices étudiées. Les performances de la méthode pour un ajout de triazines à 40 µg/kg sont représentées dans la figure 55.

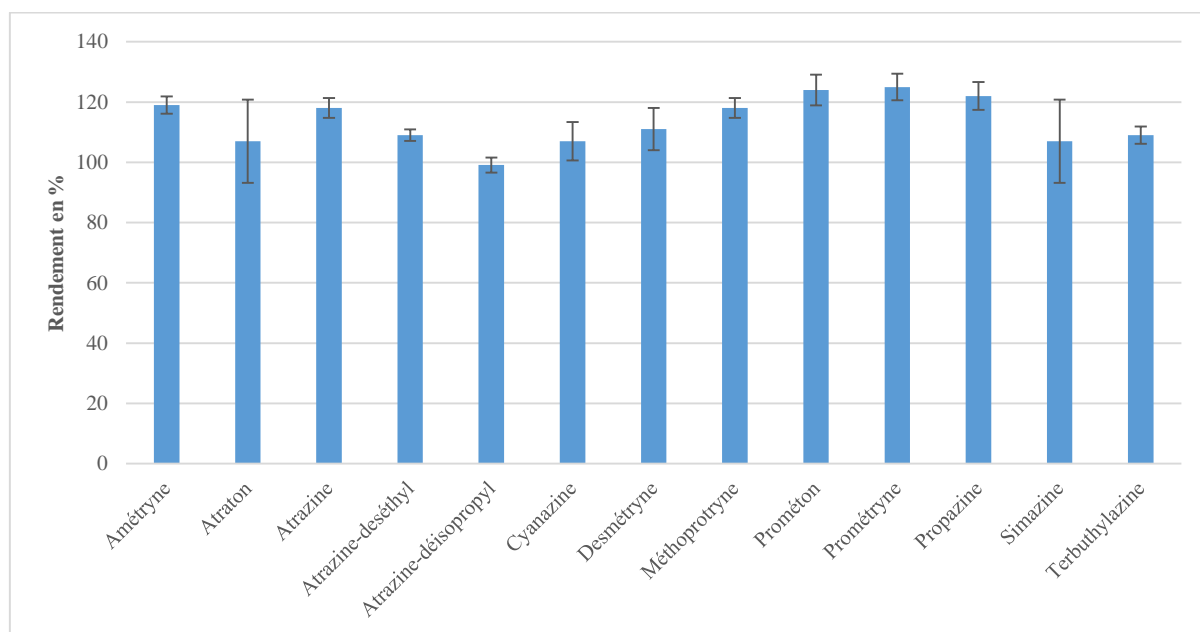


Figure 55 : Rendement moyen des triazines pour les 5 sols dopés à 40 µg/kg

#### Conclusion :

Les rendements moyens des triazines dans les 5 sols agricoles sont compris entre 99,1% et 125,2% et les coefficients de variation sont inférieurs à 13,8%.

Le tableau de l'Annexe 40 présente, pour chaque triazine, les rendements moyens et coefficients de variation obtenus pour chaque échantillon dopé, mais aussi pour l'ensemble des 5 sols agricoles et l'ensemble des 6 matrices étudiées. Les performances de la méthode pour un ajout de triazines à 10 µg/kg sont représentées dans la figure 56.

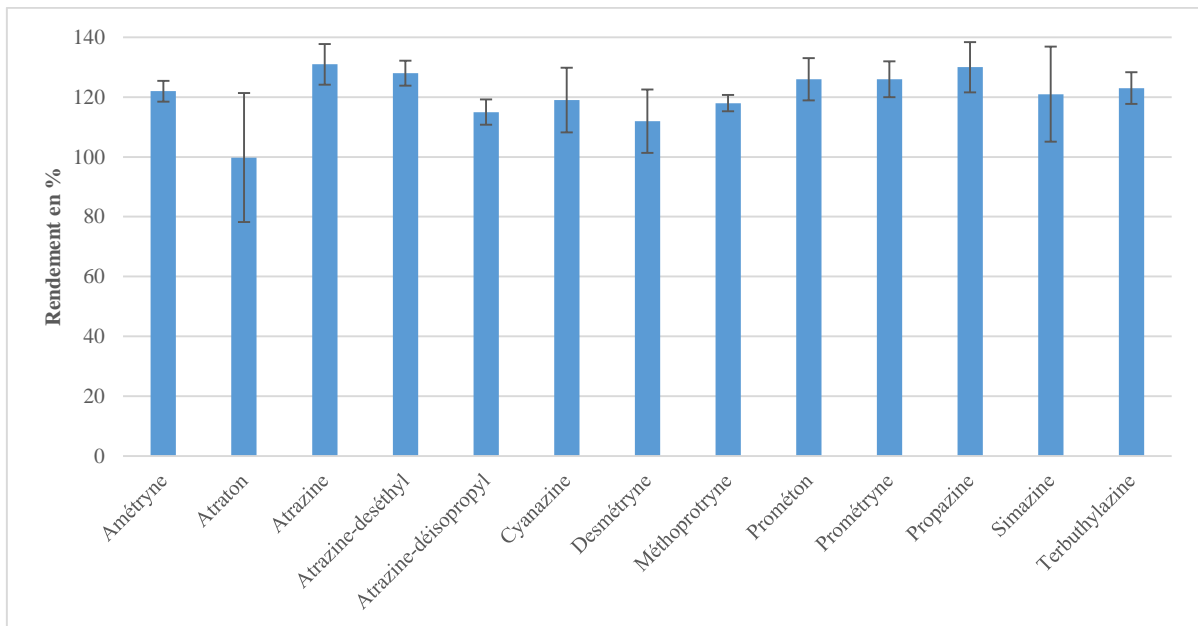


Figure 56 : Rendement moyen des triazines pour les 5 sols dopés à 10 µg/kg

**Conclusion :**

Les rendements moyens des triazines dans les 5 sols agricoles sont compris entre 99,8% et 130,5% et les coefficients de variation sont inférieurs à 21,6%.

Le tableau de l'Annexe 41 présente, pour chaque triazine, les rendements moyens et coefficients de variation obtenus pour chaque échantillon dopé, mais aussi pour l'ensemble des 5 sols agricoles et l'ensemble des 6 matrices étudiées. Les performances de la méthode pour un ajout de triazines à 1 µg/kg sont représentées dans la figure 57.

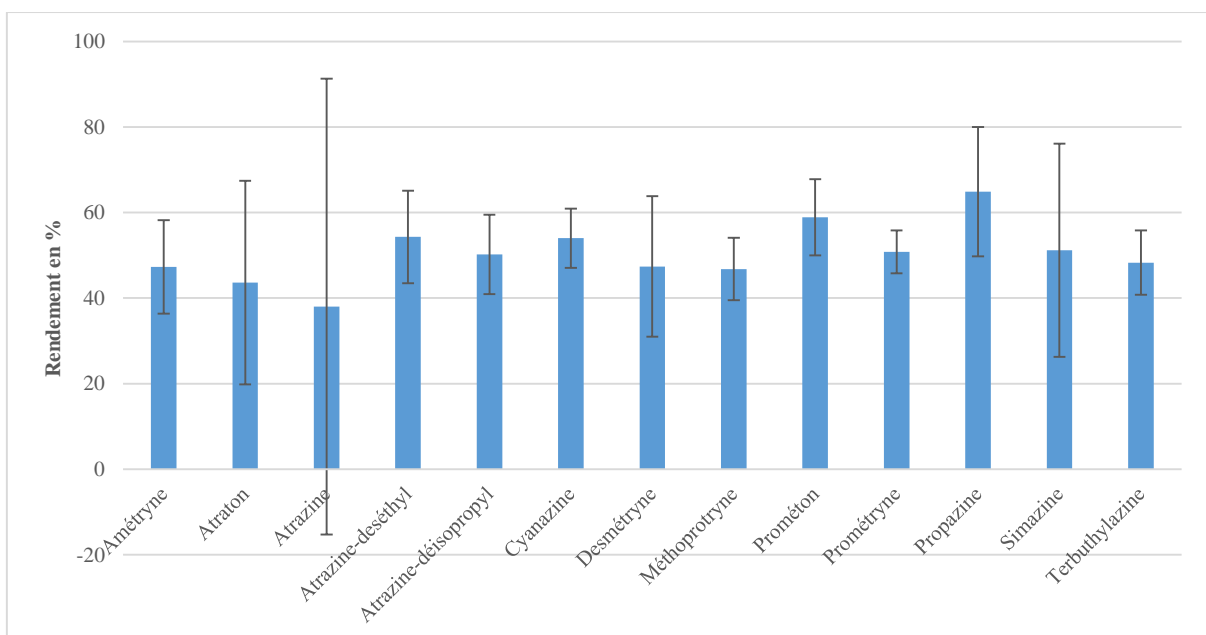


Figure 57 : Rendement moyen des triazines pour les 5 sols dopés à 1 µg/kg

### Conclusion :

Les rendements moyens des triazines dans les 5 sols agricoles sont compris entre 38,0% et 64,9% et les coefficients de variation sont inférieurs à 53,3%. Ces résultats sont acceptables pour un ajout au niveau de la limite de quantification.

#### **4.3.2. Les phénylurées**

Le tableau de l'Annexe 42 présente, pour chaque phénylurée, les rendements moyens et les coefficients de variation obtenus pour chaque échantillon dopé, mais aussi pour l'ensemble des 5 sols agricoles et l'ensemble des 6 matrices étudiées. Les performances de la méthode pour un ajout de phénylurées à hauteur de 80% du domaine d'application sont représentées dans la figure 58.

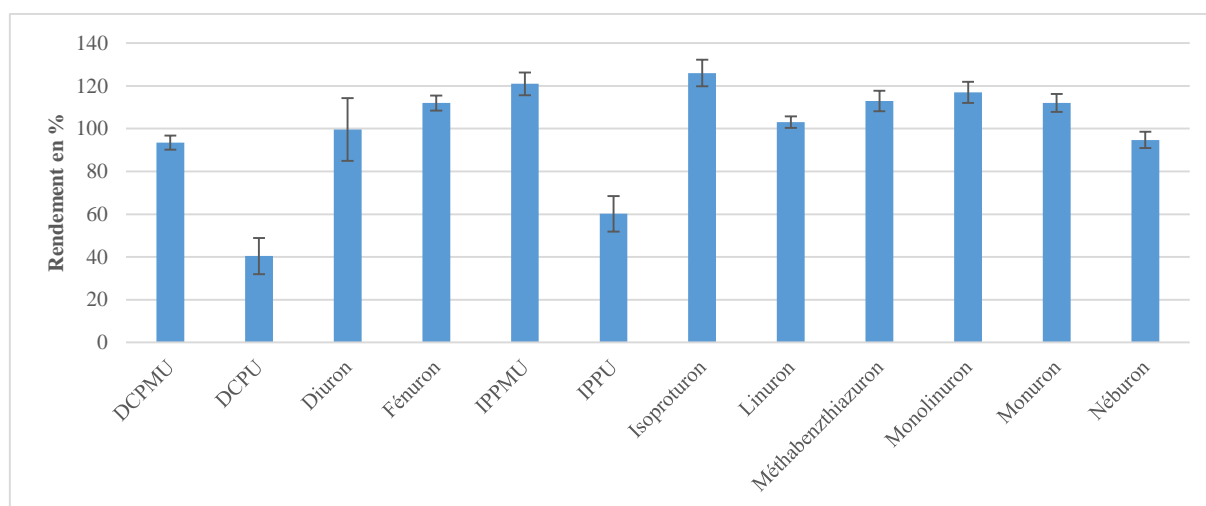


Figure 58 : Rendement moyen des phénylurées pour les 5 sols dopés à 40 µg/kg

### Conclusion :

A l'exception des DCPU et IPPU, les rendements moyens des phénylurées dans les 5 sols agricoles sont compris entre 93,5% et 125,7% et les coefficients de variation sont inférieurs à 14,7%. Toutefois, les rendements moyens des DCPU et IPPU ne sont pas optimaux car respectivement de 40,4% et 60,2%, mais de fidélité intermédiaire très satisfaisante avec des coefficients de variation respectifs de 8,5% et 8,3%.

Le tableau de l'Annexe 43 présente, pour chaque phénylurée, les rendements moyens et coefficients de variation obtenus pour chaque échantillon dopé, mais aussi pour l'ensemble des 5 sols agricoles et l'ensemble des 6 matrices étudiées. Les performances de la méthode pour un ajout de phénylurées à 10 µg/kg sont représentées dans la figure 59.

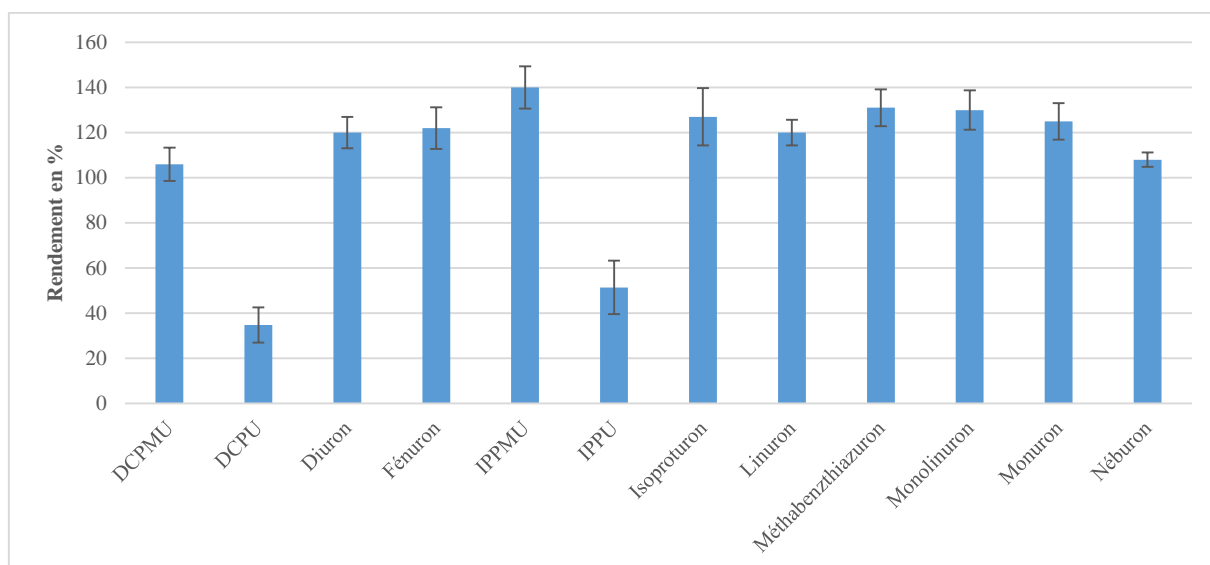


Figure 59 : Rendement moyen des phénylurées pour les 5 sols dopés à 10 µg/kg

**Conclusion :** A l'exception des DCPU et IPPU, les rendements moyens des phénylurées dans les 5 sols agricoles sont compris entre 106,2% et 139,6% et les coefficients de variation sont inférieurs à 12,7%. Les rendements moyens des DCPU et IPPU ne sont pas optimaux car respectivement de 34,7% et 51,4%, mais de fidélité intermédiaire très satisfaisante avec des coefficients de variation respectifs de 7,8% et 11,9%.

Le tableau de l'Annexe 44 présente, pour chaque phénylurée, les rendements moyens et coefficients de variation obtenus pour chaque échantillon dopé, mais aussi pour l'ensemble des 5 sols agricoles et l'ensemble des 6 matrices étudiées. Les performances de la méthode pour un ajout de phénylurées à hauteur de la limite de quantification, soit 1 µg/kg, sont représentées dans la figure 60.

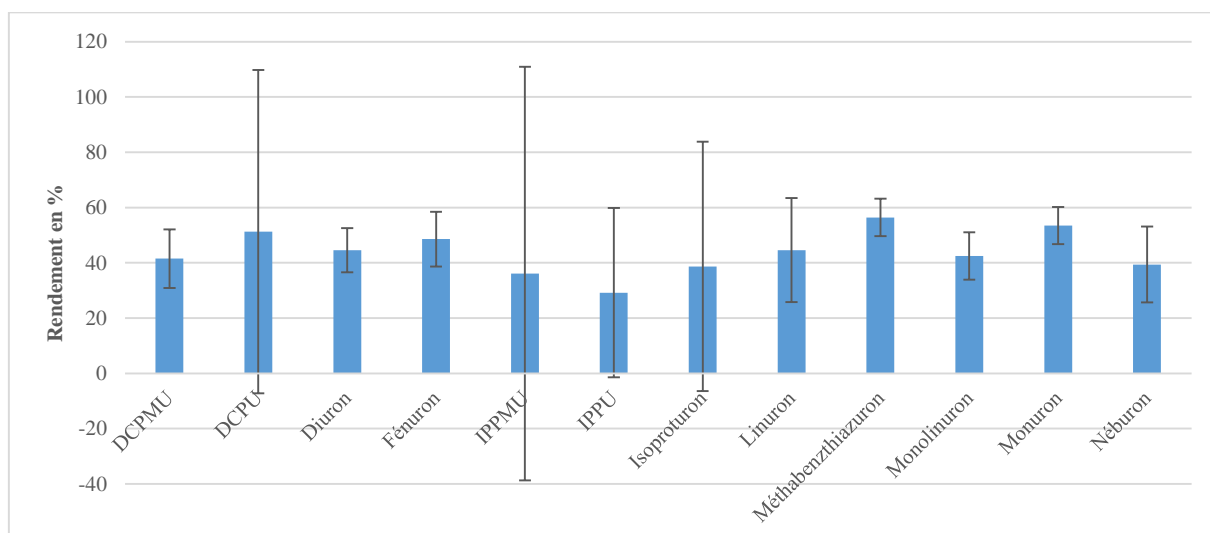


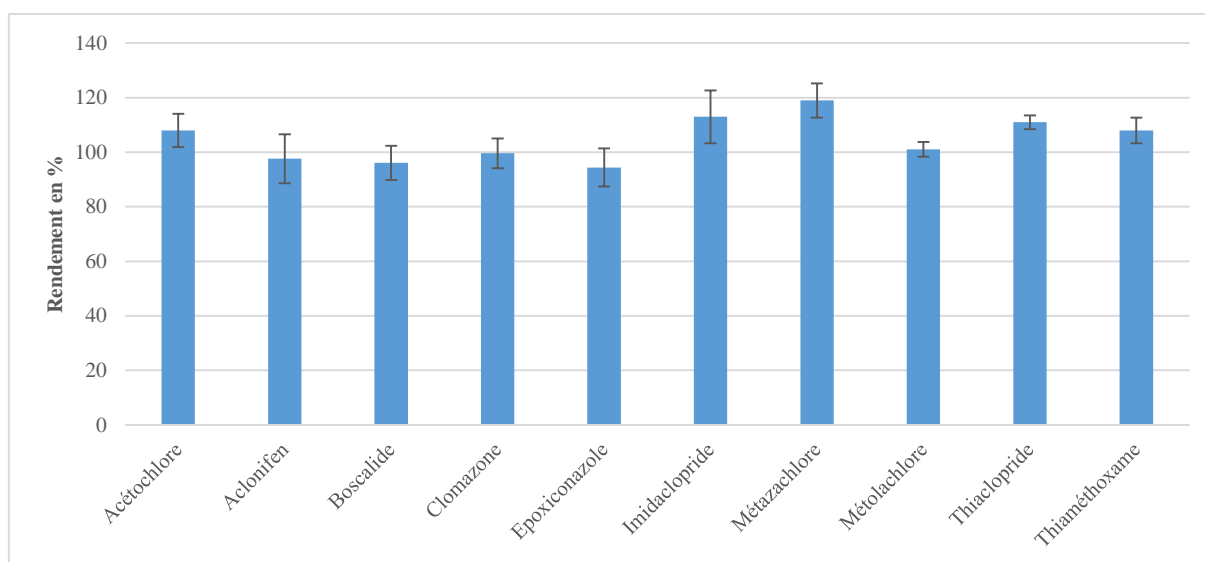
Figure 60 : Rendement moyen des phénylurées pour les 5 sols dopés à 1 µg/kg

### Conclusion :

Les rendements moyens des phénylurées dans les 5 sols agricoles sont compris entre 29,2% et 56,4% et les coefficients de variation sont inférieurs à 58,5% à l'exception de l'IPPMU avec 74,8%.

#### **4.3.3. Les PPP émergents**

Le tableau de l'Annexe 45 présente, pour chaque produit phytopharmaceutique émergent, les rendements moyens et les coefficients de variation obtenus pour chaque échantillon dopé, mais aussi pour l'ensemble des 5 sols agricoles et l'ensemble des 6 matrices étudiées. Les performances de la méthode pour un ajout de produits émergents à 40 µg/kg sont représentées dans la figure 61.



*Figure 61 : Rendement moyen des PPP émergents pour les 5 sols dopés à 40 µg/kg*

### Conclusion :

Les rendements moyens des produits émergents dans les 5 sols agricoles sont compris entre 94,4% et 119,0% et les coefficients de variation sont inférieurs à 9,7%.

Le tableau de l'Annexe 46 présente, pour chaque composé, les rendements moyens et coefficients de variation obtenus pour chaque échantillon dopé, mais aussi pour l'ensemble des 5 sols agricoles et l'ensemble des 6 matrices étudiées. Les performances de la méthode pour un ajout de produits émergents à hauteur de 10 µg/kg sont représentées dans la figure 62.



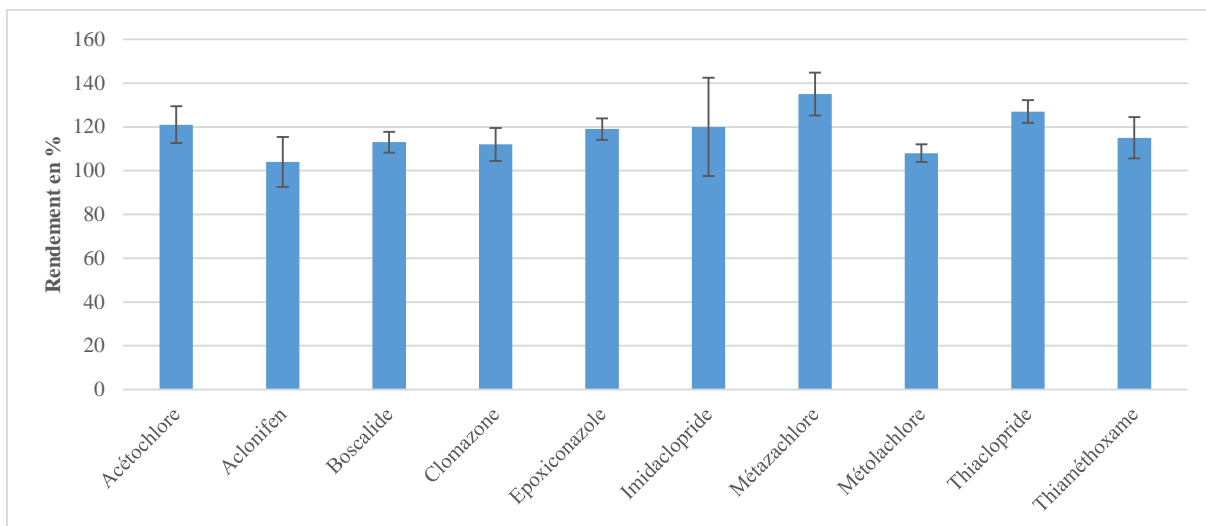


Figure 62 : Rendement moyen des PPP émergents pour les 5 sols dopés à 10 µg/kg

**Conclusion :** Les rendements moyens des produits émergents dans les 5 sols agricoles sont compris entre 104,1% et 135,1% et les coefficients de variation sont inférieurs à 22,5%.

Le tableau de l'Annexe 47 présente, pour chaque produit PPP, les rendements moyens et coefficients de variation obtenus pour chaque échantillon dopé, mais aussi pour l'ensemble des 5 sols agricoles et l'ensemble des 6 matrices étudiées. Les performances de la méthode pour un ajout de produits émergents à 1 µg/kg sont représentées dans la figure 63.

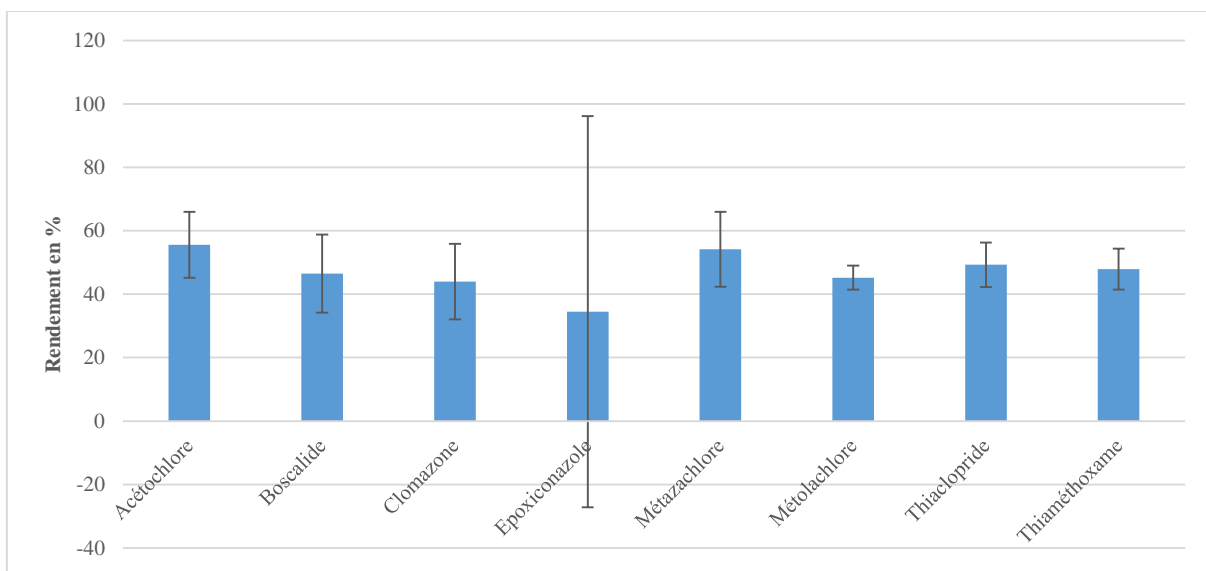


Figure 63 : Rendement moyen des PPP émergents pour les 5 sols dopés à 1 µg/kg

**Conclusion :** Les rendements moyens des produits émergents dans les 5 sols agricoles sont compris entre 34,5% et 55,6% et les coefficients de variation sont inférieurs à 12,3% à l'exception de l'époxiconazole avec 61,7%.

#### 4.3.4. Validation statistique de l'exactitude de la méthode

Tableau 67 : validation statistique de l'exactitude de la méthode d'analyse ciblée (atrazine)

Sol A	Atrazine						
5 µg/L	A1	A2	Moyenne	Variance	Variance des moyennes		
série 1	2,41	2,32	2,37	0,0046	0,0558		
série 2	2,74	3,02	2,88	0,0403			
série 3	2,32	2,04	2,18	0,0389			
série 4	2,32	2,44	2,38	0,0080			
série 5	2,40	2,37	2,39	0,0006			
série 6	2,60	2,43	2,51	0,0149			
40 µg/L	A1	A2	Moyenne	Variance	Variance des moyennes		
série 1	58,52	67,56	63,04	40,84	6,90		
série 2	63,56	70,15	66,86	21,74			
série 3	67,13	70,63	68,88	6,12			
série 4	70,07	67,23	68,65	4,04			
série 5	69,72	69,58	69,65	0,01			
série 6	72,10	68,28	70,19	7,29			
200 µg/L	A1	A2	Moyenne	Variance	Variance des moyennes		
série 1	211	209	210,0	2,76	191,58		
série 2	224	225	224,3	0,45			
série 3	214	198	206,2	121,43			
série 4	227	258	242,6	502,99			
série 5	215	202	208,7	79,38			
série 6	213	212	212,7	0,13			
Atrazine					Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Ref sol					Sol A	Sol A	Sol A
concentration sans dopage (µg/L)					0	19	19
concentration de dopage (µg/L)					5	40	200
concentration de référence (µg/L)					5	59	219
incertitude type sur la concentration de référence (%)					30	20	10
EMA exactitude (%)					60	30	20
Nombre de séries					6	6	6
Nombre de répétitions par série					2	2	2
Moyenne générale (µg/kg)					2,45	67,88	217,39
Biais absolu (µg/kg)					-2,55	8,88	-1,61
Biais relatif (en % de la concentration de référence)					-10,20	10,44	-0,74
Ecart-type de répétabilité (Sr)					0,13	3,65	10,86
CV de répétabilité (%)					5,46	5,38	4,99
Ecart-type de fidélité intermédiaire (Sfi)					0,27	4,24	17,02
CV de fidélité intermédiaire (%)					10,85	6,25	7,83
Limite d'acceptabilité basse (REF-EMA(%)*REF/100)					2	41	175
Limite d'acceptabilité haute (REF+EMA(%)*REF/100)					8	77	263
Limite basse tolérance (Z - 2*Sfi)					2	59	183
Limite haute tolérance (Z + 2*Sfi)					3	76	251

Le tableau 67 détaille les calculs statistiques pour l'étude de l'exactitude selon la norme NF XP X31-131 pour l'atrazine.

Conclusion :

Les limites basse et haute de tolérance sont bien comprises entre les limites d'acceptabilité basse et haute pour les trois niveaux de concentration dont la limite de quantification (5 µg/L dans l'extrait final soit 1 µg/kg dans le sol).

Conformément à la norme NF XP X31-131, la justesse de la méthode est vérifiée sur 6 échantillons de sol analysés en triplicat (en condition de répétabilité) dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 68.

*Tableau 68 : Vérification de la justesse de la méthode (atrazine)*

Sols	Dopage µg/L	Rendement en % Répétitions			Rdt de référence %	EMA %	Ecart absolu sur rendement			EMA absolu	Bilan
		1	2	3							
Sol A	200	103,4	115,0	110,6	100	20	3,4	15,0	10,6	+/- 20	conforme
Sol B	40	112,5	124,5	125,9	100	30	12,5	24,5	25,9	+/- 30	conforme
Sol C	5	48,3	46,4	54,7	100	60	-51,7	-53,6	-45,3	+/- 60	conforme
Sol D	40	129,8	125,6	128,3	100	30	29,8	25,6	28,3	+/- 30	conforme
Sol E	200	114,5	112,7	114,0	100	20	14,5	12,7	14,0	+/- 20	conforme
Sol F	5	48,1	47,4	52,0	100	60	-51,9	-52,6	-48,0	+/- 60	conforme

Conclusion :

Les écarts absolus sont tous inférieurs à l'EMA choisi pour chaque niveau de concentration dont la limite quantification (5 µg/L dans l'extrait final soit 1 µg/kg dans le sol). Les performances de la méthode en termes d'exactitude sont validées.

A noter que pour les composés DCPU et IPPU, dont les rendements étaient respectivement de 40 et 60 % pour les sols dopés à 40 µg/kg, un facteur multiplicateur de correction de rendement devra être appliqué pour leur quantification dans les sols, respectivement 2,5 et 1,7.

## 5. Application de la méthode validée aux autres composés organiques

Les 6 matrices solides étudiées ont été chargées en composés organiques à une concentration de 40 µg/kg.

### 5.1. Les produits pharmaceutiques

Le tableau de l'Annexe 48 présente, pour chaque produit pharmaceutique, les rendements moyens et coefficients de variation obtenus pour chaque échantillon dopé, mais aussi pour l'ensemble des 5 sols agricoles et l'ensemble des 6 matrices étudiées. Les performances de la méthode pour un ajout de produits pharmaceutiques à hauteur de 80% du domaine d'application (40 µg/kg) sont représentées dans la figure 64.

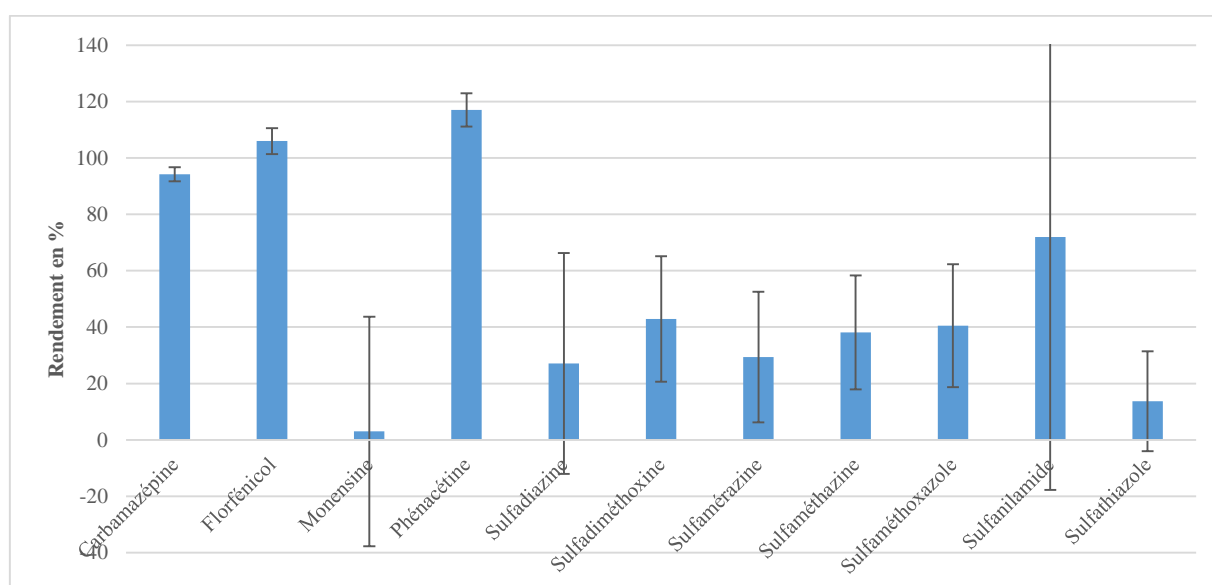


Figure 64 : Rendement moyen des produits pharmaceutiques pour les 5 sols dopés à 40 µg/kg

### Conclusion :

Les rendements moyens des produits pharmaceutiques dans les 5 sols agricoles sont compris entre 3,0% et 117,0% et les coefficients de variation entre 2,5% et 89,7%. D'autre part, des produits pharmaceutiques n'ont pas été détectés (ciprofloxacine, danofloxacine, diclofénac, enrofloxacine, gemfibrozil, norfloxacine, ofloxacine, orbifloxacine, oxytétracycline, tétracycline) ou ont été détectés mais avec des résultats partiels et/ou peu répétables (dicyclanil, fluoxétine, sulfabenzamide, triméthoprime). Les composés carbamazépine, florfenicol et phénacétine ont un rendement (entre 80 et 120%) et un coefficient de variation (< 20%) très satisfaisants ce qui permet d'envisager leur quantification à titre indicatif, sans facteur de correction, lors de l'étude de sols français avec l'acétonitrile comme solvant d'extraction.

## 5.2. Les hormones

Le tableau de l'Annexe 49 présente, pour chaque hormone, les rendements moyens et coefficients de variation obtenus pour chaque échantillon dopé, mais aussi pour l'ensemble des 5 sols agricoles et l'ensemble des 6 matrices étudiées. Les performances de la méthode pour un ajout d'hormones à hauteur de 80% du domaine d'application (40 µg/kg) sont représentées dans la figure 65.

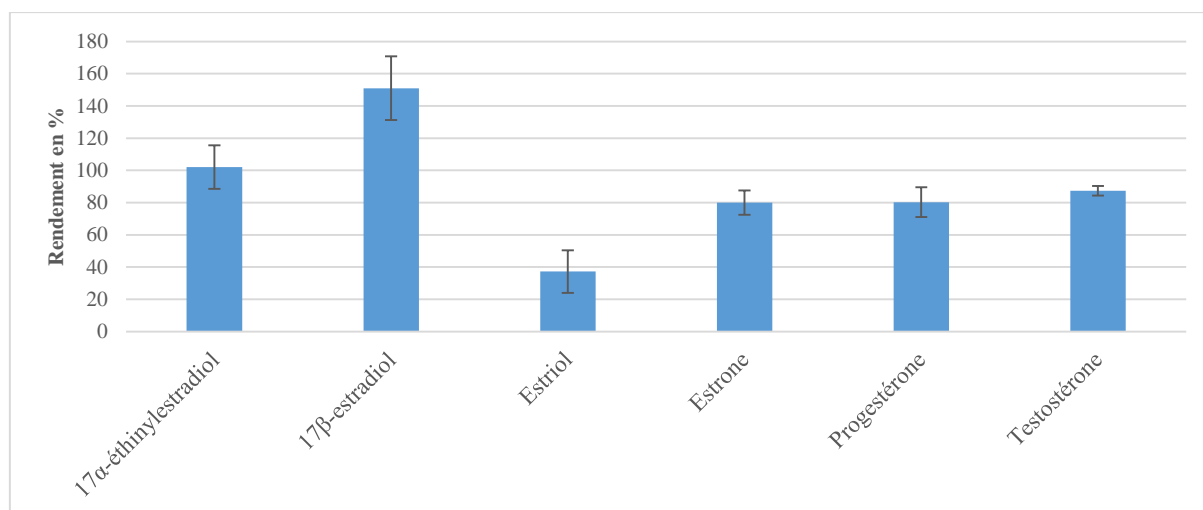


Figure 65 : Rendement moyen des hormones pour les 5 sols dopés à 40 µg/kg

### Conclusion :

Les rendements moyens des hormones dans les 5 sols agricoles sont compris entre 37,3% et 151,0% et les coefficients de variation entre 3,0% et 19,8%. D'autre part, la 17α-estradiol a été détectée uniquement dans les sols agricoles A, B et C avec des rendements de 37,3% à 77,9% et des coefficients de variation de 15,5 à 26,9%. Les hormones 17α-éthynylestradiol, estrone, progestérone et testostérone ont un rendement (entre 80 et 120%) et un coefficient de variation (< 20%) très satisfaisants ce qui permet d'envisager leur quantification à titre indicatif, sans facteur de correction, lors de l'étude de sols français avec l'acétonitrile comme solvant d'extraction. La quantification de la 17β-estradiol et de l'estriol pourrait être exploitée moyennant l'application d'un facteur de correction respectivement de 0,7 et 2,5 lors de l'étude des sols français, avec l'acétonitrile comme solvant d'extraction.

La méthode d'analyse validée pour les produits phytopharmaceutiques permet d'extraire à l'aide de l'acétonitrile les produits pharmaceutiques et les hormones mais avec des rendements et des répétabilités variables et plus ou moins satisfaisants selon les composés.

Aussi, des essais complémentaires ont été réalisés pour essayer d'améliorer les performances d'analyse de ces composés organiques.

## 6. Impact de l'humidité des sols sur le rendement de la méthode validée

Les performances de la méthode d'analyse à l'aide de l'extractant « acétonitrile » sont ici vérifiées dans le cas d'une application du protocole analytique sur des sols à l'état frais et tamisés à 4 mm, par conséquent sans étape préalable de séchage à l'air. Les 5 sols du Nord/Pas-de-Calais et le sable de Fontainebleau ont été analysés en duplicat, d'une part non dopés et d'autre part dopés en CTO de manière à obtenir une teneur de 40 µg/kg dans le sol. Chaque prise d'essai de 10 g de sol est humidifiée par un volume de 2 ml d'eau ultrapure, mélangée à la célite, déposée dans la cellule d'extraction PLE, dopée en CTO et laissée sur paillasse à température ambiante et à l'obscurité pendant une nuit pour maturation. Le lendemain, les sols non dopés sont également humidifiés par 2 ml d'eau ultrapure avant leur conditionnement en cellule PLE d'extraction. Les sols non dopés et dopés sont analysés selon le mode opératoire de la méthode validée pour les PPP à l'aide de l'acétonitrile. Le volume d'eau apportée aux sols correspond à une humidité de 20% pour les sols à l'état frais, niveau le plus haut généralement observé (Annexe 25).

### Conclusion :

Les résultats sont satisfaisants pour la plupart des CTO avec des rendements supérieurs à 80 % et des coefficients de variation inférieurs à 10 % (Annexe 50 : Rendement des CTO pour les sols d'humidité à 20 %). Les rendements des métabolites DCPU et IPPU sont en adéquation avec le niveau de rendement obtenu avec la méthode validée. Des rendements inférieurs à 70 % sont observés pour les hormones. L'analyse non ciblée des sols à l'état frais de la région Centre – Val de Loire peut être envisagée afin de limiter les pertes de composés organiques éventuellement sensibles au séchage à l'air.

## 7. Etude de rendement de l'extraction à l'eau ultrapure

L'extraction à l'eau pure des sols agricoles est privilégiée de manière à détecter au mieux les composés très polaires présents dans les sols. L'extractant eau ultrapure a été utilisé dans les mêmes conditions d'extraction PLE utilisées pour l'extractant acétonitrile pur, soit une

température de 80°C, une pression de 150 Bars et 2 cycles d'extraction de 5 minutes chacun. Les 5 sols agricoles et le sable de Fontainebleau ont été dopés avec les composés organiques étudiés à hauteur de 80% du domaine d'application soit en théorie 200 µg/L dans les extraits ou 40 µg/kg dans les sols. Les essais ont été réalisés en double pour chaque sol dopé. L'extraction PLE à l'eau ultrapure a été suivie d'une étape d'extraction sur cartouche SPE permettant le passage de composés organiques d'extraits aqueux à des extraits méthanoliques.

L'étape d'extraction est suivie d'une étape de concentration / purification des extraits aqueux par la technique Solid-Phase Extraction (SPE). Cette méthode SPE a été développée antérieurement au laboratoire d'analyse des sols d'Arras pour l'analyse ciblée en LC-MS/MS des triazines et phénylurées, méthode accréditée par le Cofrac (comité français d'accréditation) et appliquée sur des sols du RMQS (réseau de la mesure et de la qualité des sols) dans le cadre de l'étude de l'état des sols français [Gis Sol, rapport, 2011].

Une cartouche SPE (soli-phase extraction) de type Waters Oasis HLB 500 mg est utilisée pour l'extraction sélective des composés organiques dissous dans les extraits aqueux. La cartouche est conditionnée successivement par 10 ml de méthanol pur et 10 ml d'eau ultrapure. L'extrait aqueux de sol est alors déposé goutte à goutte sur la cartouche et cette dernière est rincée par 10 ml d'eau ultrapure après le dépôt. La cartouche est ensuite séchée à l'aide d'une aspiration négative par une pompe à vide pendant au moins 30 minutes. Un volume de 10 ml de méthanol pur est déposé pour une élution goutte à goutte des composés organiques retenus sélectivement sur l'adsorbant. Les extraits méthanoliques sont évaporés partiellement jusqu'à environ 5 ml à l'aide d'évaporateurs à effet rotatif avec un bain-marie à 60°C et une pression de vide à 300 mBars. Les extraits résiduels sont évaporés à sec sous un léger flux d'azote (0,8 Bars).

Les résidus secs sont repris par 2,000 ml de méthanol pur avec un temps de contact de 30 à 45 minutes pour une redissolution des composés organiques. Les extraits méthanoliques sont alors filtrés sur filtre PTFE (téflon) de 0,20 µm de granulométrie et déposés dans un flacon de 2 ml pour injection. Les extraits de sols sont analysés en LC-QTOF-MS et les rendements calculés à l'aide des résultats corrigés si besoin par le blanc de méthode correspondant à chaque type de sol analysé sans dopage.

Les rendements moyens des 5 sols agricoles étudiés et les coefficients de variation, calculés en étalonnage externe, sont regroupés dans le tableau de l'**Annexe 51**.

Les comparaisons des rendements et des coefficients de variation pour les méthodes d'extraction acétonitrile et eau ultrapure sont représentées ci-dessous.

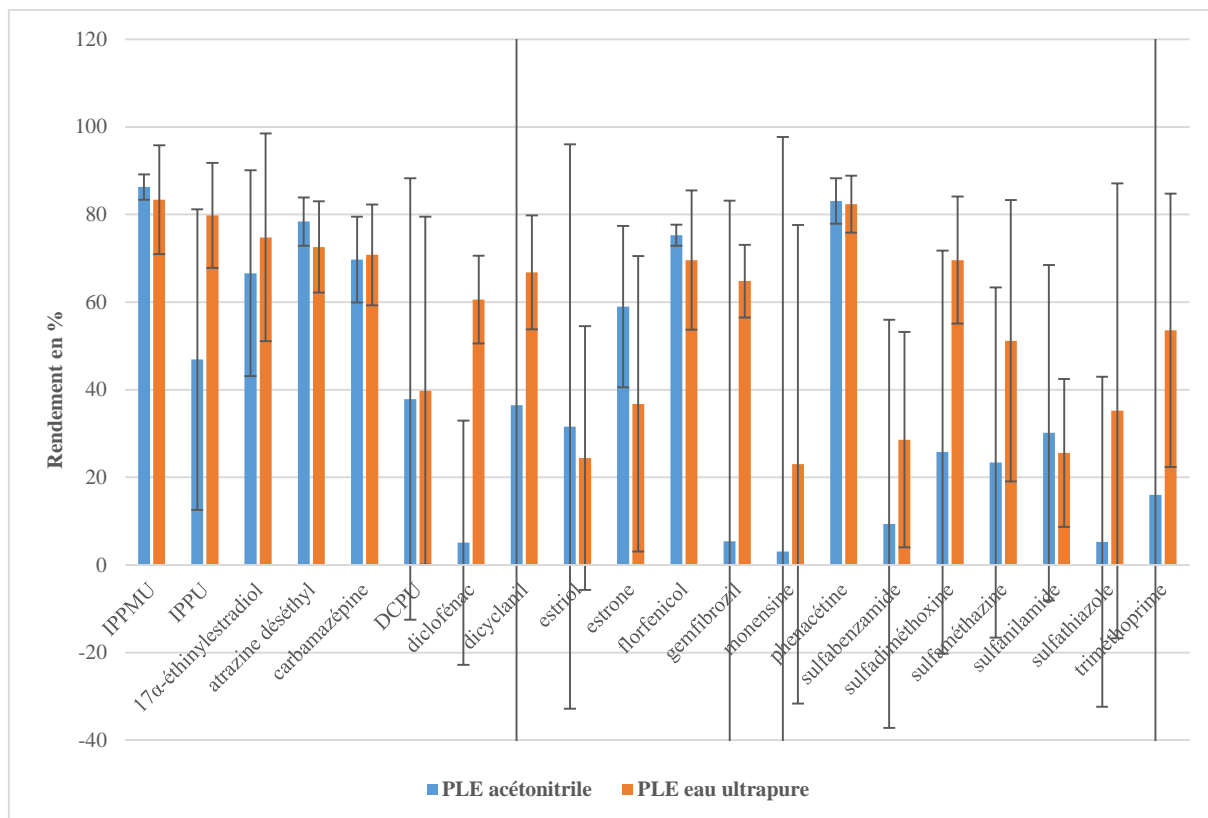


Figure 66 : Rendement moyen en % des CTO extraits dans les 5 sols à l'acétonitrile et l'eau ultrapure

### Conclusion :

L'extraction à l'eau ultrapure des 5 sols dopés permet d'obtenir de meilleurs rendements pour 12 des 20 composés organiques désignés ci-dessus. L'amélioration du rendement de récupération peut atteindre un facteur 10 dans le cas des produits pharmaceutiques diclofénac et gemfibrozil. De plus, les coefficients de variation sont inférieurs pour les extraits aqueux par rapport aux extraits « acétonitrile » avec une très forte réduction pour les produits pharmaceutiques tels que le dicyclanil, le gemfibrozil et le triméthoprime. Les composés IPPMU, carbamazépine et phénacétine ont des rendements équivalents, supérieurs à 70% pour les deux méthodes d'extraction et des coefficients de variation très faibles. Cela permet de souligner l'efficacité de la méthode d'extraction acétonitrile caractérisée par l'absence d'étape de purification des extraits avant leur analyse en LC-QTOF-MS.

Etant donné l'amélioration de la détection et de l'amplitude de composés organiques plus polaires, l'étude non ciblée des sols français a été menée à l'aide de deux extractants, l'acétonitrile et l'eau ultrapure.



## PARTIE 4 : ANALYSE NON CIBLÉE DES SOLS AGRICOLES

---

### 1. Les sols agricoles

#### 1.1. *Origine et nature des sols*

L'analyse non ciblée a été réalisée sur une population de 40 sols agricoles provenant de la région Centre – Val de Loire et, en particulier, des départements Cher, Eure-et-Loir, Indre, Indre-et-Loire, Loir-et-Cher et Loiret. Les usages agricoles de ces sols sont des grandes cultures pour 18 sols, des forêts pour 17 sols, des pâtures pour 4 sols et de la vigne pour un sol (**Annexe 25**). Les systèmes de rotations et les traitements phytosanitaires appliqués à certains de ces sols sont indiqués en **Annexe 26** et **Annexe 27**.

#### 1.2. *Caractéristiques des sols*

La caractérisation des sols a été réalisée à partir de l'analyse des sols séchés et tamisés à 2 mm ou broyés à 250 µm pour des prises d'essai inférieures à 1,5 g. Les résultats de cette caractérisation sont donnés dans l'**Annexe 25**. Certains sols forestiers ont des caractéristiques plus ou moins éloignées des 5 sols agricoles du Nord/Pas-de-Calais ayant été le support du développement méthodologique et de la validation de la méthode ciblée des PPP. Parmi les paramètres de caractérisation, la teneur en « Carbone organique » est le paramètre pouvant induire le plus d'impact sur le rendement d'extraction des composés organiques. En effet, le coefficient d'adsorption d'un composé organique total (COT) augmente avec le taux de carbone organique du sol [Barriuso et al., 1996]. La gamme de concentration en COT des sols du Nord/Pas-de-Calais va de 11,71 à 37,9 g/kg. Aussi, parmi les 40 sols analysés, 6 sols forestiers et 1 sol de pâture ont une teneur en COT supérieure à 37,9 g/kg. Toutefois, sur ces 7 sols, 5 sols forestiers ont une concentration en COT légèrement supérieure avec un maximum à 41,9 g/kg. Seuls un sol forestier (sol N°23) et un sol de pâture (N°37) ont une teneur en COT nettement supérieure à 37,9 g/kg, respectivement 64,2 et 59,5 g/kg. Pour ces deux derniers sols, le rendement d'extraction des composés organiques pourrait être plus faible.

### 2. Les méthodes d'analyse appliquées

#### 2.1. Les protocoles d'extraction

La technique d'extraction par solvant chauffé et sous pression (PLE) a été appliquée pour l'extraction des composés organiques dans les sols français en utilisant dans un premier temps comme solvant d'extraction l'acétonitrile pur et dans un second temps l'eau ultrapure.

Pour chaque solvant d'extraction, les paramètres d'extraction sont communs avec une température de 80°C, une pression de 150 Bars et deux cycles d'extraction de 5 minutes.

## **2.2. Le traitement des extraits de sol**

### **2.2.1. Les extraits « acétonitrile »**

Les extraits « acétonitrile » sont concentrés partiellement par rotoévaporation, puis totalement sous léger flux d'azote (cf. Partie 3 § 2.2.4.). Les résidus secs sont repris par 2,000 ml de méthanol pur avec un temps de contact de 30 à 45 minutes pour une redissolution des composés organiques. Les extraits méthanoliques sont alors filtrés sur filtre PTFE (téflon) de 0,20 µm de granulométrie et déposés dans un flacon de 2 ml pour injection.

### **2.2.2. Les extraits aqueux**

Une cartouche SPE (soli-phase extraction) de type Waters Oasis HLB 500 mg est utilisée pour l'extraction sélective des composés organiques dissous dans les extraits aqueux. La cartouche est conditionnée successivement par 10 ml de méthanol pur et 10 ml d'eau ultrapure. L'extrait aqueux de sol est alors déposé goutte à goutte sur la cartouche et cette dernière est rincée par 10 ml d'eau ultrapure après le dépôt. La cartouche est ensuite séchée à l'aide d'une aspiration descendante par une pompe à vide pendant au moins 30 minutes. Un volume de 10 ml de méthanol pur est déposé pour une élution goutte à goutte des composés organiques retenus sélectivement sur l'adsorbant. Les extraits méthanoliques sont concentrés à sec puis repris par 2,000 ml de méthanol et enfin filtrés (cf. Partie 3 § 2.2.4.) avant injection.

## **2.3. La méthode de chromatographie**

Les paramètres de la méthode de chromatographie sont identiques pour tous les extraits de sols à analyser et quelle que soit la méthode de spectrométrie de masse. Un volume de 5 µL d'extrait de sol est injecté en LC-QTOF-MS (cf. Partie 3 §1.3.2.).

## **2.4. Les méthodes de spectrométrie de masse**

### **2.4.1. La méthode d'analyse d'inconnus connus (« suspect »)**

Les extraits de sols obtenus par l'extraction PLE à l'acétonitrile et à l'eau ultrapure ont été analysés en LC-QTOF-MS selon les mêmes conditions chromatographiques. Le paramétrage en masse, pour l'obtention de fichiers utilisables par le logiciel Tasq pour de l'identification de composés organiques présents dans les bases de données adossées à l'outil de criblage, se caractérise par deux mesures indépendantes, l'une en mode full scan MS et

l'autre en mode de fragmentation par MS/MS de toute molécule détectée dans le quadripôle du spectromètre de masse. Pour chaque molécule native détectée, le logiciel Tasq affiche un temps de rétention, une masse exacte, les écarts calculés par rapport au temps de rétention théorique et la masse exacte attendue enregistrés dans les bases de données, ainsi que d'éventuels ions de fragmentation produits en mode MS/MS caractéristiques d'un composé organique et détectés au même temps de rétention.

L'outil LC-QTOF-MS est configuré avec les méthodes de chromatographie et de spectrométrie de masse adaptées à l'analyse non ciblée en mode « suspect ». Les composés organiques sont introduits dans la source d'ionisation (ESI) et ainsi ionisés par électrospray en mode positif lors d'une première séquence d'analyse et en mode négatif lors d'une seconde séquence d'analyse. L'outil est capable d'alterner dans une même séquence d'analyse les modes positif et négatif mais les temps de changement de mode d'ionisation et de stabilisation sont susceptibles de faire perdre de l'information concernant la composition en micropolluants organiques de l'extrait. Lors du passage des ions formés dans le spectromètre de masse quadripolaire, les ions détectés sont fragmentés avec le paramétrage du mode bbCID MS/MS. L'outil enregistre ainsi les caractéristiques des ions précurseurs et des ions de fragmentation, dont le rapport masse sur charge et le temps de rétention. Dans cette configuration, la méthode ne produit pas de spectre de masse/masse des précurseurs mais un mélange d'ions détectés et caractérisés sans pour autant qu'un lien soit fait entre un précurseur et des ions de fragmentation produits. Cette information est en fait analysée a posteriori par le logiciel Tasq en relation avec une base de données sélectionnée. Ainsi, le logiciel Tasq effectue a posteriori une recherche ciblée dans le fichier d'analyse des précurseurs et des ions qualifiants issus de la base de données. Un score d'identification (+) ou (-) est attribué à chacun des quatre critères : rapport masse sur charge ( $m/z$ ), temps de rétention (RT), masse exacte ( $m_{\text{sigma}}$ ), ion qualifiant. L'identification optimale est obtenue avec un score de quatre plus (++++) et l'identification la plus défavorable avec quatre moins (----). Seuls les ions en lien avec les ions contenus dans la base de données sont exploités par le traitement Tasq. Toutefois, l'information sur les ions non reconnus est conservée et disponible avec la possibilité d'obtenir la liste des formules brutes correspondant à ces ions non identifiés. Il est alors possible d'interroger cette information à l'aide d'autres bases de données constituées de formules brutes.

#### **2.4.2. La méthode d'analyse d'inconnus inconnus (NTS)**

L'analyse non ciblée NTS (non-target screening) correspond à la recherche et à l'identification de composés organiques « inconnus inconnus ». L'outil LC-QTOF-MS est

configuré avec la même méthode de chromatographie que le mode « suspect » mais avec une méthode de spectrométrie de masse adaptées à l'analyse non ciblée en mode NTS. La procédure d'ionisation en modes positif et négatif des composés organiques est identique au mode « suspect ». Lors du passage des ions formés dans le spectromètre de masse quadripolaire, les ions détectés sont fragmentés selon le paramétrage auto MS/MS. Le spectromètre effectue pour chaque ion précurseur détecté un spectre de masse. Dans cette configuration, la méthode enregistre un temps de rétention et produit un spectre de masse/masse pour chaque précurseur ce qui permet de relier l'ion précurseur à ses ions de fragmentation. Cette information est en fait analysée a posteriori par le logiciel Métaboscape, outil statistique permettant de regrouper les informations d'un composé organique détecté telles le rapport masse sur charge, le temps de rétention, les isotopes, les adduits, les multichargés, sur la même ligne d'un tableau « Feature table ». A partir de cette étape de réduction de l'information en « feature table », il est possible de créer un projet dans lequel sont rassemblés les différents types d'échantillons analysés comme des étalons organiques, des blancs de méthode et des sols. Le traitement de données est alors paramétré selon entre autres un minimum d'intensité de pic et de points par pic, une gamme de masse, une tolérance maximale autour du temps de rétention. A partir des données d'analyse, le logiciel réalise alors une déconvolution des ions en prenant en compte les adduits, puis une recalibration en masse et enfin un réalignement en temps de rétention de tous les chromatogrammes. A partir de ces données élaborées, un traitement statistique par le logiciel sous forme d'une analyse à composantes principales (ACP) permet d'observer dans l'espace la répartition des échantillons de sol, la distinction éventuelle de groupes de sols homogènes préalablement créés, et de visualiser la répartition des composés organiques détectés (scores et loadings) dans cet espace voire dans les groupes d'échantillons homogènes et distincts. De plus, une liste de composés organiques annotés est constituée (features) en fonction d'une sélection de bases de données externes et des box plot (boîtes à moustaches) sont construites montrant la présence ou l'absence des composés organiques annotés dans les groupes d'échantillons préalablement créés. L'identification des composés organiques, ou l'annotation, est basée sur la masse exacte, le temps de rétention, le spectre de masse/masse et le sigma fit (profil isotopique). L'annotation s'appuie sur l'utilisation de bases de données multiples dont la « target list » ou liste de molécules ciblées, la « spectral library » ou librairie spectrale, la « smart formula » ou formules brutes, la « compound crawler » et la « MetFrag » ou liste de fragments et métabolites. Un score d'annotation, AQ ou annotation quality, est attribué à chaque composé organique identifié selon les quatre critères : masse exacte, temps de rétention, spectre de masse/masse, sigma fit. Il est possible d'annoter les analyses par d'autres bases de données

par exemple la base « BT ou biotransformer » (métabolites issus du métabolisme humain), la base « npatlas » (substances ou toxines issues des plantes), les databases « Norman », la base « EURL », la base « knapsack », ...

### 3. Les résultats d'analyses de solutions d'étalons en mode « suspect »

Les solutions individuelles des composés traces organiques ont été injectées dans la configuration de chromatographie liquide recommandée pour l'exploitation des bases de données Bruker : composition des éluants, gradient et débit de la phase mobile, nature de la colonne de séparation et température du four colonne. Les performances d'identification sont exprimées au travers d'un score d'autant plus positif que l'écart avec la valeur attendue est étroit. Des scores sont exprimés pour le rapport m/z, le temps de rétention (RT), la masse exacte (mSigma) et la détection d'ions qualifiants. Un « Score » global est également défini en fonction des résultats des autres scores. Ces performances ont été obtenues après injection d'une solution d'étalonnage en juin 2021 à l'aide d'une colonne de séparation et d'une pré-colonne inchangées depuis l'installation de l'outil de criblage en 2017. Les éluants constitutifs de la phase mobile sont renouvelés tous les mois. La source d'ionisation (ESI) et le spectromètre de masse sont nettoyés une fois par an.

#### 3.1. Analyse en mode positif

Les résultats d'identification non ciblée du tableau 69 sont obtenus avec l'injection du point de gamme le plus concentré soit 500 µg/L en natifs et 40 µg/L en étalons internes et une identification non-ciblée à l'aide de la base TargetScreener. Des composés organiques natifs et deutérés disponibles ont été ajoutés aux solutions étalons.

Tableau 69 : Performances d'analyse non ciblée « suspect » en mode positif de l'étalon le plus concentré

Analyte	Score	m/z Score	RT Score	mSigma Score	Ions Score	Ecart m/z (mDa)	Ecart RT (min)	mSigma	Exp. Diag. ions	Found Diag. ions
IPPMU	++++	++	++	++	++	-0,20	-0,06	7,5	1	1
IPPU	++++	++	++	++	++	-0,23	-0,06	6,0	1	1
Acétochlore	++++	++	++	++	++	-0,18	-0,07	11,5	3	3
Aclonifen	++++	++	++	++	++	-0,09	-0,06	15,3	1	1
Atraton	++++	++	++	++	++	-0,17	-0,07	4,7	3	3
Atrazine	++++	++	++	++	++	-0,17	-0,07	11,0	4	4
Atrazine déséthyl	++++	++	++	++	++	-0,14	-0,07	10,1	4	4
Atrazine deisopropyl	++++	++	++	++	++	-0,01	-0,04	15,1	4	4
Boscalide	++++	++	++	++	++	-0,10	-0,07	14,5	3	3
Carbamazépine	++++	++	++	++	++	-0,18	-0,06	5,8	2	2
Chlortétracycline	++++	++	++	++	++	0,29	0,05	19,4	1	1
Ciprofloxacine	++++	++	++	++	++	0,16	-0,08	9,5	2	2
Clomazone	++++	++	++	++	++	-0,04	-0,06	18,6	2	2

Analyte	Score	m/z Score	RT Score	mSigma Score	Ions Score	Ecart m/z (mDa)	Ecart RT (min)	mSigma	Exp. Diag. ions	Found Diag. ions
Cyanazine	++++	++	++	++	++	-0,13	-0,06	18,6	2	2
Cyproconazole	++++	++	++	++	++	-0,15	0,04	12,0	3	3
DCPMU	++++	++	++	++	++	-0,14	-0,06	10,9	1	1
DCPU	++++	++	++	++	++	-0,38	-0,05	6,3	1	1
Danofloxacin	++++	++	++	++	++	0,14	-0,07	14,3	2	2
Diclofénac	++++	++	++	++	++	0,28	-0,05	11,4	3	3
Difénoconazole	++++	++	++	++	++	0,27	0,08	18,1	2	2
Diuron	++++	++	++	++	++	-0,31	-0,06	9,9	2	2
Enrofloxacin	++++	++	++	++	++	0,13	-0,07	8,8	2	2
Epoxiconazole	++++	++	++	++	++	-0,08	-0,07	12,0	2	2
Fenpropidine	++++	++	++	++	++	-0,10	-0,06	9,7	2	2
Fénuron	++++	++	++	++	++	-0,06	-0,07	6,9	2	2
Florfénicol	++++	++	++	++	++	0,35	-0,06	17,4	2	2
Fluoxétine	++++	++	++	++	++	-0,09	-0,06	2,9	2	2
Gemfibrozil	++++	++	++	++	++	-0,04	-0,07	3,3	2	2
Imidaclopride	++++	++	++	++	++	0,07	-0,06	7,4	2	2
Isoproturon	++++	++	++	++	++	-0,13	-0,06	5,2	2	2
Isoproturon-d6	++++	++	++	++	++	-0,17	-0,10	6,4	2	2
Linuron	++++	++	++	++	++	-0,23	-0,07	15,6	3	3
Métazachlore	++++	++	++	++	++	-0,23	-0,07	5,3	4	4
Metconazole	++++	++	++	++	++	0,08	0,06	10,5	2	2
Méthabenzthiazuron	++++	++	++	++	++	-0,16	-0,07	10,8	2	2
Méthoprotryne	++++	++	++	++	++	0,00	-0,07	11,6	4	4
Métolachlore	++++	++	++	++	++	-0,25	-0,07	9,6	3	3
Monensine	++++	++	++	++	++	0,39	-0,08	14,4	3	3
Monolinuron	++++	++	++	++	++	-0,33	-0,06	5,5	3	3
Monuron	++++	++	++	++	++	-0,20	-0,06	10,6	3	3
Néburon	++++	++	++	++	++	-0,25	-0,06	8,5	2	2
Norfloxacin	++++	++	++	++	++	0,31	-0,08	9,7	2	2
Ofloxacin	++++	++	++	++	++	0,25	-0,09	6,7	3	3
Orbifloxacin	++++	++	++	++	++	0,36	-0,06	13,1	3	3
Progestérone	++++	++	++	++	++	-0,06	-0,07	3,7	3	3
Prométon	++++	++	++	++	++	-0,26	-0,08	10,3	3	3
Prométryne	++++	++	++	++	++	0,13	-0,07	9,4	3	3
Propazine	++++	++	++	++	++	-0,03	-0,07	7,7	3	3
Propiconazole	++++	++	++	++	++	0,05	0,15	15,9	2	2
Prothioconazole	++++	++	++	++	++	0,19	0,06	4,4	8	8
Simazine	++++	++	++	++	++	-0,25	-0,07	12,0	3	3
Sulfabenzamide	++++	++	++	++	++	-0,02	-0,05	9,7	4	4
Sulfadiazine	++++	++	++	++	++	-0,04	-0,07	9,9	3	3
Sulfadiméthoxine	++++	++	++	++	++	0,06	-0,06	15,4	3	3
Sulfaméthazine	++++	++	++	++	++	0,18	-0,07	12,4	5	5
Sulfamérazine	++++	++	++	++	++	-0,06	-0,08	14,4	4	4
Sulfaméthoxazole	++++	++	++	++	++	-0,02	-0,06	10,1	4	4
Sulfathiazole	++++	++	++	++	++	0,17	-0,07	8,8	3	3
Tébuconazole	++++	++	++	++	++	-0,10	0,05	9,6	2	2
Tétraconazole	++++	++	++	++	++	0,03	0,04	11,3	2	2
Tétracycline	++++	++	++	++	++	0,14	-0,11	6,0	1	1
Thiaclopride	++++	++	++	++	++	-0,05	-0,06	12,3	2	2
Thiaméthoxame	++++	++	++	++	++	0,22	-0,07	14,2	4	4
Triméthoprim	++++	++	++	++	++	0,06	-0,08	8,1	4	4
Testostérone	++++	++	++	++	++	-0,14	-0,06	5,7	1	1
Testostérone-d3	++++	++	++	++	++	-0,13	-0,08	2,5	1	1
17 $\alpha$ -estradiol	+++	++	++	+	++	-0,34	0,00	22,6	1	1

Analyte	Score	m/z Score	RT Score	mSigma Score	Ions Score	Ecart m/z (mDa)	Ecart RT (min)	mSigma	Exp. Diag. ions	Found Diag. ions
Desmétryne	+++	++	++	+	++	-0,29	-0,07	29,0	3	3
Estrone	+++	++	++	++	++	-0,08	-0,06	7,8	0	0
Oxytétracycline	+++	++	++	+	++	0,43	-0,08	48,4	1	1
Terbutylazine	+	++	++	++	+	-0,08	-0,07	11,9	2	1
17β-estradiol	+++	++	++	++		-1,27	-0,04	11,9	0	0
Dicyclanil	+++	++	++	++		-0,09	-0,09	11,9	0	0
Estriol	+++	++	++	++		-0,05	-0,07	2,8	0	0
Imidaclopride-d4	+++	++	++	++		0,06	-0,07	7,5	0	0
Propiconazole-d5	+++	++	++	++		0,12	0,08	3,8	0	0
Simazine-d10	+++	++	++	++		-0,16	-0,16	7,9	0	0
Sulfaméthoxazole-d4	+++	++	++	++		0,01	-0,07	7,2	0	0
Thiaclopride-d4	+++	++	++	++		-0,03	-0,08	5,5	0	0
Thiaméthoxame-d3	+++	++	++	++		0,21	-0,08	9,8	0	0
Triméthoprim-d9	+++	++	++	++		0,07	-0,12	5,0	0	0
Carbamazépine-d10	+++	++	++	++		-0,14	-0,16	8,6	0	0
Amétryne	+++	++	++	---	++	-0,01	-0,07	242,3	2	2
Sulfanilamide	+++	++	++		++	-0,16	-0,06		4	4
Tébuconazole-d6	+++	++	++	---	++	-0,69	0,02	93,5	1	1
Ibuprofène	+	++	+	---	++	0,82	0,25	433,6	2	2
Phénacétine	---	++	++	---	+	-0,07	-0,06	769,9	3	3
17α-estradiol-d2	---	++	++	---		-0,19	0,00	427,1	0	0
17α-éthynylestradiol	---	++	++	---		-0,22	-0,06	84,0	0	0
17α-éthynylestradiol-d4	---	++	++	---		0,49	-0,10	76,9	0	0
Isopropylaniline (IPA)	+	++		++		-0,17		0,8	0	0

Dans les conditions analytiques recommandées par Bruker pour l'utilisation de la base de données, les performances d'identification non-ciblée en mode positif sont très satisfaisantes pour les CTO avec un score global de 4+ et sont restées identiques de 2017 à 2021. Des CTO ajoutés à la base de données sans ions qualifiants ont un score global satisfaisant de 3+. La terbutylazine a un score global satisfaisant de 1+ car un seul ion qualifiant sur les 2 attendus est détecté mais tous les scores individuels sont positifs. Par ailleurs, des scores négatifs sont obtenus pour les composés 17α-estradiol-d2, 17α-éthynylestradiol, 17α-éthynylestradiol-d4 et phénacétine, du fait surtout d'une différence observée entre le profil isotopique expérimental et celui attendu dans la base de données. Enfin, l'IPA obtient un score de 1+ pour plusieurs pics détectés ce qui ne peut être satisfaisant.

### Conclusion :

La base de données TargetScreener regroupant quelques milliers de composés organiques permet d'effectuer l'identification non-ciblée « suspect » des composés organiques détectés en mode positif avec de très bonnes performances lors de l'injection de la solution d'étalonnage à 500 µg/L.

Toutefois, le « Score » global peut évoluer en fonction de la concentration des solutions étalons analysées en LC-QTOF-MS. Le tableau 70 affiche pour chaque composé organique éligible l'intervalle de concentration pour lequel les scores individuels et le score global sont inchangés.

Tableau 70 : Performances d'analyse non ciblée « suspect » en mode positif pour la gamme d'étalonnage

Analyte	Score	m/z Score	RT Score	mSigma Score	Ions Score	S/N bas	[basse] µg/L	S/N haut	[haute] µg/L
IPPMU	++++	++	++	++	++	3	0,010	4599	500
IPPU	++++	++	++	++	++	2	0,050	4341	500
Acétochlore	++++	++	++	++	++	41	0,875	674	500
Aclonifen	++++	++	++	++	++	27	2,5	448	500
Atraton	++++	++	++	++	++	5	0,175	2516	500
Atrazine	++++	++	++	++	++	48	0,250	2901	500
Atrazine déséthyl	++++	++	++	++	++	35	0,500	1396	500
Atrazine deisopropyl	++++	++	++	++	++	49	0,875	2744	500
Boscalide	++++	++	++	++	++	6	0,175	2832	500
Carbamazépine	++++	++	++	++	++	17	0,250	8270	500
Chlortétracycline	++++	++	++	++	++	13	300	16	500
Ciprofloxacine	++++	++	++	++	++	8	12,5	329	500
Clomazone	++++	++	++	++	++	5	0,025	1156	500
Cyanazine	++++	++	++	++	++	19	0,500	1981	500
Cyproconazole	++++	++	++	++	++	2	0,100	180	500
DCPMU	++++	++	++	++	++	25	0,0001	3895	500
DCPU	++++	++	++	++	++	4	0,175	3195	500
Danofloxacine	++++	++	++	++	++	6	6,25	1194	500
Diclofénac	++++	++	++	++	++	10	0,500	1698	500
Difénoconazole	++++	++	++	++	++	1	0,100	514	500
Diuron	++++	++	++	++	++	3	0,025	5494	500
Enrofloxacine	++++	++	++	++	++	60	6,25	791	500
Epoxiconazole	++++	++	++	++	++	3	0,050	2601	500
Fenpropidine	++++	++	++	++	++	44	0,500	1694	500
Fénuron	++++	++	++	++	++	20	0,250	3345	500
Florfénicol	++++	++	++	++	++	9	0,250	1383	500
Fluoxétine	++++	++	++	++	++	32	0,500	5034	500
Gemfibrozil	++++	++	++	++	++	14	12,5	880	500
Imidaclopride	++++	++	++	++	++	2	0,100	4395	500
Isoproturon	++++	++	++	++	++	28	0,250	3990	500
Linuron	++++	++	++	++	++	3	0,010	4266	500
Métazachlore	++++	++	++	++	++	17	0,175	1805	500
Metconazole	++++	++	++	++	++	10	0,250	1585	500
Méthabenzthiazuron	++++	++	++	++	++	54	0,500	3421	500
Méthoprotryne	++++	++	++	++	++	5	0,025	5292	500
Métolachlore	++++	++	++	++	++	32	0,175	1361	500
Monensine	++++	++	++	++	++	39	0,500	7090	500
Monolinuron	++++	++	++	++	++	30	0,500	2022	500
Monuron	++++	++	++	++	++	53	0,875	4972	500
Néburon	++++	++	++	++	++	13	0,050	7507	500
Norfloxacine	++++	++	++	++	++	6	12,5	410	500
Ofloxacine	++++	++	++	++	++	6	2,5	507	500
Orbifloxacine	++++	++	++	++	++	26	0,500	2184	500
Progestérone	++++	++	++	++	++	5	0,100	5072	500
Prométon	++++	++	++	++	++	36	0,875	1171	500
Prométryne	++++	++	++	++	++	21	0,250	4165	500
Propazine	++++	++	++	++	++	2	0,050	1240	500



Analyte	Score	m/z Score	RT Score	mSigma Score	Ions Score	S/N bas	[basse] $\mu\text{g/L}$	S/N haut	[haute] $\mu\text{g/L}$
Propiconazole	++++	++	++	++	++	3	0,175	231	500
Prothioconazole	++++	++	++	++	++	12	6,25	635	500
Simazine	++++	++	++	++	++	31	0,175	2353	500
Sulfabenzamide	++++	++	++	++	++	2	0,050	2037	500
Sulfadiazine	++++	++	++	++	++	88	2,5	2060	500
Sulfadiméthoxine	++++	++	++	++	++	10	0,175	6460	500
Sulfaméthazine	++++	++	++	++	++	25	6,25	2718	500
Sulfamérazine	++++	++	++	++	++	15	0,250	5956	500
Sulfaméthoxazole	++++	++	++	++	++	9	0,100	5021	500
Propazine	++++	++	++	++	++	2	0,050	1240	500
Propiconazole	++++	++	++	++	++	3	0,175	231	500
Prothioconazole	++++	++	++	++	++	12	6,25	635	500
Simazine	++++	++	++	++	++	31	0,175	2353	500
Sulfabenzamide	++++	++	++	++	++	2	0,050	2037	500
Sulfadiazine	++++	++	++	++	++	88	2,5	2060	500
Sulfadiméthoxine	++++	++	++	++	++	10	0,175	6460	500
Sulfaméthazine	++++	++	++	++	++	25	6,25	2718	500
Sulfamérazine	++++	++	++	++	++	15	0,250	5956	500
Sulfaméthoxazole	++++	++	++	++	++	9	0,100	5021	500
Sulfathiazole	++++	++	++	++	++	95	6,25	1784	500
Tébuconazole	++++	++	++	++	++	11	0,250	7929	500
Tétraconazole	++++	++	++	++	++	20	0,875	2922	500
Tétracycline	++++	++	++	++	++	9	100	28	500
Thiaclopride	++++	++	++	++	++	22	0,175	3996	500
Thiaméthoxame	++++	++	++	++	++	47	0,500	2687	500
Triméthoprim	++++	++	++	++	++	69	0,500	3982	500
Testostérone	++++	++	++	++	++	6	0,050	4347	500
Estrone	+++	++	++	++	++	76	25	589	500
17 $\alpha$ -estradiol	+++	++	++	+	++	3	6,25	83	500
Oxytétracycline	+++	++	++	+	++	3	50	17	500
Desmétryne	+++	++	++	+	++	26	0,250	2925	500
17 $\beta$ -estradiol	+++	++	++	++		25	300	38	500
Amétryne	+++	++	++	---	++	31	0,025	3293	500
Dicyclanil	+++	++	++	++		26	0,875	1396	500
Estriol	+++	++	++	++		11	12,5	228	500
Sulfanilamide	+++	++	++		++	2	2,5	85	500
Terbutylazine	+	++	++	++	+	31	0,500	1084	500
Ibuprofène	+	++	+	---	++				500
17 $\alpha$ -éthinyloestradiol	---	++	++	---				54	500
Phénacétine	---	++	++	---	+			225	500
Isopropylaniline (IPA)	+	++		++					500

La réponse des composés en LC-QTOF-MS est très variable avec l'observation d'un intervalle de concentration le plus large de 0,0001 à 500  $\mu\text{g/L}$  (DCPMU) et d'un intervalle de concentration le plus étroit de 300 à 500  $\mu\text{g/L}$  (chlortétracycline). Les performances d'identification sont par ailleurs optimales pour de très faibles concentrations en composés organiques avec un rapport signal/bruit (S/N) pouvant descendre jusqu'à 2 dans certains cas. Cela permettra de détecter et d'identifier des traces de composés organiques.

## Conclusion :

L'identification non-ciblée « suspect » des composés organiques détectés en mode positif est possible avec de très bonnes performances dans les solutions étalonnage jusqu'à des teneurs très faibles de l'ordre de 0,01 µg/L pour certains composés organiques détectés. Par conséquent, les performances d'identification peuvent être optimales sur une très large gamme de concentration des solutions de l'étalonnage.

### 3.2. Analyse en mode négatif

Les résultats d'identification non-ciblée « suspect » du tableau 71 sont obtenus avec l'injection du point de gamme le plus concentré soit 500 µg/L en natifs et 40 µg/L en étalons internes et une identification non-ciblée à l'aide de la base TargetScreener. Les performances d'identification sont exprimées au travers d'un score d'autant plus positif que l'écart avec la valeur attendue est étroit. Des scores sont exprimés pour le rapport m/z, le temps de rétention (RT), le profil isotopique (mSigma) et la détection d'ions. Un « Score » global est également défini en fonction des résultats des autres scores.

Dans les conditions analytiques recommandées par Bruker pour l'utilisation de la base de données, les performances d'identification non-ciblée en mode négatif sont très satisfaisantes pour 5 composés organiques sur les 11 analysables en mode négatif. Toutefois, le score est négatif uniquement pour le méthabenzthiazuron du fait d'une différence observée entre le rapport m/z expérimental et celui attendu dans la base de données.

*Tableau 71 : Performances d'analyse non ciblée « suspect » en mode négatif pour l'étalon le plus concentré*

Analyte	Score	m/z Score	RT Score	mSigma Score	Ions Score	Ecart m/z (mDa)	Ecart RT (min)	mSigma	Exp. Diag.ions	Found Diag.ions
Boscalide	++++	++	++	++	++	-0,53	0,13	8,6	2	2
Imidaclopride	++++	++	++	++	++	-0,21	0,01	9,0	2	2
Néburon	++++	++	++	++	++	-0,59	0,12	13,4	2	2
Florfenicol	++++	++	++	++	++	-0,01	0,07	5,7	5	5
Sulfathiazole	++++	++	++	++	++	-0,25	0,16	8,8	2	2
Diuron	+	+	++	++	++	-0,86	0,12	13,7	3	3
Linuron	+	++	++	++	+	-0,50	0,13	7,0	3	2
Monuron	+	+	++	++	++	-0,96	0,07	7,0	2	2
Monensine	+	++	+	++	++	0,23	0,35	3,0	1	1
Sulfamérazine	+	++	+	++	++	-0,28	0,35	6,5	1	1
Méthabenzthiazuron	---	---	++	++	+	-1,51	0,10	16,0	2	1

Conclusion : La base de données TargetScreener regroupant quelques milliers de composés organiques permet d'effectuer l'identification non-ciblée « suspect » des composés organiques

détectés en mode négatif avec des performances satisfaisantes lors de l'injection de la solution d'étalonnage à 500 µg/L. Toutefois, le « Score » global peut évoluer en fonction de la concentration des solutions étalons injectées et analysées en LC-QTOF-MS. Le tableau 72 affiche pour chaque composé organique éligible l'intervalle de concentration pour lequel le « Score » global est positif avec au moins 3 plus.

*Tableau 72 : Performances d'analyse non ciblée « suspect » en mode négatif pour la gamme d'étalonnage*

Analyte	Score	m/z Score	RT Score	mSigma Score	Ions Score	S/N bas	[basse] µg/L	S/N haut	[haute] µg/L
Boscalide	++++	++	++	++	++	34	12,5	266	500
Imidaclopride	++++	++	++	++	++	133	100	247	500
Diuron	++++	++	++	++	++	256	25	1446	500
Linuron	+	++	++	++	+	9	200	53	500
Méthabenzthiazuron	---	---	++	++	+			42	500
Monuron	+	+	++	++	++	62	100	245	500
Néburon	++++	++	++	++	++	26	2,5	2124	500
Florfénicol	++++	++	++	++	++	690	25	1128	500
Monensine	++++	++	++	++	++	102	50	288	500
Sulfamérazine	++++	++	++	++	++	38	200	28	500
Sulfathiazole	++++	++	++	++	++	34	6,25	57	500

Les composés linuron, méthabenzthiazuron et monuron ont un score global insatisfaisant. Toutefois, seul le méthabenzthiazuron a un score négatif. La réponse des composés en LC-QTOF-MS est très variable avec l'observation d'un intervalle de concentration le plus large de 2,5 à 500 µg/L (néburon) et d'un intervalle de concentration le plus étroit de 200 à 500 µg/L (linuron).

Conclusion : Les performances d'identification non-ciblée « suspect » des composés organiques détectés en mode négatif sont moins satisfaisantes que celles observées en mode positif lors de l'injection de solutions d'étalonnage de faibles concentrations. Les performances sont maintenues au mieux pour une teneur en néburon de 2,5 µg/L. Cela s'explique par une réponse plus forte de ces composés organiques en mode positif qu'en mode négatif.

## 4. Résultats de l'analyse de sols français extraits à l'acétonitrile

### 4.1. Analyse en mode positif

#### 4.1.1. Bilan en analytes pour les 40 sols

Une sélection de 40 sols à l'état frais provenant de différents sites du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols, géré par les collègues de l'unité Inrae Infosol d'Orléans, a été analysée

dans un premier temps avec la méthode développée et validée pour l'analyse de composés traces organiques de natures différentes extraits à l'aide de l'extraction de type PLE médiée par le solvant organique acétonitrile. Les conditions chromatographiques et de spectrométrie de masse de la méthode validée sont identiques à celles utilisées pour constituer les six bases de données Toxscreeener, Pestscreeener et Vetscreeener en mode positif et négatif, établies par les laboratoires de référence de la société BRUKER avec l'instrument LC-QTOF-MS Impact II. L'application stricto sensu des conditions opératoires doit permettre d'assurer la meilleure identification des composés organiques présents dans les extraits de sols à l'aide des bases de données. De manière à se restreindre à deux étapes successives de traitement de données au lieu de six, les trois bases de chaque mode d'ionisation ont été rassemblées pour n'en former que deux, les bases TargetScreeener en mode positif et négatif.

Les 40 extraits injectés en LC-QTOF-MS ont fourni des données chromatographiques et spectrales ayant permis d'identifier des composés organiques en mode positif et négatif. L'exploitation des données d'identification pour les modes d'ionisation positif et négatif a été réalisée pour chaque extrait de sol pour ensuite établir la liste complète des composés organiques retrouvés à partir des 40 sols. Les données brutes obtenues à partir des analyses d'extraits de sol sont utilisées pour l'analyse non ciblée en mode « suspect » à l'aide des bases de données TargetScreeener. Cependant, il est nécessaire de corriger ces données brutes à l'aide de blancs de méthode correspondant à l'analyse d'échantillons de sable de Fontainebleau pur dépourvu de composés organiques. Ainsi, les amplitudes enregistrées pour les composés organiques détectés et identifiés vont être retranchées des données brutes des extraits de sol. Il s'agit ici de soustraire des données brutes des amplitudes de composés traces organiques provenant non pas des sols analysés mais de résidus issus du matériel d'extraction des sols et de concentration des extraits, d'effets mémoires du système de chromatographie liquide (pré-colonne et colonne) et des modules d'ionisation et des quadripôles du spectromètre de masse à haute résolution. Les valeurs d'amplitude retranchées des données brutes correspondent pour chaque composé organique détecté et identifié à l'amplitude la plus forte relevée dans les quatre blancs de méthode insérés dans la séquence d'analyses des quarante sols français.

L'analyse ciblée en mode « suspect » des 40 extraits de sols a permis de détecter et d'identifier en mode d'ionisation positif 719 composés organiques. La nature de chaque composé a été définie permettant ainsi une première classification. On dénombre ainsi 373 produits phytopharmaceutiques (51,9%), 218 médicaments humains ou vétérinaires (30,3%), 91 drogues de synthèse (12,7%), 18 hormones animales ou végétales (2,5%), 10 produits

naturels (1,4%), 4 produits industriels (0,7%) et 5 produits chimiques autres (0,6%). Parmi les produits phytopharmaceutiques, on dénombre 144 insecticides (38,6%), 126 herbicides (33,8%), 100 fongicides (26,8%), 2 rodenticides (0,5%) et 1 antioxydant (0,3%). L'histogramme ci-dessous affiche la fréquence de détection des 719 composés organiques dans la population des 40 sols analysés.

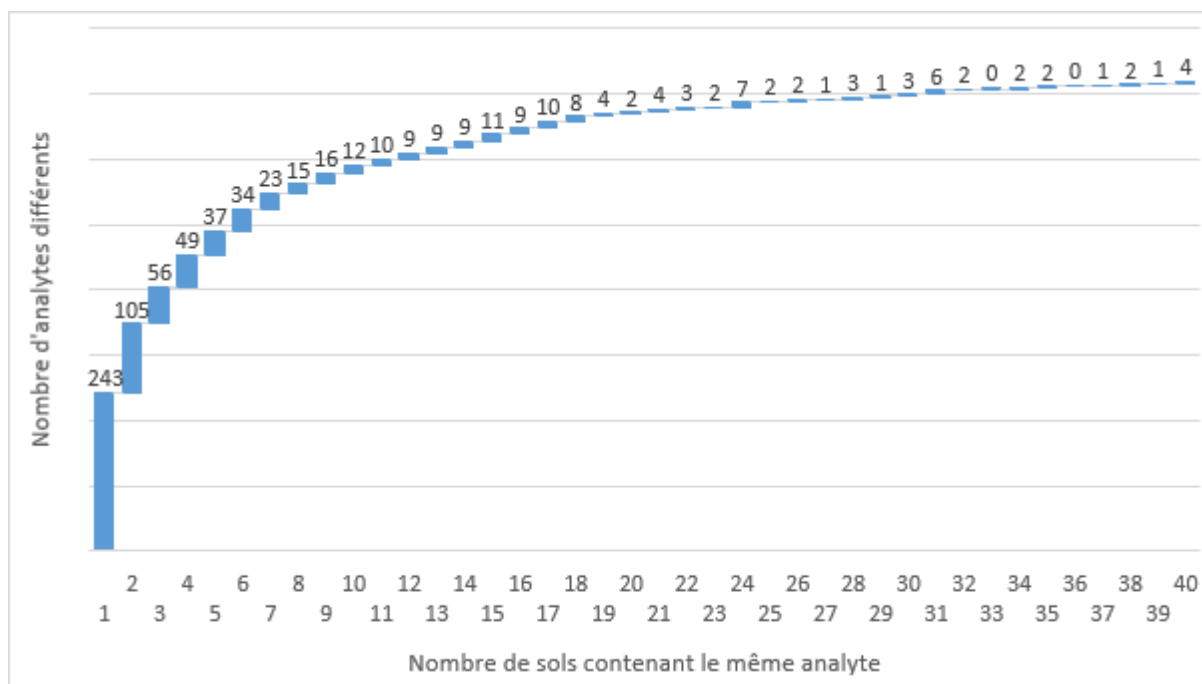


Figure 67 : Fréquence de détection des analytes pour les 40 sols (Suspect Acétonitrile + ou Suspect Ac+)

On remarque que 243 analytes ne sont détectés qu'une seule fois sur l'ensemble des 40 sols étudiés. Par ailleurs, seuls 4 composés organiques sont systématiquement retrouvés dans les 40 sols étudiés. Il s'agit de deux produits naturels, l'adénine et de l'adénosine, d'un produit phytopharmaceutique, le diéthyltoluamide (DEET), et d'un médicament (aussi produit naturel), le nicotinamide. L'adénine est un produit de la famille des purines, une base nucléique de l'ADN et de l'ARN, et correspond également à la vitamine B4. L'adénosine est un produit de la famille des nucléosides, libéré par les neurones et les cellules gliales, constituant de l'ADN, ATP, ADP et AMPc, mais aussi un médicament vasodilatateur administré pour le traitement de la tachycardie. Le diéthyltoluamide est un répulsif contre les insectes (moustiques, tiques, puces, mouches piquantes des étables, aoûtats) utilisé sous forme de spray ou de crèmes cutanées. Le nicotinamide est un médicament administré en solution injectable pour traiter les carences en vitamines PP ou B3. Un score global d'identification optimal de 4+ est observé pour les composés adénine et adénosine (40 sols), DEET (37 sols) et nicotinamide (35 sols) [ChEBI ; Annexe 54, Annexe 55].

Les composés organiques dont la fréquence de détection est comprise entre 75% et 99% (présence dans 30 à 39 sols) sont au nombre de 19. Il s'agit de 2 hormones (estrone et 17 $\beta$ -estradiol), 1 médicament (vigabatrine), 1 drogue (hydroxycotinine) et 15 produits phytopharmaceutiques dont 6 herbicides, 4 fongicides et 5 insecticides. L'estrone est une hormone oestrogène sécrétée par les ovaires chez la femme non ménopausée, par le placenta en phase de grossesse, et, dans une moindre mesure, par les tissus adipeux chez la femme ménopausée et chez l'homme. L'estrone, en association avec la progestérone, hormone stéroïdienne, est utilisée dans la prise en charge d'aménorrhées. Elle est détectée dans 39 sols avec un score global de 1+ pour un sol et de 3- pour 38 sols. La 17 $\beta$ -estradiol est une hormone féminine sexuelle, sécrétée par les ovaires, pour le maintien de la fertilité chez les femmes. Elle est détectée dans 37 sols avec un score global de 3+ pour 6 sols, 1+ pour 14 sols et 3- pour 17 sols. Le médicament vigabatrine est un anti-convulsif administré pour les crises d'épilepsie. Il est détecté dans 38 sols avec un score global de 1+ pour 37 sols et 3- pour 1 sol. L'hydroxycotinine est le métabolite principal de la nicotine retrouvée dans les urines humaines. Elle est détectée dans 32 sols avec un score global de 1+ pour 3 sols et 3- pour 29 sols [ChEBI ; **Annexe 54, Annexe 55**].

Les herbicides sont l'hydrazide maléique, régulateur de croissance utilisé pour inhiber la germination des pommes de terre (38 sols avec un score global de 3+), le métolachlore, désherbant du maïs interdit depuis 2003 et remplacé par son énanthiomère s-métolachlore (34 sols avec un score global de 3+ pour 3 sols et 3- pour 24 sols), les métabolites de l'atrazine, la 2-hydroxy-atrazine (35 sols avec un score global de 1+ pour 16 sols et de 3- pour 15 sols) et du diuron, le DCPMU (34 sols avec un score global de 3+ pour 11 sols et 1+ pour 12 sols), le merphos interdit depuis 2009 utilisé pour le traitement des fleurs et coton (31 sols), et l'amétryne interdite depuis 2003 (31 sols avec un score global de 3+ pour 1 sol, 1+ pour 1 sol et 3- pour 29 sols) utilisée pour les cultures de pommes de terre, cannes à sucre, bananes et ananas. Le merphos est détecté plusieurs fois dans un même sol à différents temps de rétention ce qui implique, à ce stade, la plus grande réserve sur sa présence dans les sols. Un score global d'identification optimal de 4+ est observé pour les composés DCPMU (11 sols), métolachlore (7 sols) et atrazine-2-hydroxy (4 sols) [ChEBI ; **Annexe 54, Annexe 55**].

Les fongicides sont le BTS 44595, métabolite du fongicide prochloraz utilisé pour le traitement des grandes cultures et des fleurs (32 sols avec un score global de 3+ dans un sol, 1+ dans 10 sols et 3- dans 6 sols), le bénomyl (pouvant se dégrader en carbendazim) utilisé et interdit depuis 2002 et/ou le carbendazim utilisé pour les vignes et interdit depuis 2009 (31 sols avec un score global de 3+ pour un sol, de 1+ pour 3 sols et 3- pour 22 sols), et l'époxiconazole utilisé pour

le traitement des céréales, soja, riz, navets, betteraves, café, bananes (31 sols avec un score global de 3+ pour 10 sols et de 3- pour 3 sols). Un score global d'identification optimal de 4+ est observé pour les composés époxiconazole (18 sols), BTS 44595 (15 sols), benomyl et/ou carbendazime (5 sols) [ChEBI ; **Annexe 54, Annexe 55**].

Les insecticides sont le sulfotepp (appelé aussi dithione ou dithiophos) utilisé comme insecticide et acaricide pour désinfecter (fumigant) les serres (34 sols avec un score global de 1+ pour 17 sols et 3- pour 17 sols), le méthoprène utilisé comme larvicide pour la démoustication des plans d'eau, dans les élevages animaux, sur les terres boisées et incultes, les prairies, les fossés et les égouts (38 sols avec un score global de 3+ pour 9 sols et de 3- pour 29 sols) , le mévinphos utilisé pour les cultures de fruits et légumes dont les laitues et les choux (30 sols avec un score global de 3- pour 30 sols), le fluacrypyrim utilisé pour le traitement des cultures légumières, fruitières et fourragères contre les pucerons, sauterelles, cicadelles, vers gris, chenilles, et également comme contre les acariens et les tiques (30 sols avec un score global de 1+ pour 30 sols), et enfin la pyréthrine (jasmolin I) entrant dans la composition des produits anti-poux et étant aussi un composé produit naturellement par les chrysanthèmes (34 sols avec un score global de 3+ pour 2 sols, de 1+ pour 12 sols et de 3- pour 20 sols). Aucun insecticide n'a de score global d'identification optimal de 4+ [ChEBI ; **Annexe 54, Annexe 55**]

Les composés organiques dont la fréquence de détection est comprise entre 50 et 74% (présence dans 20 à 29 sols) sont au nombre de 27. Il s'agit de 3 hormones, 5 médicaments, 2 drogues et 17 produits phytopharmaceutiques (5 herbicides, 6 fongicides et 6 insecticides). La progestérone est une hormone féminine sécrétée par les ovaires et le placenta. La progestérone, en association avec l'estrone, hormone stéroïdienne, est utilisée dans la prise en charge d'aménorrhées (29 sols avec un score global de 3+ pour 3 sols, de 1+ pour 12 sols et de 3- pour 9 sols). Le naphthalène acétamide est une phytohormone, auxine synthétique, utilisée pour la régulation de la croissance des fruits (21 sols avec un score global de 1+ pour un sol et de 3- pour 20 sols). Un score global d'identification optimal de 4+ est observé pour les composés fluxapyroxad (17 sols), boscalide (16 sols), imidaclopride (15 sols), azoxystrobine (14 sols), fluopyram et néburon (12 sols), BTS 40348 (11 sols), fenpropidine (9 sols), progestérone (5 sols), cotinine (4 sols), salicylamide et simazine-2-hydroxy (3 sols), atrazine (2 sols) [ChEBI ; **Annexe 54, Annexe 55**].

Les composés organiques dont la fréquence de détection est comprise entre 25 et 49% (présence dans 10 à 19 sols) sont au nombre de 91. Il s'agit de 5 hormones, 9 médicaments, 12 drogues de synthèse, 2 produits naturels, 3 produits industriels et 60 produits

phytopharmaceutiques (24 herbicides, 22 fongicides, 13 insecticides et 1 rodenticide). Un score global d'identification optimal de 4+ est observé pour les composés 2-phénéthylamine, 5-aminosalicylic acide, diméthylphtalate, icaridine, métazachlore, pipéronylbutoxide et testostérone (1 sol), clomazone, diméthénamide, griséofulvin et metconazole (2 sols), flutriafol (3 sols), prothioconazole desthio et mélamine (4 sols), cyproconazole et propyzamide (5 sols), 2-hydroxyterbutylazine, difénoconazole, linuron et prochloraz (6 sols), flufénacet, propiconazole et prosulfocarbe (7 sols), chlorotoluron, cyprodinil, pyraclostrobine et tébuconazole (8 sols), méthabenzthiazuron et pendiméthaline (9 sols), napropamide (10 sols), bixafen et flusilazole (13 sols), duflufénican (15 sols) et carvone (19 sols) [ChEBI ; **Annexe 54, Annexe 55**].

Les composés organiques dont la fréquence de détection est comprise entre 1 et 24% (présence dans 1 à 9 sols) sont au nombre de 578. Il s'agit de 8 hormones, 202 médicaments, 75 drogues de synthèse, 7 produits naturels, 2 produits industriels, 4 autres produits et 280 produits phytopharmaceutiques (91 herbicides, 68 fongicides, 119 insecticides, 1 rodenticides, 1 antioxydant). Un score global d'identification optimal de 4+ est observé pour les composésalachlore, carbétamide, chlométoxyfène, chloridazone, dimoxystrobine, éthion, éthofumésate, flécaïnide, tau-fluvalinate, furathiocarbe, hordénine, isoxaben, méthamphétamine, méthothrine, monensine, norvérapamil, péthoxamide, phosalone, picoxystrobine, pipérazine, pirimicarbe desméthyl, prométryne, quinmérac, terbutryne, THC, THC-COOH, thiabendazole, triclocarban et trifloxystrobine (1 sol), béflubutamide, chlorantraniliprole, chlorpropham, diuron, flurtamone, pirimicarbe, telmisartan et triallate (2 sols), acétochlore, harman et thiaclopride (3 sols), flurochloridone, métrafénone et spiroxamine (4 sols), fluoxastrobine et tétraconazole (5 sols), aclonifen et hyméxazole (6 sols), bromuconazole et tébutame (7 sols) [ChEBI ; **Annexe 54, Annexe 55**].

La population des 719 composés organiques détectés comportent 50 métabolites (7,0%) et 55 substances interdites ou retirées du marché ou obsolètes (7,6%). Les métabolites sont issus à 2,0% de produits industriels, à 6,0% de produits naturels, à 18,0% de drogues, à 18,0% de médicaments et à 56,0% de produits phytopharmaceutiques (26,0% d'insecticides, 16,0% d'herbicides et 14,0% de fongicides. Les produits interdits sont à 14,3% des médicaments et à 85,7% des produits phytopharmaceutiques (40,0% d'insecticides, 25,7% d'herbicides, 17,1% de fongicides et 2,9% d'antioxydant).



#### 4.1.2. Bilan en analytes pour chaque sol

Le nombre et la nature des produits phytopharmaceutiques sont variables pour chacun des 40 sols agricoles français étudiés. On observe de 41 à 187 analytes détectés selon le sol analysé (Figure 68) et plus de 100 analytes détectés pour 24 des 40 sols.

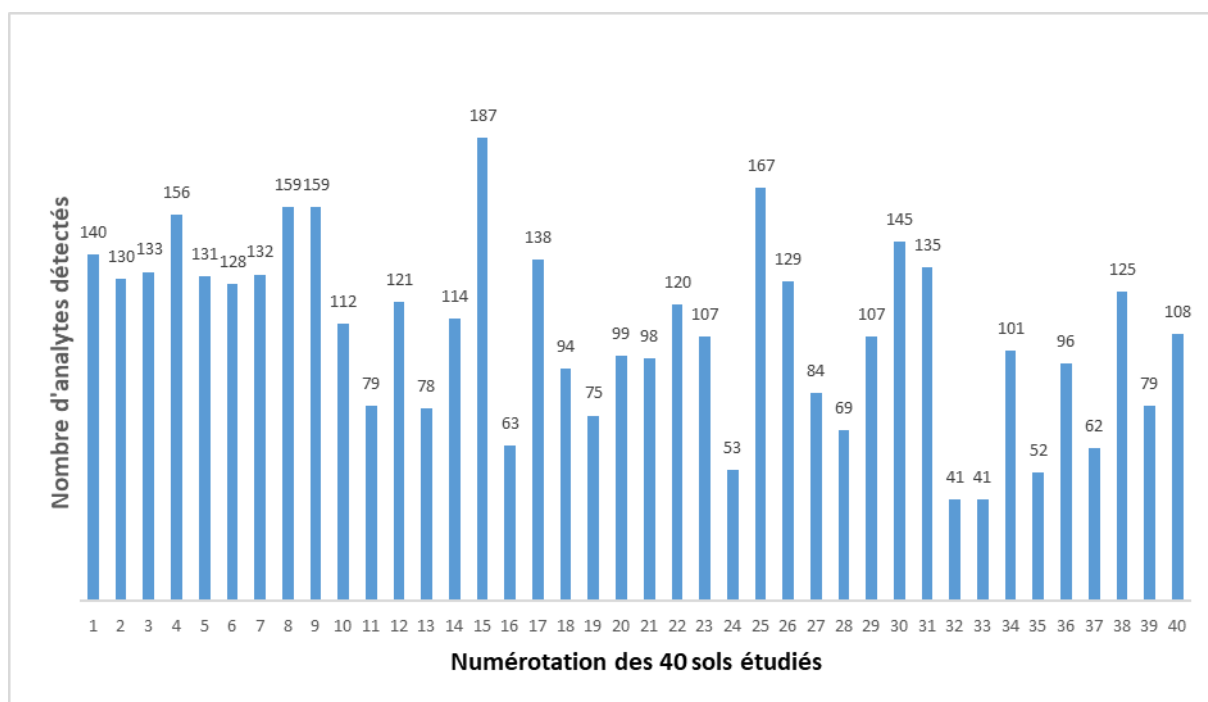


Figure 68 : Fréquence de détection d'analytes pour chaque sol étudié (Suspect Ac+)

La fréquence de détection des analytes dans chacun des 6 départements français de l'étude est représentée dans la figure 69. Tous les sites des départements Eure-et-Loir et Loiret (excepté le site 11 « forêt ») comportent un nombre d'analytes détectés supérieur à 100 avec des parcelles agricoles caractérisées par une exploitation en grande cultures. Par contre, les 5 autres départements, d'usages agricoles variés, présentent un nombre d'analytes détectés d'une amplitude très large allant du simple au double voire de plus du triple entre les sites d'un même département. Pour chacun des 5 départements en question, le nombre d'analytes détectés le plus bas (inférieur à 100) et le plus élevé (supérieur à 100) est observé respectivement pour un site exploité en pâture ou forêt et en grandes cultures. Cette observation est en accord avec l'usage régulier et répété de traitements phytosanitaires sur les parcelles destinées aux grandes cultures.

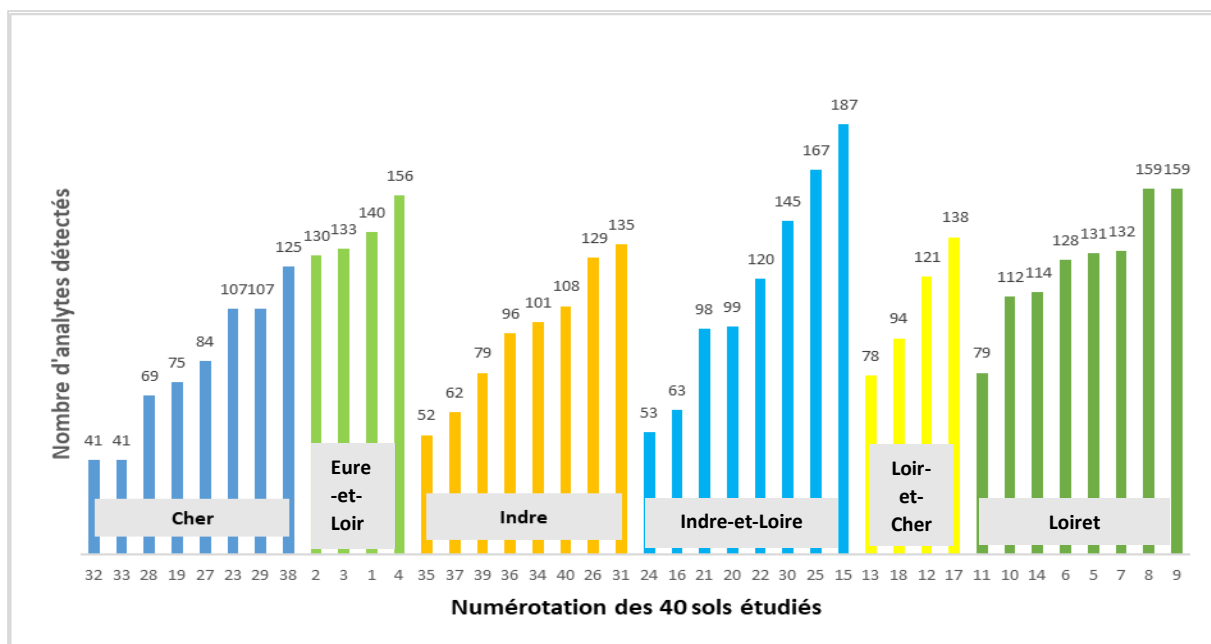


Figure 69 : Fréquence de détection des analytes dans les sols selon leur département d'origine (Suspect Ac+)

Au regard des observations précédentes, la fréquence de détection des analytes dans les sols français est représentée dans la figure 70 selon les usages agricoles avec la différenciation en grandes cultures, forêts, pâturages et vignes correspondant respectivement à 18 (45%), 17 (42,5%), 4 (10%) et 1 (2,5%) sites sur les 40 étudiés. Le nombre d'analytes détectés est supérieur à 100 pour 17 des 18 sites (94%) de grandes cultures et pour 7 des 17 sites (41%) de forêts. Pour les 4 sites de pâturage et la vigne, le nombre d'analytes détectés est inférieur à 100.

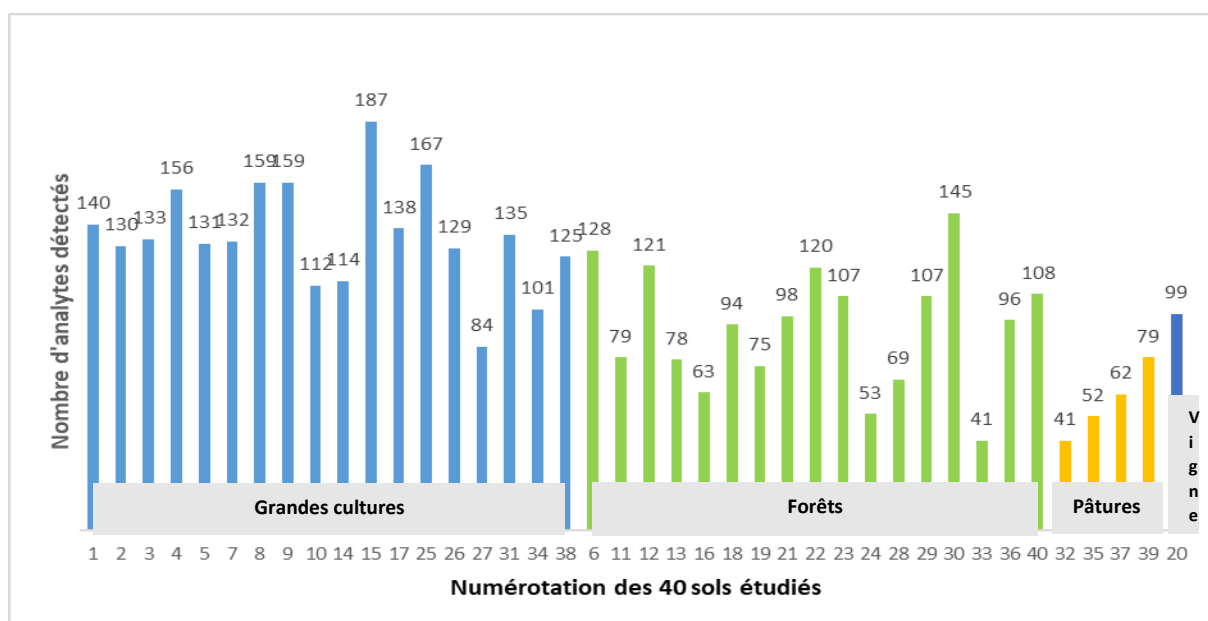


Figure 70 : Fréquence de détection des analytes dans les sols selon leur usage agricole (Suspect Ac+)

A partir d'informations disponibles sur l'occupation agricole d'une partie des 40 sols étudiés (Annexe 26), le graphe ci-dessous (Figure 71) rend compte de la répartition de 3 familles de PPP. On distingue 5 occupations différentes des sols agricoles dont les grandes cultures, les cultures avec des rotations sans prairies et sans intercultures, les grandes cultures et prairies de courte durée, les surfaces toujours en herbe, les forêts mixtes, les peupleraies et enfin les fruits à pépins. Les herbicides et fongicides sont prépondérants et de proportion pratiquement inchangée dans les sols avec une occupation agricole de type grandes cultures, cultures avec des rotations sans prairies et sans intercultures, et fruits à pépins. Les herbicides et fongicides sont peu détectés dans les sols de surfaces toujours en herbe et de forêts mixtes. Cela est en cohérence avec l'information détenue sur l'application ancienne de PPP remontant à 7 ans avant le prélèvement et l'analyse de ces sols (Annexe 27). Les insecticides sont détectés avec une proportion plus faible mais quasi constante quelque soit l'occupation des sols. Toutefois, le sol de peupleraies est une exception avec un nombre d'insecticides détectés nettement supérieur aux autres sols. Cela peut s'expliquer par le fait que les peupliers sont des arbres sensibles aux insectes défoliateurs et xylophages et peuvent faire l'objet de traitements phytosanitaires exceptionnels dans un but de sauvegarde du peuplement. Dans l'historique de cette parcelle, un double traitement phytosanitaire a été appliqué sur la peupleraie [DDE de l'Oise, 2008].

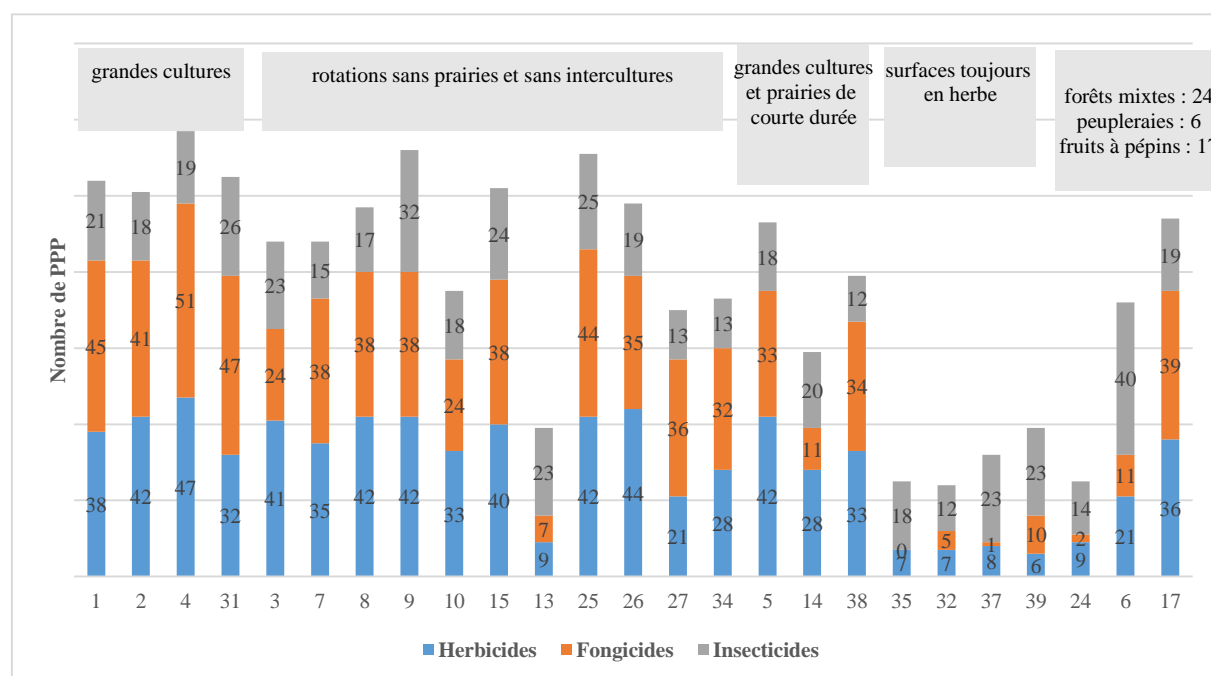


Figure 71 : Fréquence de détection de 3 familles de PPP selon l'occupation des sols (Suspect Ac+)

Des informations sont disponibles sur la nature des analytes détectés dans chaque sol. Ainsi la figure 72 indique le nombre de produits phytopharmaceutiques, de médicaments, d'hormones, de drogues, de produits industriels, de produits naturels et de produits autres. Par ailleurs, les sols sont regroupés selon les usages agricoles tels que grandes cultures, forêts, pâturages ou vignes. Dans les sols de grandes cultures et les vignes, la grande majorité des analytes détectés sont des produits phytopharmaceutiques. Dans les sols de forêts, on observe une distribution à part égale du nombre de produits phytopharmaceutiques et de médicaments voire de drogues. Dans les sols de pâturages, le nombre de médicaments détectés est en général supérieur au nombre de produits phytopharmaceutiques.

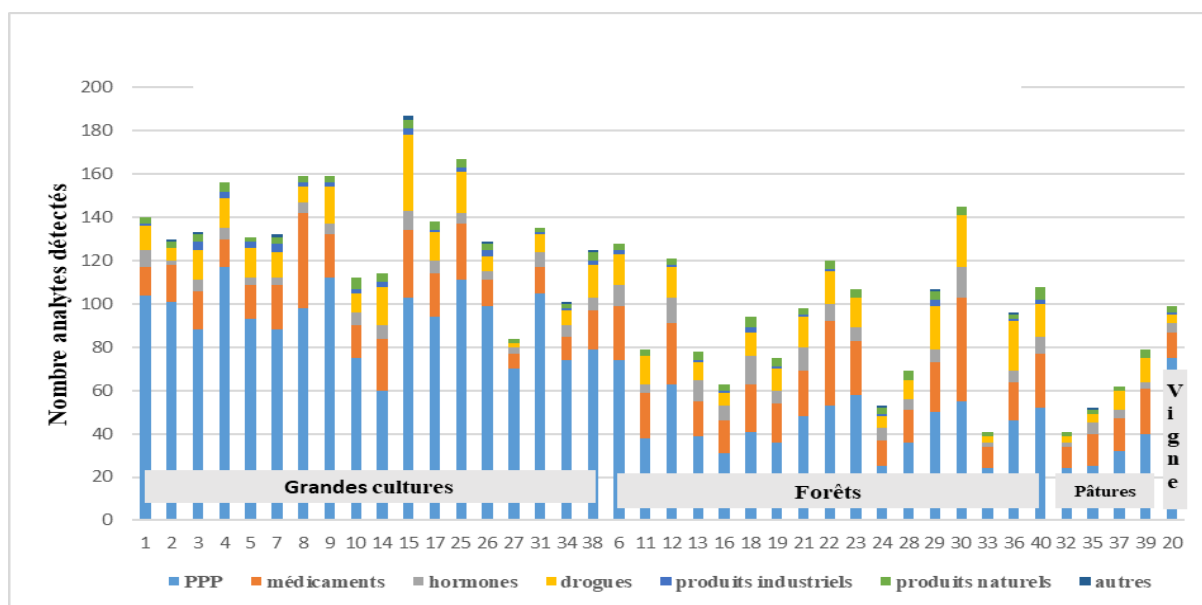


Figure 72 : Fréquence de détection des familles d'analytes dans les sols selon leur usage agricole (Suspect Ac+)

Les produits phytopharmaceutiques détectés appartiennent à différentes classes de biocides. La figure 73 présente la proportion de chaque biocide dans la quantité de produits phytopharmaceutiques détectés dans les sols caractérisés par leurs usages agricoles. Dans les sols de grandes cultures, les herbicides et fongicides sont prépondérants et dans les mêmes proportions alors que le nombre d'insecticides détectés est plus bas. Par contre dans les forêts, pâturages et vignes, les insecticides sont nettement majoritaires dans les sols par rapport aux herbicides et fongicides avec un nombre d'herbicides détectés souvent plus élevé.

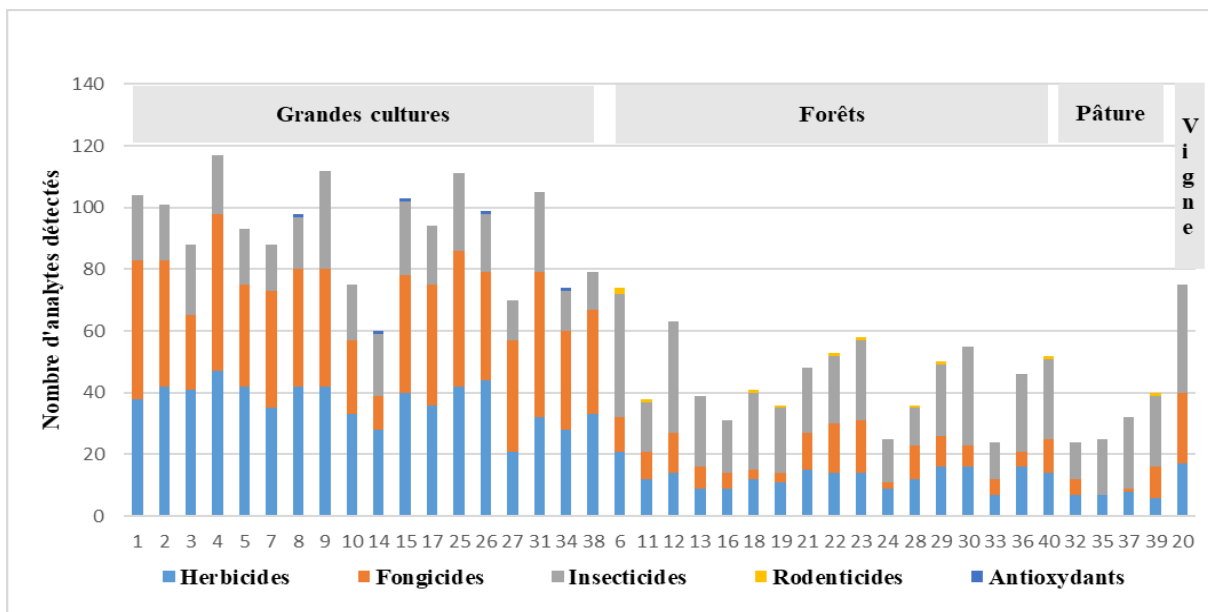


Figure 73 : Fréquence de détection des classes de biocides dans les sols selon leur usage agricole (Suspect Ac+)

Les médicaments détectés rassemblent en fait les médicaments humains et les produits vétérinaires. La figure 74 présente la répartition des analytes détectés selon le type de médicaments en regroupant les sols selon leur usage agricole. L'origine des médicaments détectés dans les sols est essentiellement des médicaments humains avec une répartition assez homogène pour les différents usages agricoles des sols étudiés.

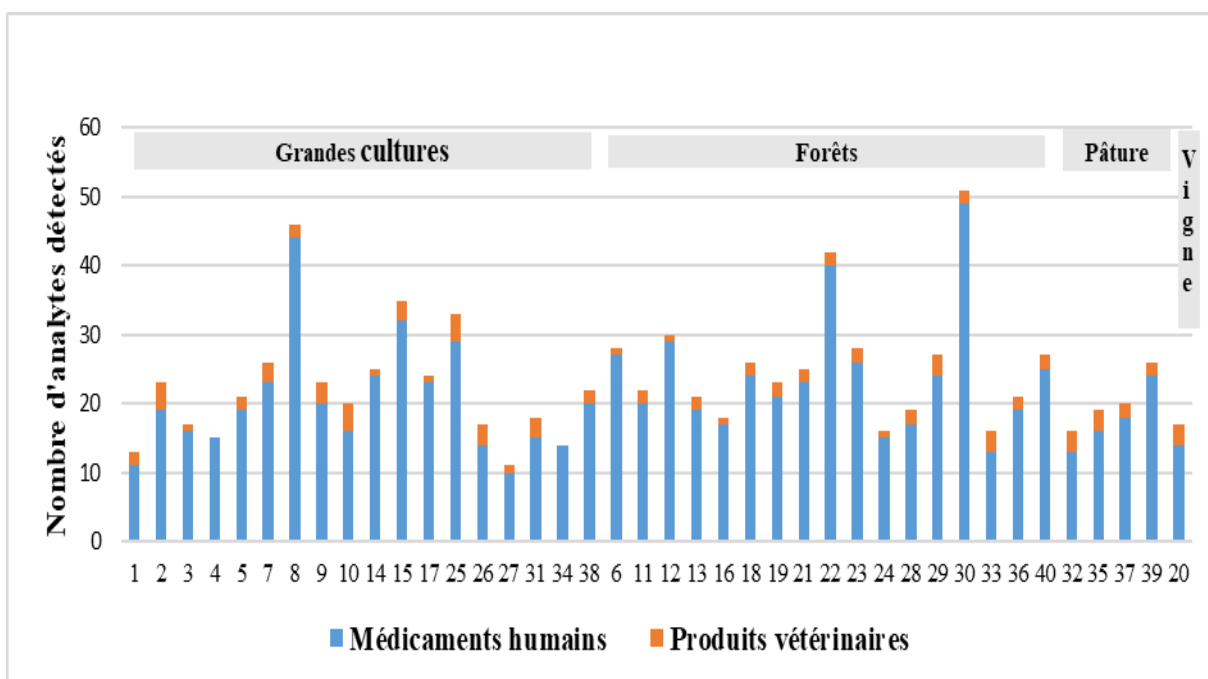


Figure 74 : Fréquence de détection des classes de médicaments dans les sols selon leur usage agricole (Suspect Ac+)

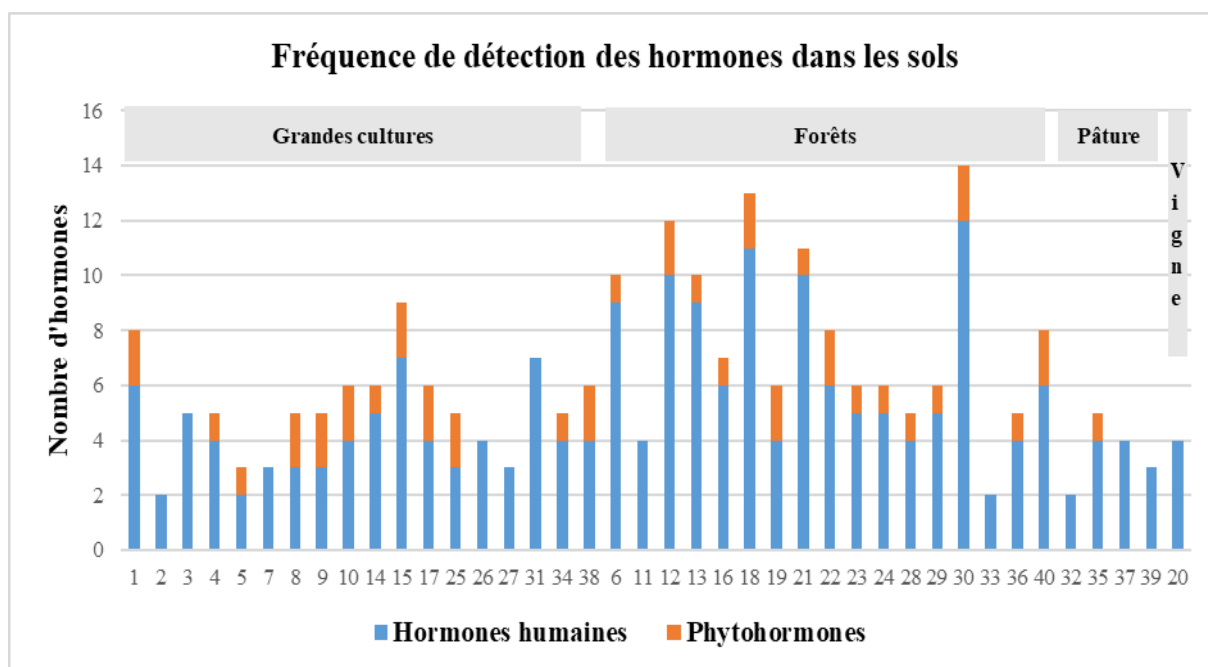


Figure 75 : Fréquence de détection des classes d'hormones dans les sols selon leur usage agricole (Suspect Ac+)

En ce qui concerne les hormones, on distingue des hormones d'origine humaine et des phytohormones ou régulateurs de croissance des végétaux. La figure 75 montre que la proportion des hormones humaines est plus élevée dans les sols exploités en forêts. Les phytohormones sont minoritaires voire absentes surtout dans les sols de pâturages et de vignes. Le ratio phytohormones/hormones humaines est plus élevé pour les sols de grandes cultures.

La présence de médicaments et hormones d'origine humaine peut s'expliquer par l'épandage de boues de station d'épuration et/ou d'eaux usées sur les sols agricoles étudiés. La directive européenne Eaux Résiduaires Urbaines permet ces types d'épandage [DCE, 1991]. Les boues de station d'épuration des eaux usées peuvent être épandues sur les sols de cultures mais également sur les pâtures. Par ailleurs, les eaux usées sont parfois réutilisées afin de préserver le milieu naturel récepteur (les cours d'eau). Ainsi, une expérimentation a été mise en place en 2010 dans le département d'Indre-et-Loire avec le concours de deux agriculteurs (surface de 167 ha) pour l'irrigation par des eaux usées (150 000 m<sup>3</sup> en année sèche), issues d'une station d'épuration à boues activées, de leurs cultures céréalières (blé tendre, maïs grain) de mai à octobre [Céréma, 2016].

Parmi les analytes détectés, certains sont interdits depuis plusieurs années et d'autres sont en fait des produits de dégradation de composés organiques, métabolites. La figure 76 représente les proportions de ces deux classes d'analytes selon les usages agricoles des sols. Les produits interdits et les métabolites ont à peu de chose près la même répartition dans les

sols avec toutefois un nombre plus élevé dans les sols exploités en grandes cultures et les vignes. Cela s'explique par le fait que les produits interdits et les métabolites sont essentiellement issus des produits phytopharmaceutiques (52 sur 57 produits interdits, 28 sur 50 métabolites) épandus précédemment sur les sols de grandes cultures et les vignes.

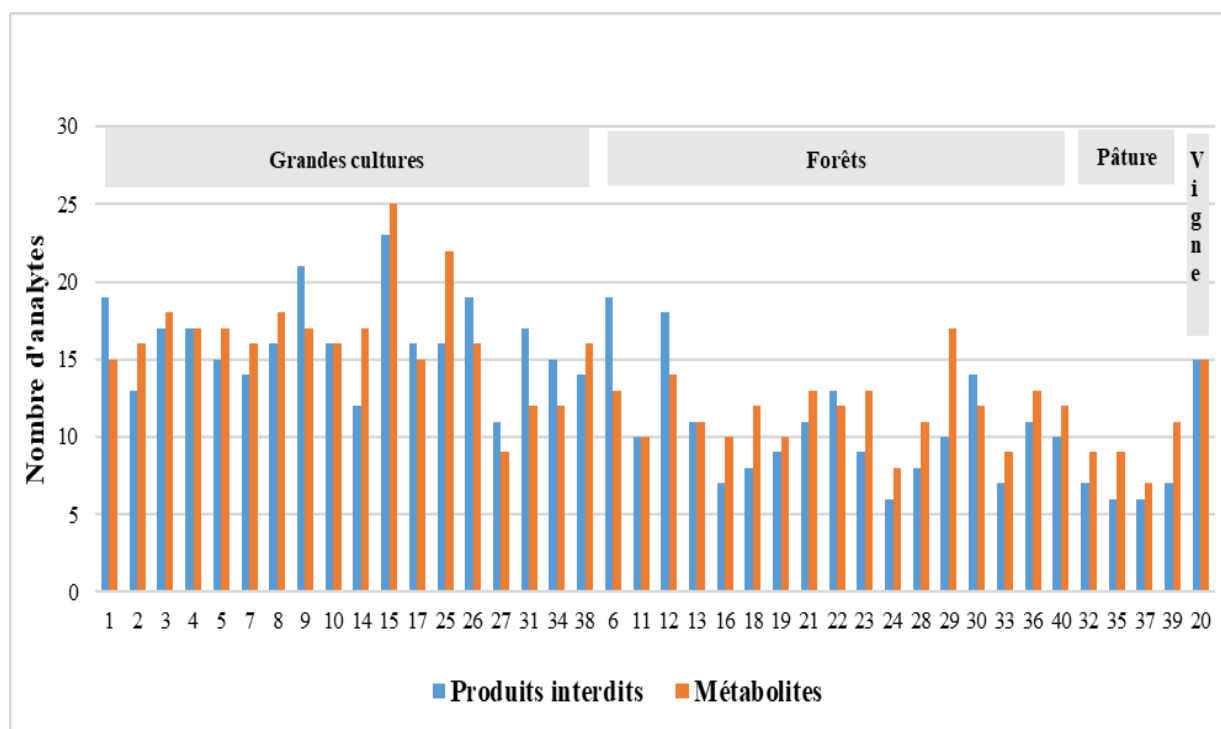


Figure 76 : Fréquence de détection des produits interdits et métabolites dans les sols selon leur usage agricole (Suspect Ac+)

#### 4.1.3. Analyse semi-quantitative des analytes dans les sols

Une première approche est d'étudier la variation des amplitudes des 4 analytes détectés systématiquement dans les 40 sols. Il s'agit des produits naturels, l'adénine et l'adénosine, du produit phytopharmaceutique, le diéthyltoluamide (DEET), et du médicament, le nicotinamide. Dans la figure 77, sont représentées les teneurs en analytes d'extraits de sols d'usages agricoles différents. Ces teneurs sont calculées en approche semi-quantitative à partir du ratio entre les amplitudes de l'analyte et d'un étalon interne, l'isoproturon-d6, multiplié par 40 (concentration en µg/L de l'étalon interne marqué dans les extraits de sols). On observe une concentration en adénine plus élevée dans les sols forestiers et la vigne. Les teneurs en adénosine sont faibles mais assez constantes dans tous les sols. Le nicotinamide se révèle être à des concentrations globalement supérieures aux teneurs des 3 autres analytes dans les sols de grandes cultures et de pâturages. Dans les sols forestiers et la vigne, les teneurs observées sont très variables d'un

sol à l'autre. L'insecticide DEET est présent à de très faibles teneurs dans les sols à l'exception de deux sols forestiers où les concentrations sont les plus fortes pour uniquement deux sols.

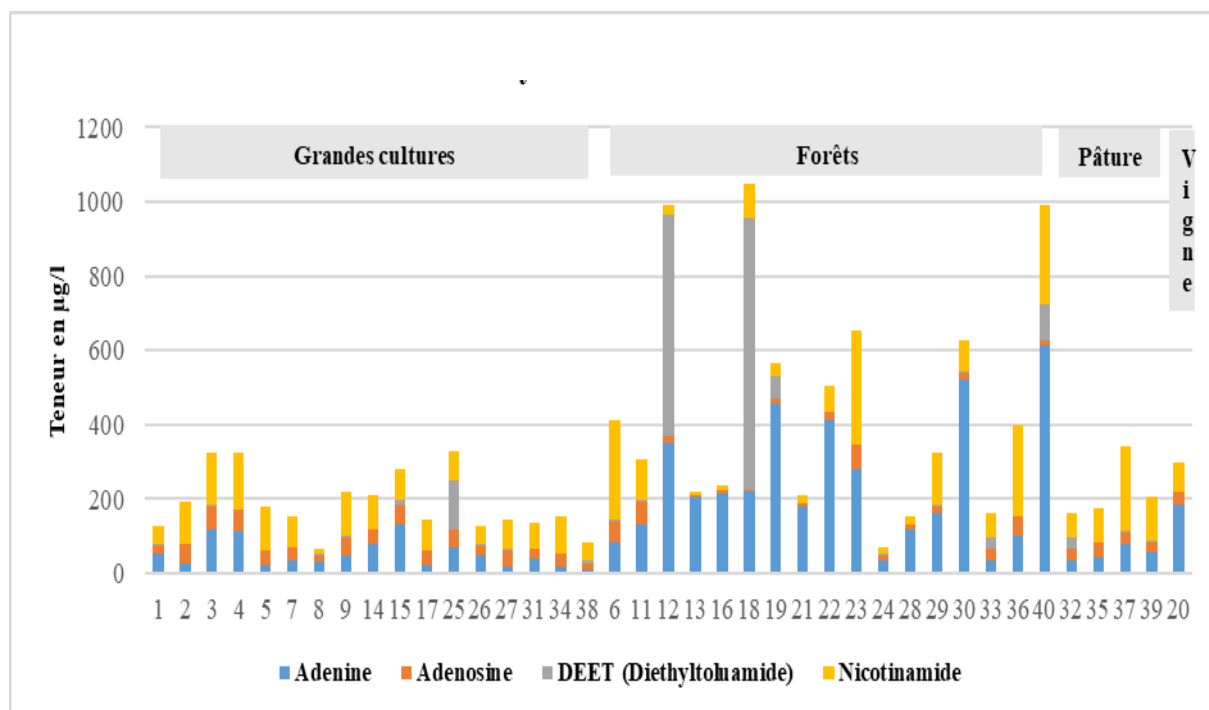


Figure 77 : Teneur des analytes présents dans tous les extraits de sols selon leur usage agricole (Suspect Ac+)

#### 4.2. Analyse en mode négatif

L'analyse non ciblée en mode « suspect » à l'aide du mode d'ionisation négatif a mis en évidence la détection de 69 micropolluants organiques dont 43 détectés également en mode positif (Figure 78). Cette détection d'analytes dans les deux modes d'ionisation représente une confirmation supplémentaire d'identification de ces analytes dans les sols. Les analytes détectés sont 45 produits phytopharmaceutiques (65%), 16 médicaments (23%), 4 drogues (5,8%), 1 phytohormone, 1 produit industriel (additif) et 2 produits autres. Les médicaments se composent de 11 médicaments humains et 5 médicaments vétérinaires. Les produits phytopharmaceutiques correspondent à 22 herbicides, 12 fongicides et 11 insecticides.

Les 26 composés détectés uniquement en mode négatif s'ajoutent à la liste des 719 analytes détectés en mode positif, soit un total de 745 analytes détectés dans les 40 sols étudiés.



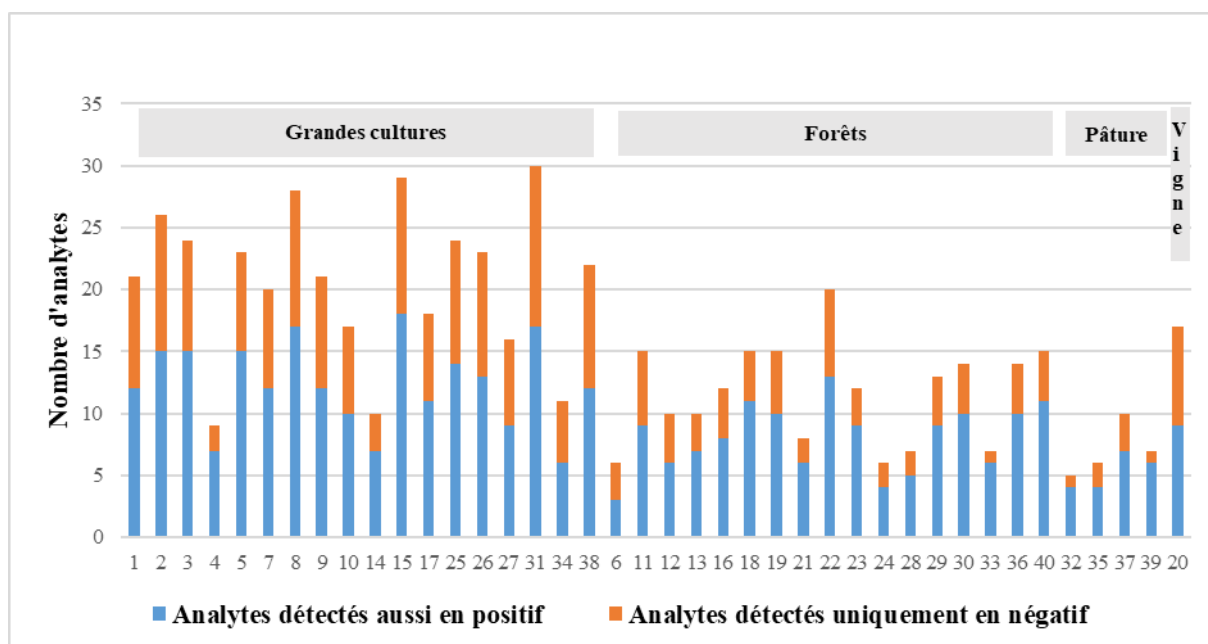


Figure 78 : Fréquence de détection d'analytes dans les sols selon leur usage agricole (Suspect Ac-)

Les molécules organiques détectées uniquement en mode négatif correspondent à 13 produits phytopharmaceutiques (6 herbicides, 5 insecticides et 2 fongicides), 9 médicaments (6 humains et 3 vétérinaires), 1 drogue, 1 phytohormone, 1 produit industriel (additif) et 1 produit naturel métabolite de l'éthanol issu du foie humain [ChEBI, Annexe 54]. Le tableau 73 indique la nature et origine de ces 26 composés nouvellement détectés.

Tableau 73 : Nature et origine des CTO détectés uniquement dans l'extrait « acétonitrile » et en mode négatif

Analyte	Freq	Nature	Classe	Propriétés	Origine	N° CAS
4-Chlorophenoxyacetic acid (4-CPA)	4	PPP	herbicide	auxine	agricole	122-88-3
Acéclofénac	1	médicament	humain	Antiinflammatoire non stéroïdien pour le traitement de l'arthrose.	urines, fèces	89796-99-6
Barbital	1	médicament	humain	Barbiturique, somnifère	urines, fèces	57-44-3
Cambendazol	3	médicament	humain et vétérinaire	Traitement des infections de l'estomac et de l'intestin (anti-helminthique)	urines, fèces, lisiers	26097-80-3
Clofibrac acid	21	médicament	humain	Métabolite actif des hypolipémiants, retrouvé dans l'environnement comme les lacs suisses (clofibrate, étofibrate, théofibrate)	agricole	882-09-7
Cloprop	20	PPP	herbicide	Obsolète	agricole	101-10-0
DDA (2,2-bis(4-chlorophenyl)-acetic acid)	1	PPP	insecticide	Métabolite de l'insecticide interdit o,p'-DDT	agricole	83-05-6

Analyte	Freq	Nature	Classe	Propriétés	Origine	N° CAS
δ-9-THC	18	drogue		Substance psychotrope interdite depuis 1970 en France	urines, fèces	1972-08-3
Dichlorophen	2	PPP	herbicide	Interdit en UE depuis 2005	agricole	97-23-4
Endosulfan-sulfate	9	PPP	insecticide	Métabolite de l'insecticide Endosulfan	agricole	115-29-7
EtG (Ethylglucuronide)	22	Produit naturel humain	Métabolite	Métabolite de l'éthanol produit par le foie humain, marqueur de l'alcoolisme	urines, fèces	17685-04-0
Fipronil	4	PPP	insecticide	Traitement des poux chez les animaux. Enrobage de semences (maïs).	agricole	120068-37-3
Fipronil-sulfide	2	PPP	insecticide	Métabolite du fipronil	agricole	120067-83-6
Fluazinam	10	PPP	fongicide	Traitement pommes de terre, vignes, fruits	agricole	79622-59-6
Fomesafen	2	PPP	herbicide	Traitement du soja et légumes	agricole	72178-02-0
Gibberellic acid	5	hormone	phytohormone	Régulateur de croissance	agricole	77-06-5
Mercaptobenzothiazole	1	produit industriel	additif	Additif dans caoutchouc (vêtements, chaussures, préservatifs, diaphragmes, jouets, pneus,...)	urines, fèces	149-30-4
Narasin	18	médicament	vétérinaire	Prévention de la coccidiose chez les poulets	lisiers	55134-13-9
Prohexadione	1	PPP	herbicide	Régulateur de croissance sur arbres fruitiers	agricole	88805-35-0
Prothioconazole	2	PPP	fongicide	Traitement des céréales et du colza	agricole	178928-70-6
Salicylic acid	3	médicament	humain	Précurseur de l'aspirine (acide acétylsalicylique)	urines, fèces	69-72-7
Sulfamérazine	2	médicament	vétérinaire	Antibiotique pour bovins et ovins	lisiers	127-79-7
Sulfamonométhoxine	1	médicament	vétérinaire	Antibiotique pour la volaille	lisiers	1220-83-3
Sulfométuron-méthyl	1	PPP	herbicide	Traitement des mauvaises herbes dans les terres non agricoles (forêts de pins)	agricole	74222-97-2
Triazamate	9	PPP	insecticide	Interdit depuis 2005 (fourrages, betterave, protéagineux, oléagineux, houblon)	agricole	112143-82-5
Warfarin (ou coumaphène)	4	PPP médicament	rodenticide humain	Dératisation Anticoagulant chez l'humain (cardiopathie, infarctus)	agricole urines, fèces	81-81-2

(Fréquence exprimée en nombre de détection pour les 40 sols étudiés – PPP : produit phytopharmaceutique)

Parmi les 26 composés organiques nouvellement détectés dans l'extrait Ac-, aucun ne dépasse la fréquence de détection de 55% pour les 40 sols étudiés.

Les CTO dont la fréquence de détection est comprise entre 50 et 55% (présence dans 20 à 22 sols) sont au nombre de 3. Il s'agit d'un produit naturel humain, l'éthylglucuronide (22 sols avec un score global de 4+ pour un sol, de 1+ pour 20 sols et de 3- pour un sol), d'un médicament humain, le clofibric acid (21 sols avec un score global de 1+ pour 3 sols et de 3- pour 18 sols), et d'un herbicide obsolète, le cloprop (20 sols avec un score global de 1+ pour les 20 sols) [Tableau 73, ChEBI, **Annexe 54**].

Les composés organiques dont la fréquence de détection est comprise entre 25 et 49% (présence dans 10 à 19 sols) sont au nombre de 3. Il s'agit d'un médicament vétérinaire, le narasin (18 sols avec un score global de 3+ pour 2 sols, de 1+ pour 13 sols et de 3- pour 3 sols), d'une drogue, le  $\delta$ -9-THC (18 sols avec un score global de 4+ pour 8 sols, de 3+ pour 5 sols et de 1+ pour 5 sols), et d'un fongicide, le fluazinam (10 sols avec un score global de 1+ pour 9 sols et de 3- pour 1 sol) [Tableau 73, ChEBI, **Annexe 54**].

Les composés organiques dont la fréquence de détection est comprise entre 1 et 24% (présence dans 1 à 9 sols) sont au nombre de 20. Il s'agit de 6 médicaments (3 humains et 3 vétérinaires), 1 phytohormone, 5 herbicides, 1 fongicide, 5 insecticides, 1 rodenticide et 1 produit industriel. Un score global d'identification optimal de 4+ est observé uniquement pour l'herbicide prohexadione (1 sol). Un score global d'identification de 3+ est obtenu pour les composés barbital (1 sol), dichlorophen (2 sols), endosulfan-sulfate (7 sols), et fipronil-sulfide (1 sol). Un score global d'identification de 1+ est atteint pour les composés 4-CPA (4 sols), acéclofénac (1 sol), cambendazol (2 sols), endosulfan-sulfate (2 sols), fipronil (4 sols), fipronil-sulfide (1 sol), mercaptobenzothiazole (1 sol), salicylic acid (1 sol), sulfamérazine (1 sol) et triazamate (3 sols) [Tableau 73, ChEBI, **Annexe 54**].

Les composés DDA (2,2-bis(4-chlorophenyl)-acetic acid), fomesafen, gibberellic acid, prothioconazole, sulfamonométhoxine, sulfométuron-méthyl et warfarin ont un score global d'identification uniquement négatif (3-).

La plupart de ces composés organiques sont analysés classiquement en LC-MS/MS après une ionisation électrospray en mode négatif. C'est le cas pour les composés barbital [Liu Y. et al., 2017], clofibric acid [Hernando M.D. et al., 2006], cloprop, gibbelleric acid et 4-CPA [Chieh-Han Pu et al., 2018], dichlorophen [Shi H. et al., 2016], fipronil [Han K. et al., 2021], salicylic acid [Protasiuk E., 2018] et warfarin [Alshogran Y. et al., 2015].

## 5. Résultats de l'analyse de sols français extraits à l'eau ultrapure

### 5.1. Analyse en mode positif

Le nombre et la nature des composés organiques sont variables pour chacun des 40 sols agricoles français étudiés. On observe de 34 à 119 analytes détectés selon le sol analysé (Figure 79) et plus de 100 analytes détectés pour 6 des 40 sols.

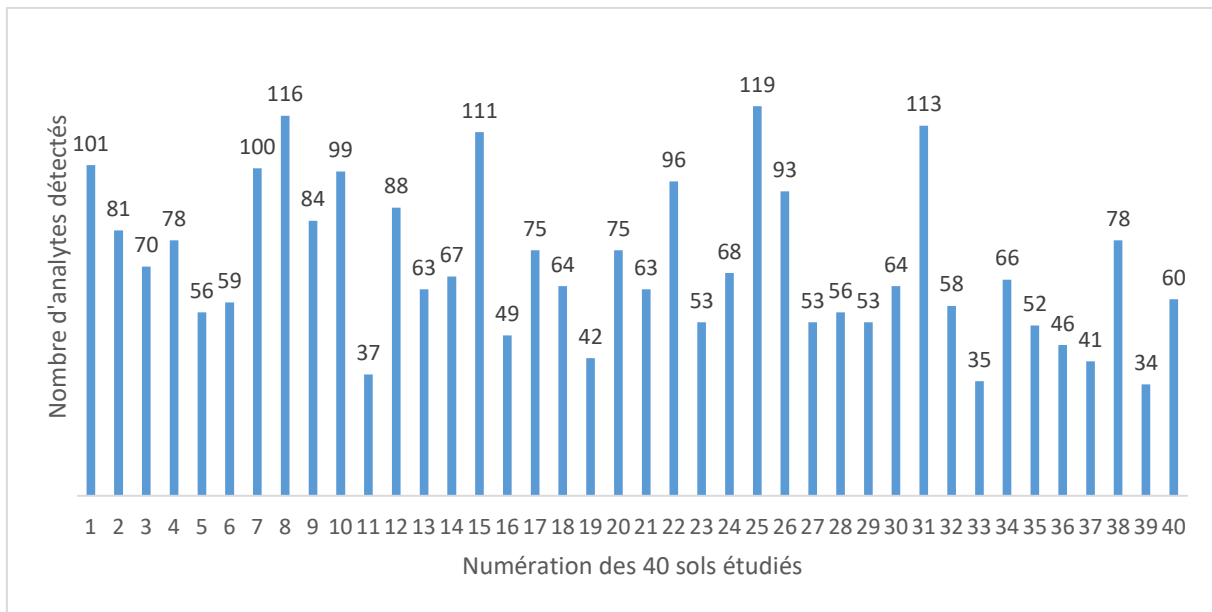


Figure 79 : Nombre d'analytes détectés pour chaque sol étudié (Suspect Eau positif ou Suspect H2O+)

L'analyse non ciblée en mode « suspect » des 40 extraits aqueux de sols a permis de détecter et d'identifier en mode d'ionisation positif 442 composés organiques, soit 277 de moins par rapport à l'analyse des extraits « acétonitrile ». L'histogramme ci-dessous (Figure 80) affiche la fréquence de détection des CTO dans la population des 40 sols analysés.

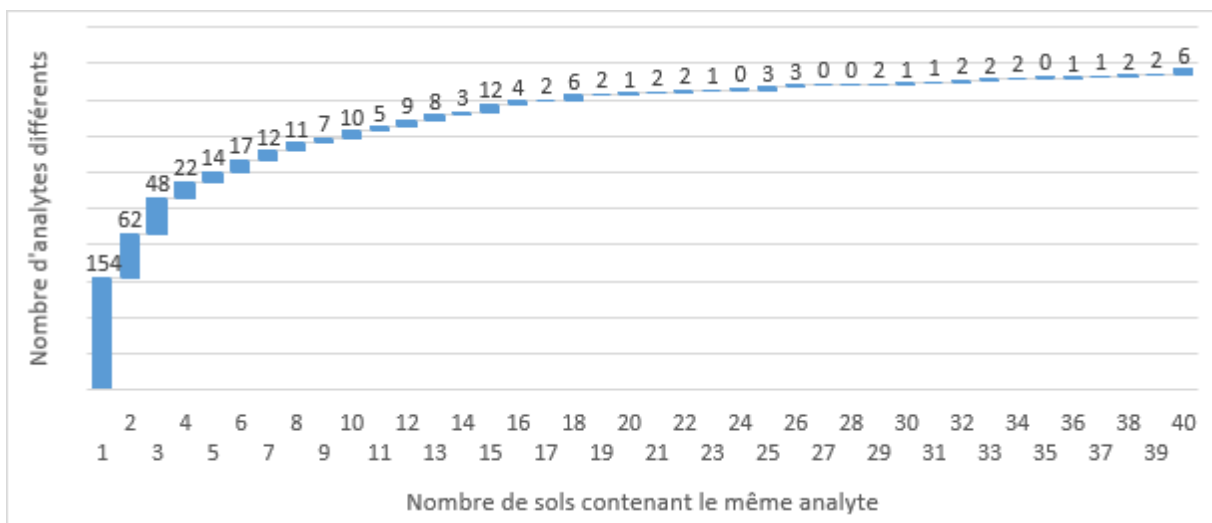


Figure 80 : Fréquence de détection d'analytes dans les 40 sols étudiés (Suspect H2O+)

Ainsi, on observe en particulier que 154 analytes ne sont détectés qu'une seule fois dans la population des 40 sols. Par contre, 6 analytes sont systématiquement détectés dans les 40 sols de l'étude. Les 6 composés organiques d'une fréquence de détection de 100% sont l'adénine, l'adénosine, le diéthyltoluamide (DEET), le nicotinamide, l'histidine et le merphos. Les 4 premières molécules organiques ont été détectées avec la même fréquence dans les extraits « acétonitrile » des sols. L'histidine et le merphos ont également été détectés précédemment dans les extraits « acétonitrile » des sols avec des fréquences inférieures respectives de 18/40 et 31/40. L'histidine est un acide aminé polaire ionisable jouant un rôle important dans la structure et la fonction des protéines. Elle est présente dans certaines céréales telles que le riz, l'avoine et le germe de blé [ChEBI, Annexe 54].

Les composés organiques dont la fréquence de détection est comprise entre 75% et 99% (présence dans 30 à 39 sols) sont au nombre de 14. Il s'agit d'une hormone (17 $\beta$ -estradiol), 5 médicaments (guaifénésine, salicylamide, tolycaïne, carbachol et l'arécoline), 1 drogue métabolite (hydroxycotinine), 1 produit naturel (histamine) et 6 produits phytopharmaceutiques (5 fongicides et 1 insecticide) dont 2 métabolites, le BTS-44595 et le bénomyl, respectivement métabolites des prochloraz et carbendazime (fongicides). Le carbendazime et son métabolite, le bénomyl, ont une même fréquence de détection de 31/40 sols. La 17 $\beta$ -estradiol est une hormone sexuelle produite chez les femmes principalement par les ovaires. Son taux augmente lors de la grossesse et des périodes menstruelles. Sa fréquence de détection est de 34/40 sols. L'histamine est une molécule de signalisation du système immunitaire et un produit naturel. Ce médiateur chimique est produit par différents cellules d'organes chez les animaux dont les cellules du système immunitaire (granulocytes basophiles et mastocytes), les cellules de la paroi de l'estomac et les cellules neuronales du système nerveux central. Sa fréquence de détection est de 38/40 sols. L'époxiconazole est un produit phytopharmaceutique à effet fongicide utilisé couramment sur la majeure partie des surfaces cultivées en France pour la lutte contre les maladies fongiques des cultures du type céréales et betteraves [ChEBI, Annexe 54]. Cette molécule est considérée comme persistante et toxique avec un effet cancérigène suspecté et une toxicité présumée pour la reproduction humaine. L'Anses a effectué des travaux permettant de classer en 2019 l'époxiconazole comme perturbateur endocrinien pour l'être humain et les organismes non cibles [Anses, saisine N°2018-SA-0289, 2019]. Sa fréquence de détection est de 32/40 sols.

Les composés organiques dont la fréquence de détection est comprise entre 50 et 74% (présence dans 20 à 29 sols) sont au nombre de 14. Il s'agit 3 drogues dont 1 métabolite

(respectivement méthédrone,  $\alpha$ -méthyltryptamine, cotinine), de 3 médicaments (paracétamol, norfénéfrine, synéphrine), et 8 produits phytopharmaceutiques dont 2 métabolites (3 herbicides, 2 fongicides et 3 insecticides). La simazine 2-hydroxy et l'atrazine 2-hydroxy sont des métabolites très polaires respectivement de la simazine et de l'atrazine. Ces métabolites sont détectés presque autant dans les extraits à l'eau que dans ceux à l'acétonitrile. En effet, la fréquence de détection de la simazine-2-hydroxy est de 23/40 pour les deux méthodes d'extraction et la fréquence de détection de l'atrazine-2-hydroxy est de 29/40 et 35/40 respectivement pour les extractions à l'eau et à l'acétonitrile. La drogue méthédrone est un produit psychotrope fabriqué à partir de la plante de Khat et appelé également cathéinone. Cette drogue est populaire lors de fêtes et concerts et produit une forte dose d'ecstasy et d'amphétamines. Sa fréquence de détection dans les extraits à l'eau est nettement plus élevée que dans les extraits « acétonitrile », respectivement de 21/40 et 5/40 sols. Le paracétamol est un médicament antalgique et antipyrétique délivré sans ordonnances et parmi les plus communément utilisés en France et dans le monde. Sa fréquence de détection dans les extraits à l'eau est nettement plus élevée que dans les extraits « acétonitrile », respectivement de 23/40 et 10/40 sols [ChEBI, Vidal, **Annexe 54**].

Les composés organiques dont la fréquence de détection est comprise entre 25 et 49% (présence dans 10 à 19 sols) sont au nombre de 61. Il s'agit de 2 hormones, 1 produit industriel, 9 médicaments dont 1 métabolite, 13 drogues de synthèse, et 36 produits phytopharmaceutiques (7 herbicides, 20 fongicides, 9 insecticides) dont 5 métabolites. Par ailleurs, l'extraction à l'eau a mis en évidence 3 composés organiques supplémentaires par rapport à l'extraction à l'acétonitrile : 2 produits pharmaceutiques, 1 métabolite d'un produit phytopharmaceutique à effet insecticide. Ci-dessous sont présentés les 3 composés organiques supplémentaires. La dropropizine est un médicament antitussif principalement utilisé en Allemagne et Amérique centrale et du sud pour soigner une toux causée par des allergies ou un rhume. Sa fréquence de détection est de 10/40. Le nikéthamide ou nicéthamide est un médicament stimulant cardiovasculaire administré pour traiter la dépression respiratoire due à la bronchite chronique. Il est observé à une fréquence de 14/40 dans les extraits à l'eau. Le 1-pipéronyl-pipérazine est une drogue de synthèse retrouvée dans les pilules d'ecstasy de rue. Sa fréquence de détection est de 10/40 sols [ChEBI, Vidal, **Annexe 54**].

Les composés organiques dont la fréquence de détection est comprise entre 1 et 24% (présence dans 1 à 9 sols) sont au nombre de 346. Il s'agit de 11 hormones, 137 médicaments, 42 drogues de synthèse, 7 produits naturels, 5 produits industriels et 144 produits

phytopharmaceutiques (64 herbicides, 34 fongicides, 45 insecticides, 1 rodenticide). Par ailleurs, l'extraction à l'eau a mis en évidence des composés organiques supplémentaires par rapport à l'extraction à l'acétonitrile : 7 drogues dont 2 métabolites, 6 produits naturels dont 3 métabolites, 52 produits pharmaceutiques dont 2 métabolites, 11 produits phytopharmaceutiques (3 herbicides, 4 fongicides et 4 insecticides). Ci-dessous sont présentés quelques-uns de ces composés organiques supplémentaires.

Le 6-phényl-2-thiouracil est un réactif utilisé dans la synthèse d'agents antifongiques dont la fréquence de détection est 4/40 dans les extraits aqueux. L'alprénolol est un médicament pour le traitement de l'angine de poitrine qui n'est plus commercialisé et vendu en France mais continue d'être utilisé à l'étranger. Sa fréquence de détection est de 4/40. La déséthylhydroxychloroquine ou clétoquine est un métabolite actif majeur du médicament hydroxychloroquine et un dérivé du médicament chloroquine. La déséthyl-hydroxychloroquine et l'hydroxy-chloroquine sont toutes deux détectées dans l'extrait aqueux d'un même sol. La clétoquine a la capacité de lutter contre le virus du chikungunya, et possède des effets antipaludiques et un potentiel de traitement des maladies auto-immunes. L'hydroxychloroquine est un médicament très utilisé à titre préventif par les voyageurs se rendant dans des pays où perdure le paludisme. Ce médicament a également été utilisé comme antiviral lors de la lutte contre le coronavirus SARS-CoV-2 mais sans effet significatif sur le risque de décès ou d'admission à l'hôpital et avec une augmentation du risque d'effets indésirables. L'hydroxychloroquine a été classée en France comme substance vénéneuse depuis le 13 janvier 2020. L'étiléfrine est un médicament stimulant cardiaque utilisé comme hypotenseur pour le traitement d'hypotension d'origine neurologique, cardiovasculaire, endocrinienne ou métabolique. Sa fréquence de détection est de 3/40. La noréphédrine ou phénylpropanolamine était un médicament utilisé comme décongestionnant nasal et des broches, et comme anorexigène. Ce médicament a été retiré du marché depuis 2001. Sa fréquence de détection est 2/40. Le norfentanyl est un produit de dégradation thermique et un métabolite urinaire majeur de l'analgésique opioïde, le fentanyl. Ce produit est destiné à des applications médico-légales et de recherche. Sa fréquence de détection est de 4/40. La pholédrine est un médicament stimulant le système nerveux sympathique. Il est administré sous forme de collyre topique pour la dilatation de la pupille et peut également être utilisé pour diagnostiquer le syndrome de Horner (parésie oculosympathique). Sa fréquence de détection est de 5/40. La pyridoxine est la forme active de la vitamine B6 laquelle intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques. Ce médicament est administré pour prévenir les crises convulsives et les symptômes de neuropathie périphérique. Sa fréquence de détection est de

4/40. Le pyrvinium est un médicament antihelminthique efficace contre les oxiures, infections intestinales causées par un nématode. Sa fréquence de détection est de 3/40. La primidone est un médicament de la famille des barbituriques utilisé principalement contre les épilepsies. Sa fréquence de détection est de 8/40. La p-hydroxyméthamphétamine est un des principaux métabolites d'une drogue très largement consommée, la méthamphétamine. Sa fréquence de détection est de 5/40. La tyramine est un composé organique synthétisé naturellement par les organismes à partir de la décarboxylation d'un acide aminé, la tyrosine. Ce composé naturel est présent dans les denrées alimentaires animales et végétales ainsi que dans des boissons alcoolisées comme le vin rouge. Sa fréquence de détection est de 6/40. L'aminocarb est un produit phytopharmaceutique de la famille des carbamates lequel a couramment été utilisé comme insecticide et appliqué par voie aérienne pour la lutte contre la défoliation causée par les lépidoptères dans les forêts de conifères. Il se dégrade rapidement dans le sol avec 50% du composé dégradé dès le lendemain de son application [ChEBI, Vidal, SAgE pesticides, **Annexe 54**]. Sa fréquence de détection est de 5/40.

Le diméthomorphe est un produit phytopharmaceutique à action fongicide utilisé en particulier pour la lutte contre les mildious. Il est modérément persistant dans les sols. Sa fréquence de détection est de 3/40. Le dinocap est un produit phytopharmaceutique à effet fongicide, de la famille des phénols, et interdit en union européenne depuis octobre 2009. Sa fréquence de détection est de 1/40. Le dioxacarb est un produit phytopharmaceutique obsolète à effet insecticide, de la famille des carbamates, très soluble dans l'eau, de faible volatilité et considéré comme non persistant dans le sol. Sa fréquence de détection est de 4/40. Le prophame est un produit phytopharmaceutique à effet herbicide sélectif utilisé pour le contrôle des mauvaises herbes et de la germination des pommes de terre entreposées [ChEBI, SAgE pesticides, **Annexe 54**]. Sa fréquence de détection est de 3/40 dans les extraits aqueux.

Les nouvelles molécules organiques détectées en mode positif et uniquement dans les extraits aqueux sont au nombre de 78 et correspondent à 10 produits phytopharmaceutiques (5 herbicides, 3 insecticides et 2 fongicides), 53 médicaments (52 humains et 1 vétérinaire), 11 drogues et 4 produits naturels. Ces 78 nouveaux composés détectés s'ajoutent à la liste des 745 analytes détectés dans les 40 sols étudiés après extraction à l'acétonitrile en modes positif et négatif. Cela porte au nombre de 823 les composés organiques détectés dans les 40 sols.

Le tableau 74 indique la nature et l'origine de ces 78 composés nouvellement détectés.



Tableau 74 : Nature, origine et fréquence de détection des CTO détectés uniquement dans l'extrait H<sub>2</sub>O+

Analyte	Nature	Freq	Propriétés	Origine	N° CAS
2C-H	Drogue	1	Hallucinogène psychédélique	urines, fèces	3600-86-0
BB-22	Drogue	1	Cannabinoïde synthétique indolique	urines, fèces	1400742-42-8
Ethylphénidate	Drogue	1	Psychostimulant. Produit interdit depuis 2015	urines, fèces	57413-43-1
4-F-Methcathinone	Drogue	2	Psychoactif	urines, fèces	447-40-5
Cathine	Drogue	2	Composé alcaloïde présent à l'état naturel dans l'arbuste <i>Catha edulis</i> (Khat). Principal produit de dégradation de la cathinone	urines, fèces	492-39-7
MDPBP	Drogue	2	Psychostimulant. 1-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-pyrrolidin-1-ylbutan-1-one	urines, fèces	784985-33-7
4-MTA	Drogue	3	Drogue de synthèse. 4-méthylthioamphétamine	urines, fèces	14116-06-4
Norfentanyl	Drogue	4	Métabolite du fentanyl, opioïde analgésique. Drogue de rue bon marché	urines, fèces	1609-66-1
5-MeOT	Drogue	4	Psychédélique	urines, fèces	608-07-1
P-Hydroxy-méthamphétamine	Drogue	5	Métabolite de la méthamphétamine, drogue composée d'éphédrine et de pseudoéphédrine	urines, fèces	370-14-9
1-Pipéronylpipérazine	Drogue	10	Drogue de synthèse retrouvée dans les pilules d'ecstasy	urines, fèces	32231-06-4
4-Aminoantipyrine (4-AAP)	Médicament	1	Métabolite de l'aminopyrine qui est un médicament analgésique, anti-inflammatoire et antipyrétique	urines, fèces	83-07-8
Carbamazépine-10.11-époxyde	Médicament	1	Métabolite de la carbamazépine utilisée pour le traitement de l'épilepsie	urines, fèces	36507-30-9
6-méthyl-2-thiouracil	Médicament	1	Traitement de l'hyperthyroïdie	urines, fèces	56-04-2
Ajmaline	Médicament	1	Alcaloïde classé comme agent antiarythmique	urines, fèces	4360-12-7
Atropine	Médicament	1	Antispasmodique. Antidote de gaz de combat neurotoxique	urines, fèces	51-55-8
Azithromycin	Médicament	1	Antibiotique de la famille des macrolides	urines, fèces	83905-01-5
Bunitrolol	Médicament	5	β-bloquant utilisé pour le rythme cardiaque et la prévention d'infarctus	urines, fèces	34915-68-9
Captopril	Médicament	1	Traitement de l'hypertension artérielle	urines, fèces	62571-86-2
Deséthyl-hydroxychloroquine	Médicament	1	Métabolite de l'hydroxychloroquine, médicament administré préventivement contre le paludisme	urines, fèces	4298-15-1
Dexfenfluramine	Médicament	1	Médicament aux propriétés anorexigènes (coupe-faim) interdit depuis les années 1990	urines, fèces	3239-44-9
Dinortramadol	Médicament	1	Métabolite du tramadol, antalgique	urines, fèces	931115-27-4
Disopyramide	Médicament	1	Antiarythmique cardiaque	urines, fèces	3737-09-5
Homatropine	Médicament	1	Anti-inflammatoire utilisé dans les collyres	urines, fèces	80-49-9

Analyte	Nature	Freq	Propriétés	Origine	N° CAS
Hydroxychloroquine	Médicament	1	Traitement de la polyarthrite rhumatoïde et pour la prévention du paludisme	urines, fèces	118-42-3
Indanazoline	Médicament	1	Décongestionnant nasal	urines, fèces	40507-78-6
Irbésartan	Médicament	1	Antihypertenseur	urines, fèces	138402-11-6
Labétalol	Médicament	1	$\beta$ -bloquant pour le traitement de l'hypertension artérielle	urines, fèces	36894-69-6
Méthocarbamol	Médicament	1	Agent myorelaxant pour le traitement de lombalgie aiguë	urines, fèces	532-03-6
Métipranolol	Médicament	1	$\beta$ -bloquant utilisé dans les collyres pour le traitement du glaucome	urines, fèces	22664-55-7
Minoxidil	Médicament	1	Vasodilatateur et antihypertenseur pour soigner l'hypertension artérielle.	Urines, fèces	38304-91-5
O-Desméthyl-nortramadol	Médicament	1	Métabolite du tramadol, antalgique	urines, fèces	73986-53-5
Oxcarbazépine	Médicament	1	Antiépileptique et thymorégulateur	urines, fèces	28721-07-5
Phéniramine	Médicament	1	Antihistaminique pour le traitement d'allergies, urticaires, rhinites allergiques	urines, fèces	86-21-5
Phenprocoumon	Médicament	1	Anticoagulant oral	urines, fèces	435-87-2
Pilocarpine	Médicament	1	Agent cholinomimétique pour le traitement de symptômes associés à la sécheresse de la bouche et des yeux	urines, fèces	92-13-7
Pipéridacétildénafil	Médicament	1	Produit intermédiaire pour la préparation des pyrazolopyrimidinones, utilisées pour le traitement de l'impuissance masculine	urines, fèces	147676-50-4
Pipradrol	Médicament	1	Stimulant léger du système nerveux central. Interdit dans certains pays	urines, fèces	467-60-7
Pseudoéphédrine	Médicament	1	Décongestionnant, traitement du rhume	urines, fèces	90-82-4
Rilménidine	Médicament	1	Traitement de l'hypertension	urines, fèces	54187-04-1
Rizatriptan	Médicament	1	Traitement des maux de tête et migraine	urines, fèces	145202-66-0
Sulfisomidine	Médicament	1	Sulfamide antibactérien	urines, fèces	515-64-0
Sulindac	Médicament	1	Anti-inflammatoire non stéroïdien	urines, fèces	38194-50-2
Tiapride	Médicament	1	Neuroleptique souvent utilisé contre l'alcoolisme	urines, fèces	51012-32-9
Tolmétiline	Médicament	1	Anti-inflammatoire non stéroïdien pour le traitement de l'arthrose et la polyarthrite rhumatoïde	urines, fèces	26171-23-3
Tramadol	Médicament	1	Antalgique de la famille des opioïdes pour traiter les douleurs	urines, fèces	27203-92-5
Venlafaxine	Médicament	1	Antidépresseur	urines, fèces	93413-69-5
Vincamine	Médicament	1	Alcaloïde pour la prise en charge des déficits cognitifs et neurosensoriels	urines, fèces	1617-90-9
Zolmitriptan	Médicament	1	Traitement des crises de migraine aiguë	urines, fèces	139264-17-8

Analyte	Nature	Freq	Propriétés	Origine	N° CAS
Carbutérol	Médica ment	2	Traitement de l'asthme bronchique	urines, fèces	34866-47-2
Noréphédrine	Médica ment	2	Décongestionnant nasal et bronchique, utilisé aussi comme anorexigène	urines, fèces	14838-15-4
O-Desméthyl- dinortramadol	Médica ment	2	Métabolite du tramadol qui est un antalgique opioïde	urines, fèces	1235568-21-4
Ritodrine	Médica ment	2	Traitement d'urgence des menaces d'accouchement prématuré	urines, fèces	26652-09-5
Yohimbine	Médica ment	2	Traitement de l'impuissance masculine	urines, fèces	146-48-5
Sulfaéthoxy pyridazine	Médica ment	2	Produit vétérinaire, sulfonamide antibactérien contre les infections à la salmonelle	urines, fèces	963-14-4
Etiléfrine	Médica ment	3	Stimulant cardiaque utilisé comme antihypotenseur	urines, fèces	709-55-7
Pyrvinium	Médica ment	3	Antiparasitaire antihelminthique utilisé dans le traitement des oxyures	urines, fèces	7187-62-4
6-phényl-2-thiouracil	Médica ment	4	Réactif utilisé dans la synthèse d'agents antifongiques	urines, fèces	36822-11-4
Alprénolol	Médica ment	4	$\beta$ -bloquant non sélectif pour le traitement de l'angine de poitrine	urines, fèces	13655-52-2
Pyridoxine	Médica ment	4	Forme active de la vitamine B6	urines, fèces	65-23-6
Pholédrine	Médica ment	5	Stimulant du système nerveux sympathique utilisé en collyre pour la dilatation de la pupille	urines, fèces	370-14-9
Primidone	Médica ment	8	Barbiturique utilisé contre les épilepsies	urines, fèces	125-33-7
Dropropizine	Médica ment	1 0	Traitement de la toux causée par des allergies ou un rhume	urines, fèces	17692-31-8
Nikéthamide	Médica ment	1 4	Stimulant cardiovasculaire	urines, fèces	59-26-7
Dinocap (NH4)	PPP	1	Fongicide	agricole	39300-45-3
Desmétryne	PPP	1	Herbicide	agricole	1014-69-3
Mésotrione	PPP	1	Herbicide	agricole	104206-82-8
Simétryne	PPP	1	Herbicide	agricole	1014-70-6
Diflufenzopyr	PPP	1	herbicide	agricole	109293-97-2
Propoxur	PPP	1	Insecticide	agricole	114-26-1
Aldicarbe-sulfone	PPP	2	Insecticide	agricole	1646-88-4
Diméthomorphe	PPP	3	Fongicide	agricole	110488-70-5
Propham	PPP	3	Herbicide	agricole	122-42-9
Aminocarb (Metacil)	PPP	1 1	Insecticide	agricole	2032-59-9
Monocrotaline-N- oxide	Produit naturel	1	Alcaloïde pyrrolizidine		35337-98-5
Esculin	Produit naturel	3	Composé aromatique présent dans l'écorce de différentes espèces d'arbres (marronnier)		531-75-9
Rétrorsine	Produit naturel	1	Toxine naturelle excrétée par certaines plantes sauvages (bourrache).		480-54-6
Tyramine	Produit naturel	6	Monoamine synthétisée par les organismes à partir de l'acide aminé, tyrosine. Présente dans les aliments.		51-67-2

Parmi ces 78 composés organiques nouvellement détectés dans l'extrait H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, un score global d'identification optimal de 4+ est observé pour les composés P-Hydroxy-méthamphétamine (1 sol), venlafaxine (1 sol) et prophan (1 sol).

Un score global d'identification de 3+ est obtenu pour les composés bunitrolol (2 sols), disopyramide (1 sol), irbésartan (1 sol), desmétryne (1 sol), simétryne (1 sol) et diméthomorphe (3 sols).

Un score global d'identification de 1+ est atteint pour les composés cathine (1 sol), P-Hydroxy-méthamphétamine (4 sols), ajmaline (1 sol), bunitrolol (2 sols), déséthyl-hydroxychloroquine (1 sol), hydroxychloroquine (1 sol), métipranolol (1 sol), pseudoéphédrine (1 sol), rizatriptan, étiléfrine (1 sol), 6-phényl-2-thiouracil (1 sol), alprénolol (1 sol), pyridoxine (4 sols), pholédrine (5 sols), dinocap (1 sol), aldicarbe-sulfone (2 sols), prophan (2 sols), esculin (1 sol) et tyramine (1 sol).

Un score global d'identification négatif (3-) est uniquement obtenu pour les composés 2C-H, BB-22, éthylphénidate, 4-F-Methcathinone, MDPBP, 4-MTA, norfentanyl, 5-MeOT, 1-pipéronylpipérazine, 4-Aminoantipyrine (4-AAP), carbamazépine-10.11-époxyde, 6-méthyl-2-thiouracil, atropine, azithromycine, captopril, dexfenfluramine, dinortramadol, homatropine, indanazoline, labétalol, méthocarbamol, minoxidil, O-Desméthyl-nortramadol, oxcarbazépine, phéniramine, phenprocoumon, pilocarpine, pipériacétildénafil, pipradrol, rilménidine, sulfisomidine, sulindac, tiapride, tolmétine, tramadol, vincamine, zolmitriptan, carbutérol, noréphédrine, O-Desméthyl-dinortramadol, ritodrine, yohimbine, sulfaéthoxy-pyridazine, pyrvinium, primidone, dropropizine, nikéthamide, mésotrione, diflufenzopyr, propoxur, aminocarb, monocrotaline-N-oxide et rétrorsine.

## 5.2. Analyse en mode négatif

Le nombre de composés organiques détectés dans chaque sol agricole français étudié est faible, de 0 à 15 analytes, pour les extraits aqueux analysés en mode négatif (Figure 81).

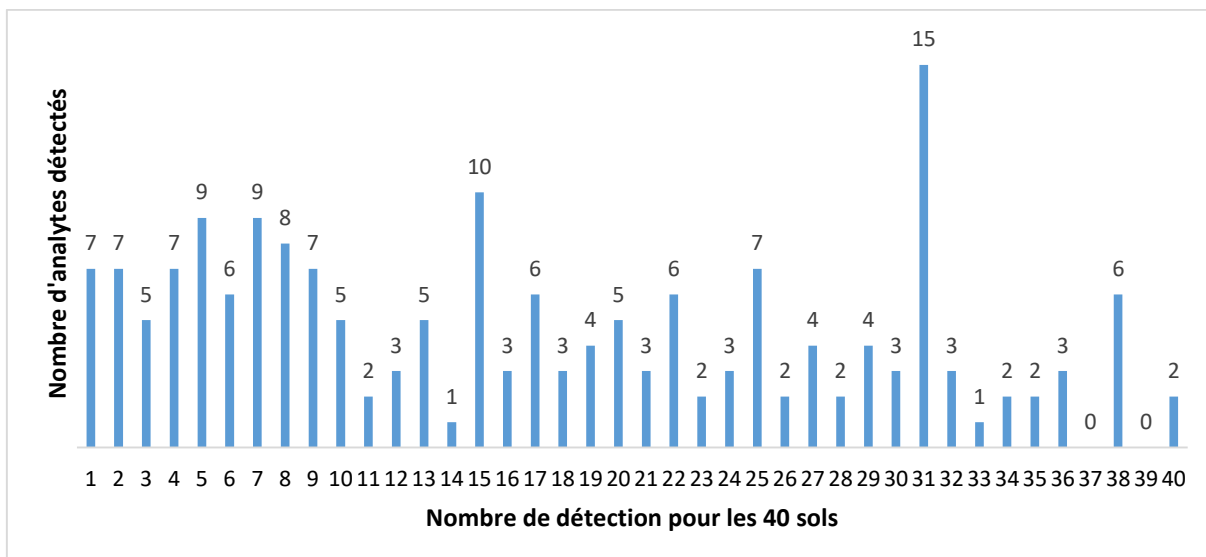


Figure 81 : Nombre d'analytes détectés pour chaque sol étudié (Suspect Eau négatif ou Suspect H2O-)

L'analyse non ciblée « suspect » des extraits aqueux à l'aide du mode d'ionisation négatif a mis en évidence la détection de 34 micropolluants organiques dont 23 détectés également en mode positif (Tableau 75). Cette détection d'analytes dans les deux modes d'ionisation représente une confirmation supplémentaire d'identification de ces analytes dans les sols. Les analytes détectés sont 27 produits phytopharmaceutiques (79%), 5 médicaments (15%), 1 drogue métabolite (3%) et 1 régulateur de croissance de plantes ou phytohormone (3%). Les médicaments se composent de 4 médicaments humains et 1 produit vétérinaire. Les produits phytopharmaceutiques correspondent à 11 herbicides, 9 fongicides et 7 insecticides.

Les 3 composés organiques les plus souvent détectés dans la population des 40 sols ont une fréquence de détection proche ou légèrement supérieure à 50%. Il s'agit du fluxapyroxad (fongicide), de l'acide clofibrique (métabolite d'un médicament) et du cloprop (herbicide). Les deux derniers sont absents des extraits aqueux analysés en mode positif. Le fluxapyroxad est un produit phytopharmaceutique à effet fongicide utilisé en particulier sur des cultures de céréales (froment, orge, seigle, avoine), de légumes (poireaux, oignons, laitues, épinards) et de betteraves sucrières [ChEBI, Vidal, SAgE pesticides, Annexe 54].

Tableau 75 : Nature et fréquence de détection des CTO détectés dans l'extrait aqueux et en mode négatif

Analyte	Nature	Fréquence	Propriétés	Origine	Absents en positif	N° CAS
BTS 44596	PPP	1	Fongicide, métabolite du procloraz	Agricole		13954 2-32-8
Carbendazim	PPP	1	Fongicide, Interdit en UE depuis 2009, traitement de la vigne	Agricole		10605 -21-7
Cambendazol	Médicament	1	Produit vétérinaire antihelminthique, lutte contre les parasites du tube digestif d'herbivores	Lisiers	X	26097 -80-3
Chloridazone	PPP	1	Herbicide, traitement des betteraves, interdit depuis 31/12/2018	Agricole		1698- 60-8
Dimethirimol	PPP	1	Fongicide, lutte contre l'oïdium, plus d'homologation en Union européenne	Agricole		5221- 53-4
Fipronil-sulfide	PPP	1	Métabolite du fipronil, insecticide et acaricide, écotoxique pour les abeilles d'où interdiction d'usage pour le traitement du maïs depuis juillet 2013	Agricole	X	12006 7-83-6
Fomesafen	PPP	1	Herbicide, traitement des cultures de soja et haricots	Agricole	X	72178 -02-0
Paracetamol	Médicament	1	Humain, antalgique	Urines, fèces		103- 90-2
Sulfometuron-méthyl	PPP	1	Herbicide, lutte contre les mauvaises herbes pour les céréales, terres non agricoles, forêts	Agricole	X	74222 -97-2
Tebufenozide	PPP	1	Insecticide, lutte contre larves et chenilles	Agricole		11241 0-23-8
Triforine	PPP	1	Fongicide	Agricole	X	26644 -46-2
6-propyl-2-thiouracil	Médicament	2	Humain, traitement de l'hyperthyroïdie	Urines, fèces		51-52- 5
Atrazine-desethyl	PPP	2	Métabolite de l'herbicide atrazine, interdit depuis 2003 en Union européenne	Agricole		6190- 65-4
Diflufenican	PPP	2	Herbicide, traitement des céréales et arbres	Agricole		83164 -33-4
Gibberellic acid	Hormone	2	Régulateur de croissance des plantes, phytohormone	Agricole	X	77-06- 5
Ketoprofen	Médicament	2	Humain, anti-inflammatoire non stéroïdien pour l'arthrite rhumatoïde	Urines, fèces		22071 -15-4
Propyzamide (Pronamide)	PPP	3	Herbicide, traitement du colza, tournesol et pois protéagineux	Agricole		23950 -58-5
THC-COOH	Drogue	3	Métabolite principal du cannabis, psychostimulant à effets analgésiques et anti-inflammatoires	Urines, fèces		64290 -14-4
Clothianidine	PPP	4	Insecticide, néonicotinoïde interdit depuis septembre 2018 en Union européenne	Agricole		21088 0-92-5
Flurtamone	PPP	4	Herbicide, interdit depuis 2018 en Union européenne	Agricole		96525 -23-4
Hexaflumuron	PPP	4	Insecticide, lutte contre les arthropodes	Agricole	X	86479 -06-3
Diuron	PPP	5	Herbicide, désherbage des vignes, interdit depuis 2003 en France	Agricole		330- 54-1

Analyte	Nature	Fréquence	Propriétés	Origine	Absents en positif	N° CAS
Tetraconazole	PPP	5	Fongicide, lutte contre l'oïdium des plantes et semences	Agricole		11228-1-77-3
4-Chlorophenoxyacetic acid (4-CPA)	PPP	6	Herbicide, régulateur de croissance de plantes comme les tomates et la vigne	Agricole	X	122-88-3
Fipronil-sulfone	PPP	6	Métabolite dans le sol du PPP insecticide, le fipronil	Agricole		12006-8-36-2
Imidaclopride	PPP	7	Insecticide. Néonicotinoïde interdit depuis 2018.	Agricole		13826-1-41-3
Carbofuran 3-keto-	PPP	8	Métabolite du PPP Insecticide, le carbofuran, interdit depuis 2008	Agricole		16709-30-1
Fludioxonil	PPP	9	Fongicide, traitement des fourrages, semences, fruits, champignons et du riz	Agricole		13134-1-86-1
Néburon	PPP	9	Herbicide, traitement du colza et du lin	Agricole		555-37-3
Prothioconazole	PPP	11	Fongicide, traitement des semences et des céréales	Agricole	X	17892-8-70-6
Boscalide	PPP	13	Fongicide, traitement du blé, fruits, légumes et vigne	Agricole		18842-5-85-6
Fluxapyroxad	PPP	19	Fongicide, traitement des céréales	Agricole		90720-4-31-3
Clofibric acid	Médicament	22	Métabolite actif des médicaments hypolipédémiant (régulateur de lipides)	Urines, fèces	X	882-09-7
Cloprop	PPP	23	Herbicide et régulateur de croissance de plantes	Agricole	X	101-10-0

Le fluoropyroxad a été détecté tant en mode positif que négatif et tant dans les extraits « acétonitrile » qu'aqueux avec des fréquences proches de l'ordre de 50% pour les 40 sols étudiés. Il est difficilement dégradé dans les sols par les processus abiotiques telles que l'hydrolyse et la photolyse. Par contre, il est principalement dégradé par biotransformation par des bactéries en milieu aérobie. Il est très mobile et modérément adsorbé dans les sols, et non volatil dans les sols humides. Par conséquent, il a un potentiel élevé de persistance et de lessivage dans les sols [ChEBI, SAgE pesticides, **Annexe 54**].

L'acide clofibrique est un métabolite actif de médicaments hypolipédémiant, régulateurs de lipides, tels l'étofibrate, l'étofillinclofibrate et le clofibrate. Il est détecté uniquement en mode négatif avec la même fréquence, légèrement supérieure à 50%, dans les extraits « acétonitrile » et aqueux des 40 sols étudiés. Dès le début des années 2000, ce composé était réputé ne pas être biodégradable dans les milieux aquatiques [Richardson et al., 1985] et contaminer à des teneurs non négligeables les eaux usées, les eaux résiduaires traitées, les eaux souterraines, les eaux de surface et également certaines eaux potables de stations de pompage, dont celle de Berlin, Allemagne [Stumpf et al., 1999].

Le cloprop ou acide 2-(3-chlorophénoxy) propionique ou 3-CPA est un produit phytopharmaceutique, largement obsolète, à effet herbicide et régulateur de croissance de fruits tels que les pêches et les prunes. Il a été détecté uniquement en mode négatif dans les extraits « acétonitrile » et aqueux avec des fréquences très proches légèrement supérieures à 50%. Il est irritant pour les yeux, la peau, les voies respiratoires, et suspecté d'être cancérigène [PPDB, 2016].

L'acide (4-chlorophénoxy) acétique ou 4-CPA est un herbicide de la famille des auxines, régulateur de croissance de plantes. Il est utilisé pour la nouaison et l'éclaircissage des fruits sur plants de tomates et vignes. Il est très soluble dans l'eau et assez volatil. Il y a peu de données sur sa persistance dans les sols et les systèmes aquatiques. Il est modérément toxique pour les mammifères et a un fort potentiel de bioaccumulation. C'est aussi un irritant reconnu. Il est modérément toxique pour les oiseaux, les abeilles et la plupart des organismes aquatiques. Cependant, il a une toxicité relativement faible pour les poissons [PPDB, 2016]. Le prothioconazole est un fongicide utilisé à la fois pour le traitement des semences et en pulvérisation foliaire pour traiter une variété de maladies dans les céréales (orge, seigle, blé, avoine). Il est détecté à une fréquence de 11/40 sols dans les extraits aqueux en mode négatif mais n'a pas été détecté dans ces mêmes extraits en mode positif. D'autre part, il n'a pas été détecté dans les extraits à l'acétonitrile en mode positif et a été détecté qu'une seule fois en mode négatif. Par contre, son métabolite majeur, le prothioconazole desthio, a bien été retrouvé dans les extraits « acétonitrile » en mode positif à une fréquence de détection de 16/40 sols. Le prothioconazole se retrouve sous la forme de son métabolite principal, le prothioconazole desthio, dans les extraits « acétonitrile ». Par contre, le prothioconazole est beaucoup moins métabolisé dans le cas d'une extraction aqueuse et se retrouve avec son métabolite dans les mêmes sols. La capacité du prothioconazole à se dégrader très rapidement et complètement dans les sols [PPDB, 2016] est à relativiser au regard des résultats obtenus sur les extraits aqueux. Par ailleurs, Après acquisition et dosage du prothioconazole et de son métabolite, le prothioconazole desthio, l'analyse en mode « suspect » de solutions étalon de prothioconazole dissous dans le méthanol pur a permis de mettre en évidence sa dégradation partielle mais importante en prothioconazole desthio (environ 50%). Le prothioconazole n'est par conséquent pas très stable dans les solvants organiques ce qui expliquerait en grande partie sa non détection après une extraction à l'acétonitrile dans les 40 sols. L'extraction aqueuse est de ce fait à privilégier pour le prothioconazole de façon à déterminer sa réelle persistance dans les sols et d'autres milieux environnementaux.

Les 2 composés organiques détectés uniquement dans les extraits aqueux en mode négatif



s'ajoutent à la liste des 823 analytes détectés dans les autres extraits « acétonitrile » en mode positif et négatif et les extraits aqueux en mode positif, soit un total de 825 analytes détectés dans les 40 sols étudiés.

En définitive, on dénombre ainsi au total pour cette étude 399 produits phytopharmaceutiques (48,4%), 279 médicaments humains ou vétérinaires (33,8%), 103 drogues de synthèse (12,5%), 19 hormones animales ou végétales (2,3%), 15 produits naturels (1,8%), 5 produits industriels (0,6%) et 5 produits chimiques autres (0,6%). Parmi les produits phytopharmaceutiques, on dénombre 154 insecticides (38,6%), 136 herbicides (34,1%), 105 fongicides (26,3%), 3 rodenticides (0,8%) et 1 antioxydant (0,2%).

Parmi ces 34 composés organiques détectés dans l'extrait H<sub>2</sub>O-, un score global d'identification optimal de 4+ est observé pour les composés chloridazone (1 sol), diflufenican (2 sols), propyzamide (1 sol), clothianidine (1 sol), diuron (1 sol), fludioxonil (6 sols), néburon (5 sols), boscalide (7 sols), fluxapyroxad (14 sols).

Un score global d'identification de 3+ est obtenu pour les composés fipronil-sulfide (1 sol), tebufenozide (1 sol), THC-COOH (3 sols), clothianidine (2 sols), hexaflumuron (3 sols), fipronil-sulfone (3 sols), boscalide (2 sols).

Un score global d'identification de 1+ est atteint pour les composés BTS 44596 (1 sol), diméthirimol (1 sol), sulfometuron-méthyl, ketoprofen (1 sol), propyzamide (1 sol), clothianidine (1 sol), flurtamone (4 sols), hexaflumuron (1 sol), diuron (4 sols), tetraconazole (4 sols), 4-Chlorophenoxyacetic acid (6 sols), fludioxonil (3 sols), néburon (4 sols), boscalide (4 sols), fluxapyroxad (5 sols), cloprop (21 sols).

Un score global d'identification négatif (3-) est uniquement obtenu pour les composés carbendazim, cambendazol, fomesafen, paracetamol, triforine, 6-propyl-2-thiouracil, atrazine-desethyl, gibberellic acid, imidaclopride, carbofuran 3-keto-, prothioconazole, clofibrac acid.

### **5.3. Apport de l'extraction à l'eau ultrapure**

A partir des données regroupées dans le tableau de l'Annexe 53, il est mis en évidence pour des composés une fréquence de détection pour les extraits aqueux supérieure à celle des extraits « acétonitrile ». Cela concerne 88 composés organiques sur un total de 825 soit 10,7 % des composés. Par exemple, la différence de fréquence est particulièrement importante et en faveur de l'extraction aqueuse pour les composés 1,2,3,6-tétrahydrophthalimide-cis (5 Ac+ / 36 H<sub>2</sub>O+), carbachol (3 Ac+ / 38 H<sub>2</sub>O+), histamine (4 Ac+ / 38 H<sub>2</sub>O+), norfénéfrine (7 Ac+ / 26

H<sub>2</sub>O+) et tolycaine (11 Ac+ / 37 H<sub>2</sub>O+). Aussi, la combinaison de l'extraction à l'acétonitrile et à l'eau ultrapure permet d'acquérir des informations supplémentaires sur l'importance de la présence de certains composés organiques dans les sols.

L'amplitude des premiers composés organiques les plus fréquents, de score global 4+ classés pour les sols extraits à l'acétonitrile et analysés par le mode d'ionisation positif, est comparée à celle obtenue pour les sols extraits à l'eau et analysés par le mode négatif. A partir de ces données, les amplitudes minimales, maximales, moyennes et médianes sont déterminées dans les deux types d'extraits et présentées dans le tableau 76.

*Tableau 76 : Comparaison des amplitudes des pics de CTO détectés dans les extraits CH<sub>3</sub>CN+ et H<sub>2</sub>O+*

Analyte	Amplitude CH <sub>3</sub> CN+				Amplitude H <sub>2</sub> O+			
	Minimale	Maximale	Médiane	Moyenne	Minimale	Maximale	Médiane	Moyenne
Adenine	1342403	445850606	7314705	21227999	285560	35845444	2512965	5587953
Adenosine	143742	249165501	2794149	8874224	522875	9831707	2611850	3182328
DEET (Diethyltoluamide)	16166	64805904	143936	4543015	13163	15545319	50003	1039146
Nicotinamide	516640	638268459	6608441	23656301	1451835	21291224	6448320	6966152
Atrazine 2-Hydroxy	16209	215803544	367200	7021721	43867	5224688	506266	1099932
Metolachlor	4569	6882681	12966	377683	5543	2806214	27760	261318
DCPMU	1218	3626950	5384	143205	5269	84666	7680	15971
BTS 44595 (metabolite prochloraz)	3820	6819813	87154	931862	5510	1121027	20143	215495
Epoxiconazole	7318	29174994	780527	1823765	3948	879773	161603	240491
Carbendazim	10753	6629074	125685	533537	7507	4456973	39994	218315
Progesterone	2613	119432	25532	37425	3818	42707	9597	12346
Boscalide	9327	100338855	250844	4234326	5466	756789	209885	220554

La moyenne des amplitudes de chaque composé organique obtenue pour les extraits CH<sub>3</sub>CN+ est toujours supérieure à l'amplitude moyenne calculée pour les extraits H<sub>2</sub>O+.

## 6. L'analyse non ciblée d'inconnus inconnus dans les sols

### 6.1. Extraits « acétonitrile » en mode positif

L'analyse non ciblée d'inconnus inconnus ou non-target screening peut être utilisée de plusieurs manières selon les objectifs recherchés. En effet, il est possible de configurer le traitement de données en imposant le nombre de fois qu'une molécule organique doit être détectée dans la population des échantillons pour qu'elle soit prise en compte et annotée dans la table des features.

Ainsi, une première approche a été de fixer ce paramètre à une valeur de 1 de manière

à ce que toute molécule détectée dans un des échantillons soit alors annotée dans la table des features. Ce premier type de traitement a permis de faire l'inventaire complet de toutes les molécules organiques détectées dans les échantillons analysés et dans les bases de données spectrales et chromatographiques sélectionnées. Les résultats ainsi obtenus ont été rapprochés de ceux de l'analyse non ciblée en mode « suspect » pour éventuellement renforcer la qualité de l'identification. L'analyse non ciblée a été réalisée sur un jeu de 7 groupes d'échantillons dont 18 sols de grandes cultures, 17 sols forestiers, 4 sols de pâtures, 1 sol de vigne, 8 blancs de méthode (sables de Fontainebleau non dopés), 8 blancs de chromatographie (méthanol pur) et 8 étalons de 82 CTO en mélange (200 µg/L). A partir de la sélection de plusieurs bases de données spectrales et chromatographiques, le traitement des données par le logiciel Metaboscape de l'ensemble des groupes d'échantillons, a généré une table de 40922 features ou annotations dont 15348 composés organiques identifiés et 25574 molécules organiques annotées mais sans nom identifié.

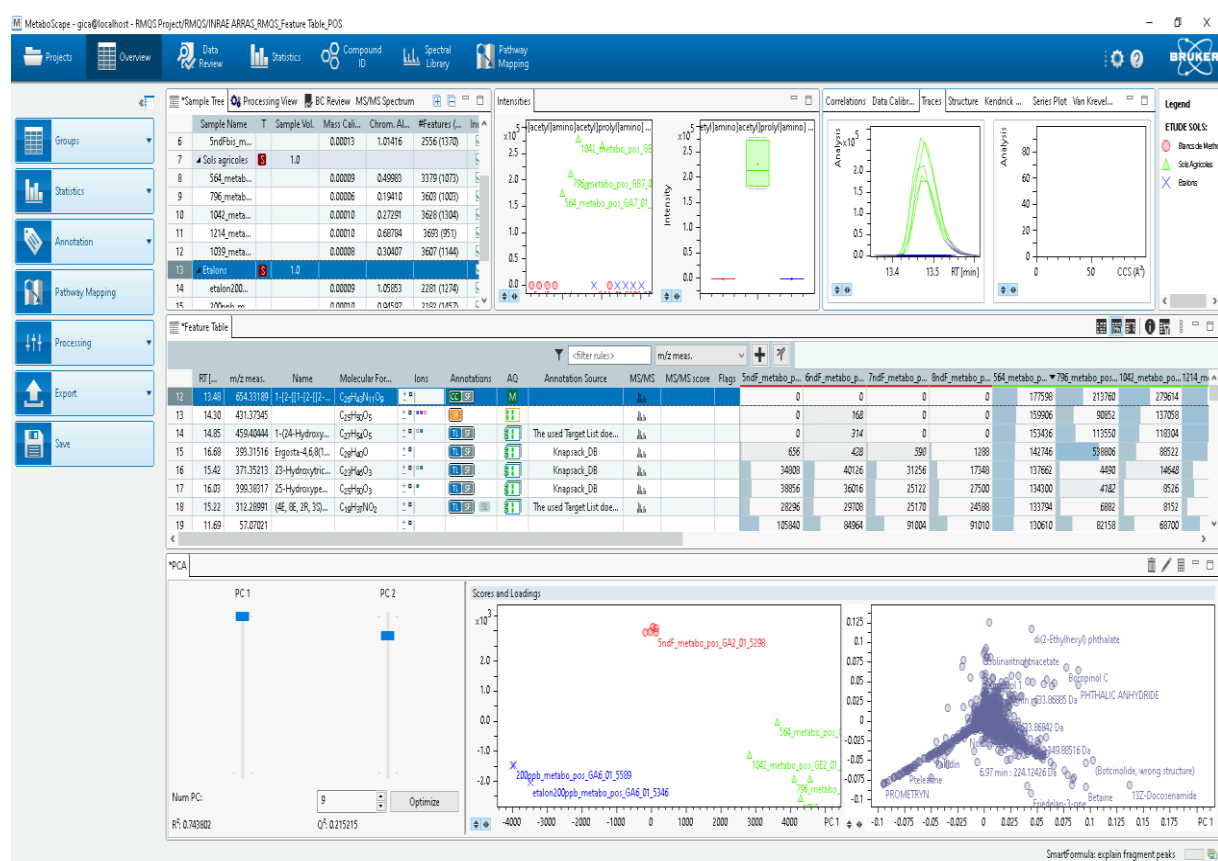


Figure 82 : Tableau Metaboscape de l'analyse non ciblée

Le logiciel Metaboscape affiche alors un tableau regroupant toutes les informations concernant le traitement à l'aide de différentes tables dont la table « sample tree » avec les

groupes d'échantillons, la table « feature » avec l'annotation des composés, les représentations graphiques de l'analyse ACP avec les « scores et loadings » (Figure 82).

Les groupes d'échantillons sont affichés par le logiciel Metaboscape dans la table désignée « sample tree » (Figure 83) :

	Sample Name	T	Sample Vol.	Mass Calib. dev. [Da]	Chrom. Align. dev. [s]	#Features (#Rec.)	Include	Type de sols
1	▲Sols de Vignes	Completed	1.0				<input checked="" type="checkbox"/>	Vigne
2	989_metabo_pos_GD3_01_5323			0.00003	0.52532	20246 (16824)	<input checked="" type="checkbox"/>	
3	▲Sols de Pature	Completed	1.0				<input checked="" type="checkbox"/>	Pature
4	1251_metabo_pos_RA8_01_5344			0.00004	0.23170	21641 (17590)	<input checked="" type="checkbox"/>	
5	1210_metabo_pos_RA5_01_5341			0.00003	0.33120	20831 (16861)	<input checked="" type="checkbox"/>	
6	1172_metabo_pos_RA3_01_5339			0.00003	0.42591	19735 (16590)	<input checked="" type="checkbox"/>	
7	1131_metabo_pos_GE8_01_5336			0.00002	0.26552	19783 (16645)	<input checked="" type="checkbox"/>	
8	▲Sols de Grandes Culture	Completed	1.0				<input checked="" type="checkbox"/>	Culture
9	949_metabo_pos_GC8_01_5320			0.00003	0.59041	20951 (16850)	<input checked="" type="checkbox"/>	
10	895_metabo_pos_GC6_01_5318			0.00002	0.22772	19517 (14103)	<input checked="" type="checkbox"/>	
11	852_metabo_pos_GCS_01_5317			0.00002	0.55182	20676 (16689)	<input checked="" type="checkbox"/>	
12	800_metabo_pos_GB8_01_5312			0.00003	0.30428	19268 (16426)	<input checked="" type="checkbox"/>	
13	796_metabo_pos_GB7_01_5311			0.00002	0.36793	20047 (15901)	<input checked="" type="checkbox"/>	
14	743_metabo_pos_GB6_01_5310			0.00003	0.25093	20312 (16898)	<input checked="" type="checkbox"/>	
15	690_metabo_pos_GB5_01_5309			0.00002	0.19149	20002 (16589)	<input checked="" type="checkbox"/>	
16	686_metabo_pos_GB3_01_5307			0.00004	0.32006	19614 (16202)	<input checked="" type="checkbox"/>	
17	683_metabo_pos_GB2_01_5306			0.00004	0.21313	19263 (15436)	<input checked="" type="checkbox"/>	
18	682_metabo_pos_GB1_01_5305			0.00004	0.54306	18564 (14845)	<input checked="" type="checkbox"/>	
19	568_metabo_pos_GA8_01_5304			0.00003	0.30291	19572 (16214)	<input checked="" type="checkbox"/>	
20	564_metabo_pos_GA7_01_5303			0.00003	0.42215	19966 (16801)	<input checked="" type="checkbox"/>	
21	1214_metabo_pos_RA6_01_5342			0.00002	0.69219	21035 (17231)	<input checked="" type="checkbox"/>	

Figure 83 : Table "sample tree" des groupes d'échantillons dans Metaboscape

Dans la table « sample tree », on distingue les 7 groupes d'échantillons créés tels ci-dessus les groupes « sols de vigne », « sols de pâture » et « sols de grandes cultures ». Dans chacun de ces groupes, on visualise le nom des échantillons qui lui sont rattachés comme par exemple l'échantillon de sol de vigne référencé « 989 ». Les modalités de l'alignement des chromatogrammes de chaque échantillon par le temps de rétention sont également indiqués dans la table. De plus, le nombre de features ou annotations est donné dans la table pour chaque échantillon, comme par exemple pour le sol de vigne « 989 » avec un total de 20246 features dont 16824 identifiés à l'aide des bases de données interrogées.

Le résultat de l'analyse à composantes multiples est affiché dans la table « scores et loadings » comportant deux figures (Figures 84 et 85) :

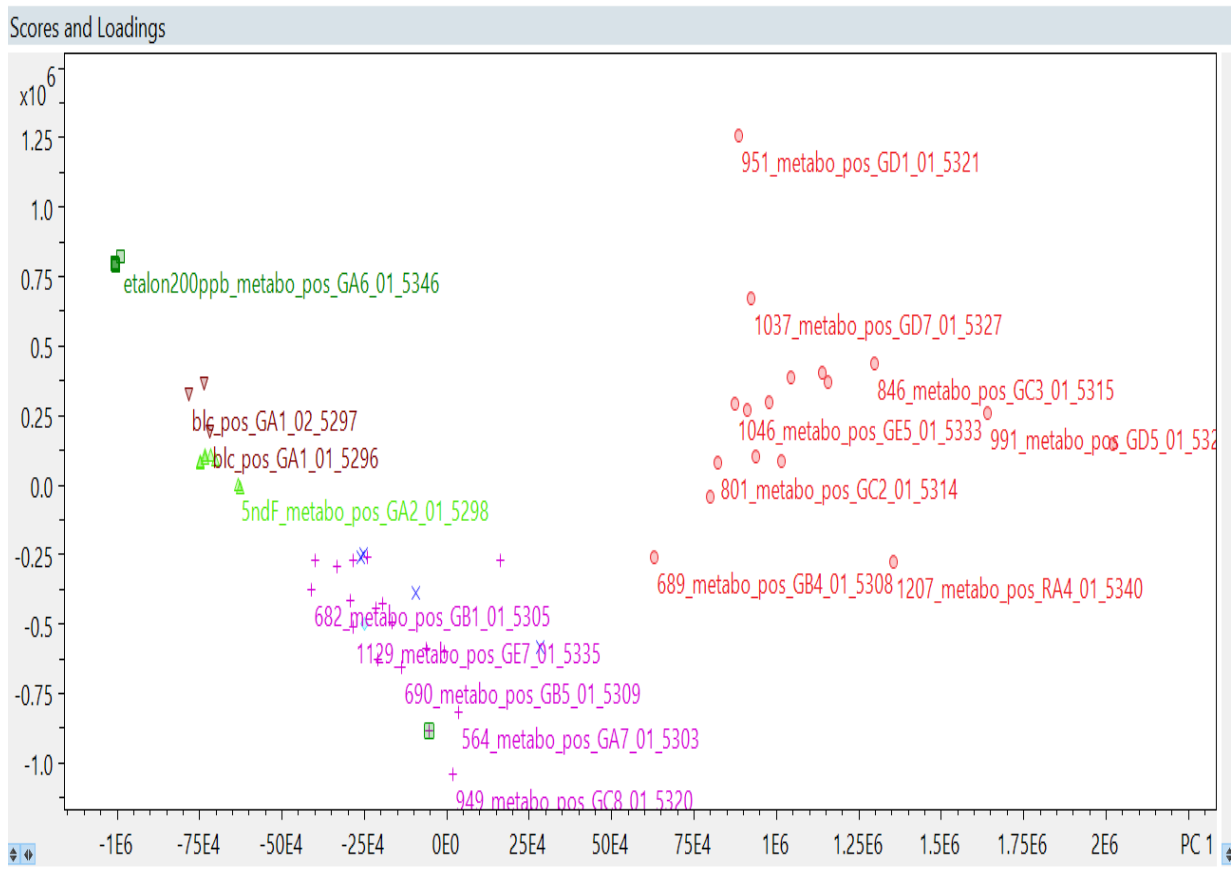
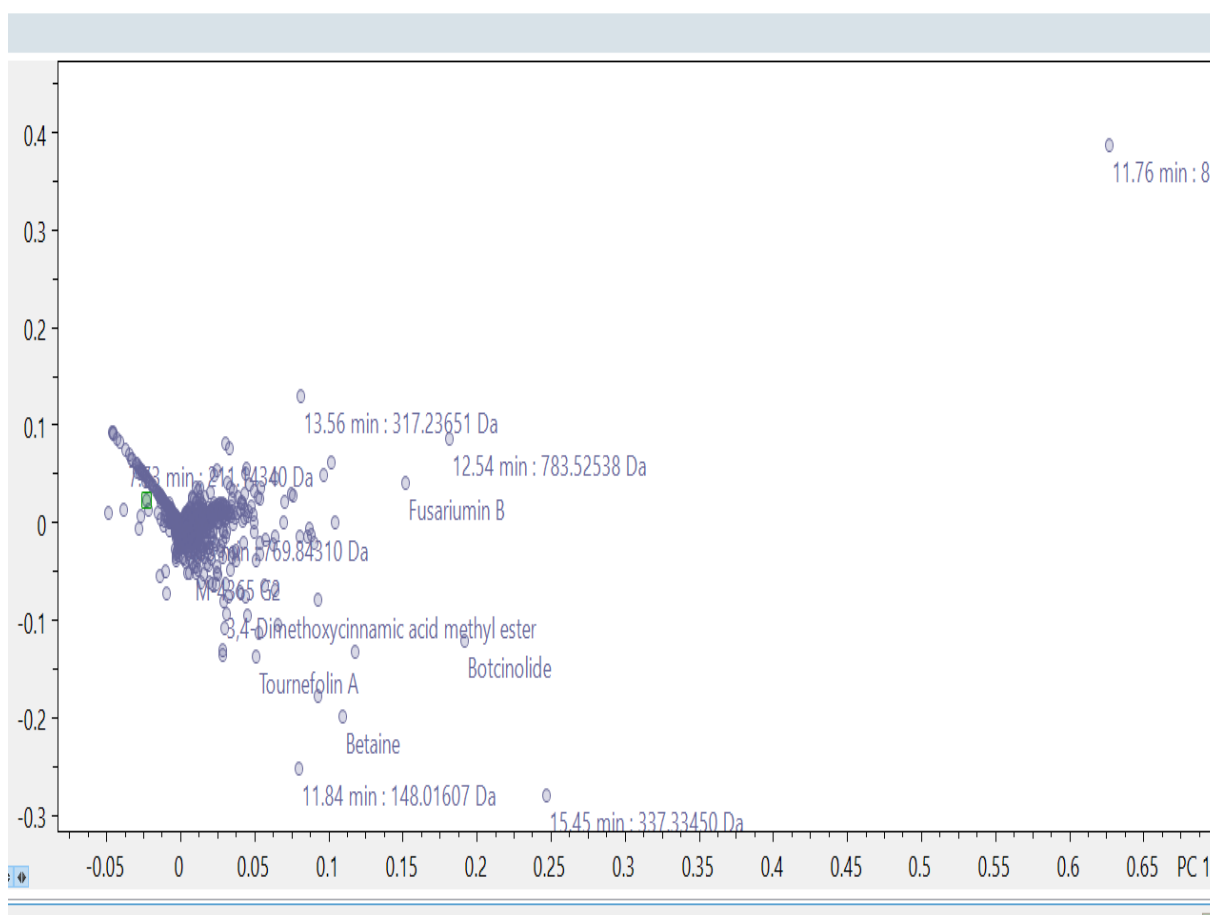


Figure 84 : Répartition des échantillons par analyse à composantes multiples (ACP)

La figure 84 donne la répartition des échantillons selon l'analyse ACP avec une distinction satisfaisante des 7 groupes d'échantillons créés. La discrimination est très nette pour les groupes « étalons » (carré vert foncé), « blancs de chromatographie » (triangle marron), « blancs de méthode » (triangle vert clair) et « sols forestiers » (rond rouge). Les groupes « sols de pâture » (croix bleu clair), « sol de vigne » (losange bleu) et « sols de grandes cultures » (signe + violet) se chevauchent partiellement et l'ensemble de ces 3 groupes se distingue clairement des autres groupes. Cette répartition différenciée montre la spécificité de chacun d'eux ce qui peut constituer un marqueur pour déterminer la nature d'un échantillon inconnu.

L'ACP fournit également la répartition dans l'espace des composés détectés dans les échantillons sous la forme d'une représentation graphique illustrée par la figure 85. Les composés se répartissent en fait selon leur présence plus ou spécifique dans les échantillons analysés par Metaboscape.



**Figure 85 : Répartition des composés annotés par l'ACP**

Ainsi, le composé non identifié par les bases de données mais référencé par un temps de rétention de 11,76 minutes se retrouve à l'extrémité de la figure 85 en haut à droite, zone spécifique du groupe des sols forestiers. On pourrait alors considérer que ce composé peut constituer un marqueur des sols forestiers. De même, le composé non identifié et de temps de rétention 15,45 minutes (au centre et en bas de la figure 85) se trouve dans une zone de répartition spécifique des sols de grandes cultures. Ce composé pourrait se révéler être un marqueur des sols de grandes cultures.

Les annotations sont regroupées dans la table « features » de Metaboscape (Figure 86). La table « feature » regroupe les informations de chaque molécule organique annotée concernant le temps de rétention (RT min), le rapport masse sur charge (m/z), la masse exacte (M), le spectre masse/masse si disponible (MS/MS), le nom du composé si présent dans les bases de données, la formule brute, le mode d'annotation (TL pour target list), les scores de qualité de l'annotation (AQ), la source des bases pour annotation, la valeur du mSigma (biais

sur les rapports isotopiques), le score MS/MS si disponible (équivalence du spectre de masse) et la structure si disponible.

Feature Table

	RT [min]	m/z meas.	M meas.	Ions	MS/MS	Name	Molecular Formula	Annotations	AQ	Annotation Source	Boxplot	Flags	Include	mSigma	MS/MS score	$\Delta m/z$ [mDa]	Structure b
7169	11.98	479.31401	478.30674	:*		Ditaxin	C <sub>31</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>			Knapsack_DB			<input checked="" type="checkbox"/>	29.1		-1.574	
7170	4.90	279.06212	278.05485	:*		Dithyreanitrile	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			Knapsack_DB			<input checked="" type="checkbox"/>	52.6		0.039	
7171	8.59	233.02454	232.01729	:*	ks	DIURON	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O			EURL-FV HRMS DB			<input checked="" type="checkbox"/>	7.1		0.250	
7172	11.40	381.26148	380.25420	:*		Divaricatic acid (Pteronia)	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub>			Knapsack_DB			<input checked="" type="checkbox"/>	22.6		-1.807	
7173	8.68	335.11336	334.10609	:*	ks	Divaricatol	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub>			Knapsack_DB			<input checked="" type="checkbox"/>	∞		0.832	
7174	11.07	536.26451	535.25723	:*		Divergolide B	C <sub>31</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>7</sub>			NPATlas_DB for MEtaboscape			<input checked="" type="checkbox"/>	41.9		0.228	⊞
7175	9.65	552.26085	551.25357	:*		Divergolide U	C <sub>31</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>8</sub>			NPATlas_DB for MEtaboscape			<input checked="" type="checkbox"/>	43.7		1.654	⊞
7176	9.96	552.26164	551.25436	:*		Divergolide U	C <sub>31</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>8</sub>			NPATlas_DB for MEtaboscape			<input checked="" type="checkbox"/>	46.8		2.442	⊞
7177	10.40	552.26020	551.25293	:*		Divergolide U	C <sub>31</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>8</sub>			NPATlas_DB for MEtaboscape			<input checked="" type="checkbox"/>	37.1		1.554	⊞
7178	12.62	552.25934	551.25206	:*		Divergolide U	C <sub>31</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>8</sub>			NPATlas_DB for MEtaboscape			<input checked="" type="checkbox"/>	85.4		0.143	⊞
7179	10.66	536.26380	535.25653	:*		Divergolide V	C <sub>31</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>7</sub>			NPATlas_DB for MEtaboscape			<input checked="" type="checkbox"/>	10.4		-0.477	⊞
7180	10.29	313.14341	312.13613	:*		Diversin	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>			Knapsack_DB			<input checked="" type="checkbox"/>	36.2		-0.028	
7181	10.64	375.21648	374.20921	:*		Divinatorin C	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>			Knapsack_DB			<input checked="" type="checkbox"/>	25.1		-0.116	
7182	8.20	379.21101	378.20374	:*		Divinorin F	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>			Knapsack_DB			<input checked="" type="checkbox"/>	∞		-0.502	
7183	8.56	379.21149	378.20421	:*	ks	Divinorin F	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>			Knapsack_DB			<input checked="" type="checkbox"/>	37.5		-0.882	
7184	4.93	398.18246	397.17519	:*		Dnacin A1	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>			NPATlas_DB for MEtaboscape			<input checked="" type="checkbox"/>	∞		0.184	⊞
7185	4.90	389.18262	388.17534	:*		Dnacin B1	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>			NPATlas_DB for MEtaboscape			<input checked="" type="checkbox"/>	20.1		0.671	⊞

Figure 86 : Table des "features" ou annotations de l'analyse non ciblée

La qualité de l'annotation d'un composé est d'autant plus élevée que la valeur du mSigma tend vers 0 et le score MS/MS tend vers 1000. Pour la molécule herbicide diuron, surligné dans la figure 86, la valeur du mSigma est de 7,1 soit une valeur très basse qui renforce l'identification de ce composé dans un ou des échantillons analysés.

La table des « box plots » est accessible pour chaque composé organique annoté dans la table des « features ». La représentation graphique est sous la forme de la figure 87. Dans la figure 87, le graphique de gauche indique l'amplitude du diuron dans les échantillons où il a été détecté. C'est le cas du seul échantillon de sol référencé « 989 » et des solutions étalons à 200 µg/L. En effet, le diuron est un des composés organiques sélectionnés pour la validation de la méthode ciblée ce qui explique sa présence dans le groupe des solutions étalons et sa forte amplitude. L'amplitude du diuron dans le sol « 989 » est assez faible au regard de son amplitude dans les étalons.

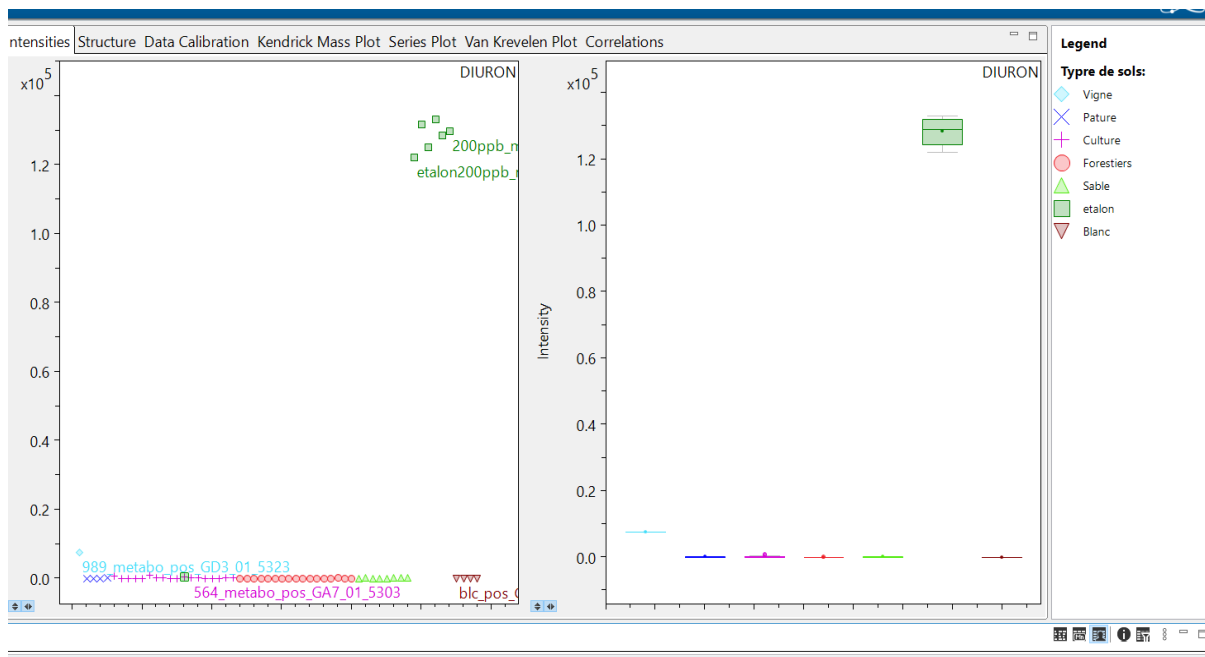


Figure 87 : Représentation graphique des "box plots" du diuron

Dans le graphique de droite de la figure 87, les « box plots » informent de la présence du diuron dans les 7 groupes d'échantillons créés pour le traitement Metaboscape. On obtient ainsi un « box plot » pour le groupe des étalons (vert foncé) d'écart type resserré et d'intensité élevée, et un « box plot » pour le groupe « sol de vigne » lequel ne comporte qu'un seul échantillon qui a pour référence « 989 ». Le tableau de l'Annexe 54 renseigne sur la nature et l'utilisation éventuelle des composés détectés dans les sols par l'analyse non ciblée en mode « suspect ». Pour le diuron, il s'agit d'un herbicide utilisé pour désherber en viticulture notamment, interdit en 2003 en France et en 2007 en Union européenne [ChEBI, SAgE pesticides]. Ces informations sont en concordance avec les observations faites par l'analyse non ciblée à l'aide de Metaboscape, faible amplitude car interdit depuis 2003 en France et détection spécifique dans le sol de vigne. Cette dernière analyse pourrait permettre de considérer le diuron comme un marqueur de sols de vigne.

A noter que le diuron a pu être détecté parce que l'analyse non ciblée a été paramétrée de manière à annoter tout composé détecté ne serait-ce qu'une seule fois dans la population d'échantillons sélectionnés. Ce paramétrage s'est imposé du fait de l'analyse non ciblée sur des groupes de sols de nombre non homogène, 18 sols de grandes cultures, 17 sols forestiers, 4 sols de pâture et 1 sol de vigne. Il a tout de fois entraîné un nombre élevé de « features », plus de 40000. Aussi, si l'on souhaite une réduction du nombre de « features » ou annotations, et une optimisation de la recherche de marqueurs environnementaux à l'aide de Metaboscape, il est



préférable de constituer des groupes homogènes en nature et nombre d'échantillons, et de fixer un nombre de détection minimale suffisamment élevé pour le traitement de données.

Autre exemple de composé annoté, l'époxiconazole dont la représentation graphique de répartition se trouve dans la figure 88.

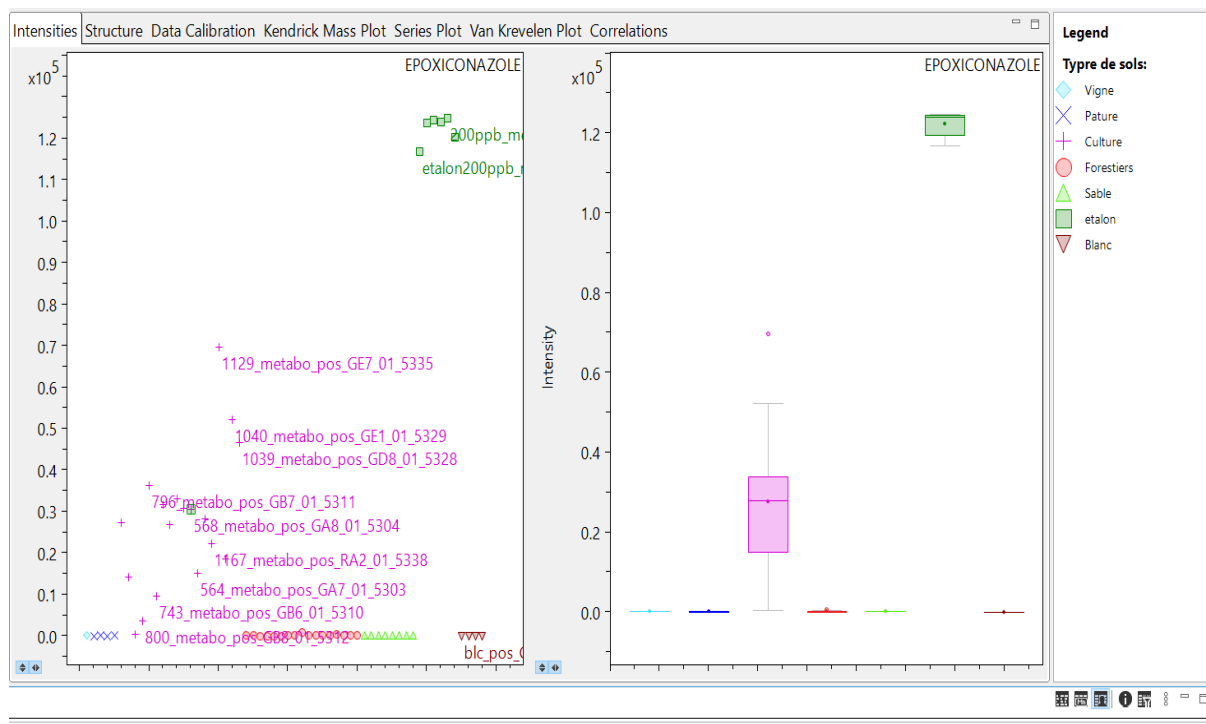


Figure 88 : Représentation graphique des "box plots" de l'époxiconazole

Les échantillons contenant de l'époxiconazole appartiennent aux groupes des solutions étalons et des sols de grandes cultures. Ce composé a bien été ajouté pour la préparation des solutions étalons à 200 µg/L utilisées pour la validation de la méthode d'analyse ciblée. La « box plot » de l'époxiconazole fait bien partie des molécules organiques présentes dans les solutions étalons ici à 200 µg/L. La « box plot » de l'époxiconazole (vert) se caractérise par des intensités fortes et avec un écart-type très resserré. L'époxiconazole est présent uniquement dans les sols de grandes cultures avec des amplitudes variables selon les sols. Cela se traduit par une « box plot » d'intensités nettement plus faibles que les étalons et un écart-type plus large. D'après le tableau de l'Annexe 54, l'époxiconazole est un fongicide utilisé pour le traitement des cultures de céréales (blé, orge, seigle, triticale), soja, riz, navets, betteraves à sucre, betteraves rouges. La répartition graphique de l'époxiconazole par Metaboscape est en adéquation avec l'usage agricole de ce fongicide.

Dans le cas de l'adénine, molécule détectée dans les 40 sols lors de l'analyse non ciblée en mode « suspect », la répartition graphique dans les groupes d'échantillons est présentée dans la figure 89.

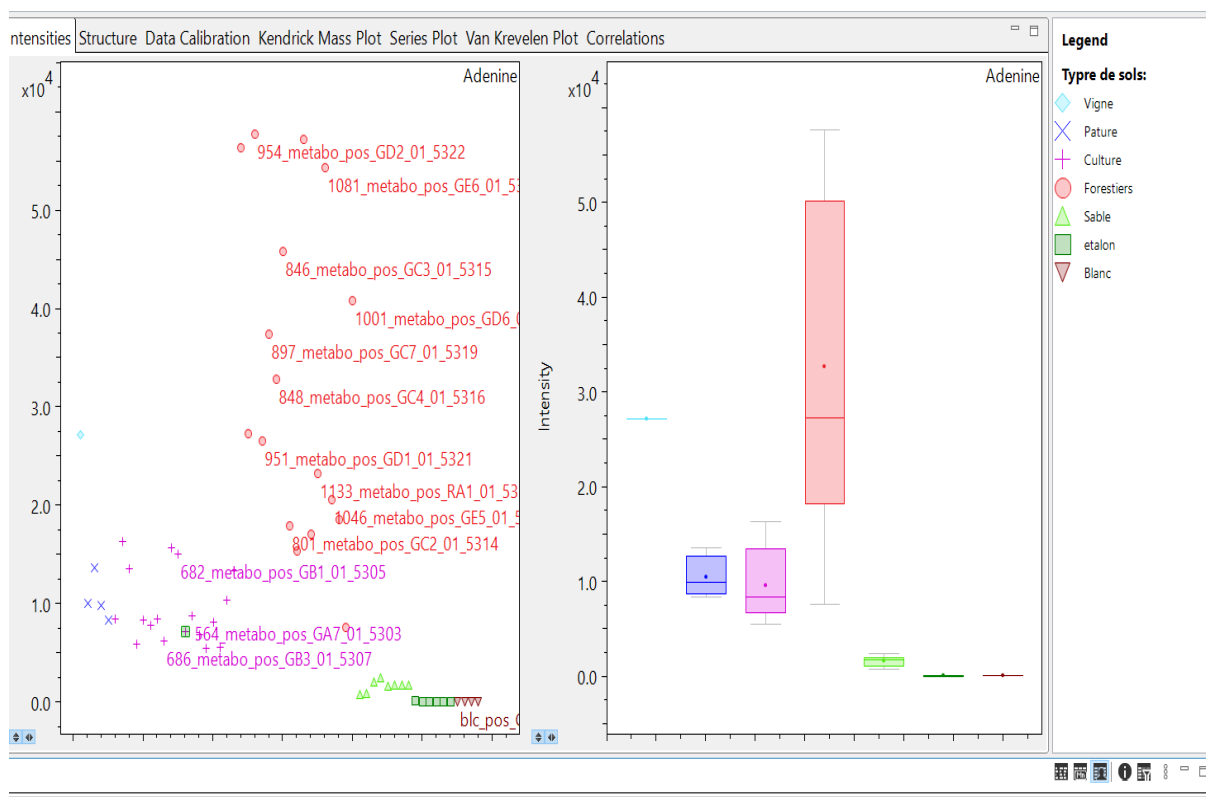


Figure 89 : Représentation graphique des "box plots" de l'adénine

L'adénine est retrouvée par Metaboscope dans les 5 groupes de sols dont « grandes cultures », « forestiers », « pâtures », vigne » et blancs de méthode (sables non dopés). Ce composé est absent du groupe « étalons » car il n'a pas été ajouté aux solutions. Sa présence est de très faible amplitude dans les blancs de méthode. Les amplitudes les plus fortes en adénine sont observées dans les sols forestiers avec de fortes variations. Les amplitudes sont moins élevées pour les autres sols avec dans l'ordre décroissant les groupes « vigne », « grandes cultures » et « pâtures » avec des écart-types assez faibles. Dans le tableau de l'Annexe 54, l'adénine est un produit naturel entrant dans la composition des nucléotides tels l'ADN et l'ARN. Cela explique sa distribution ubiquitaire dans tous les types de sol comme mis en évidence par l'analyse non ciblée.

Par ailleurs, l'analyse non ciblée permet d'obtenir également l'empreinte ionique d'un échantillon correspondant à la représentation graphique des masses exactes de tous les composés détectés en fonction de leur temps de rétention, comme dans la figure 90.

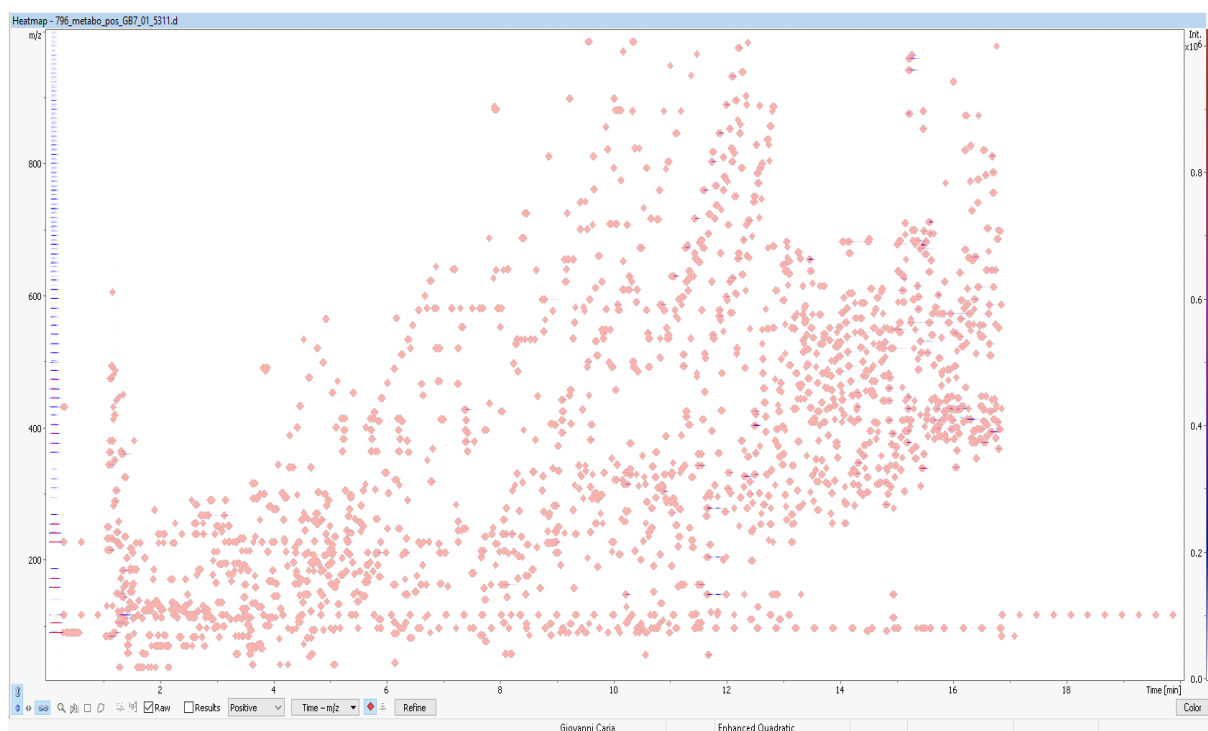


Figure 90 : *Fingerprint ou empreinte des ions du sol référencé "796"*

Ces empreintes peuvent être obtenues et enregistrées pour chaque échantillon de sol analysé et ainsi constituées une base de comparaison pour observer d'éventuelles modifications du contenu des sols en composés organiques dans le cadre d'une surveillance de la qualité des sols ou pharmacovigilance.

## 6.2. Extraits « acétonitrile » en mode négatif

Le traitement des données par le logiciel Metaboscape de l'ensemble des groupes d'échantillons, a généré une table de 2399 features ou annotations dont 1140 composés organiques identifiés et 1259 molécules organiques annotées mais sans nom identifié.

## 7. Analyse qualitative des données et résultats d'analyses

### 7.1. Analyse qualitative des données du mode « suspect »

L'identification de composés organiques à l'aide de la base de données TargetScreener est associée pour chaque molécule organique à l'évaluation qualitative des paramètres d'identification tels que la masse exacte, le temps de rétention, le sigma, les ions identifiants. Le logiciel Tasq fournit ainsi des scores qualitatifs positifs ou négatifs dont un score qualitatif individuel pour chaque paramètre et un score qualitatif global des 4 paramètres. Les composés

organiques sont ainsi classés dans le tableau de l'Annexe 55 dans l'ordre décroissant de la conformité des 4 critères d'identification. Dans le cas où les 4 critères sont optimaux et le score global affiche 4 signes positif, l'identification correcte des 120 composés concernés est très probable. Par ailleurs, l'identification de 30 des 120 composés a été confirmée par l'injection d'étalons disponibles au laboratoire. Il s'agit de l'acétochlore, aclonifen, atrazine, boscalide, carbendazim, clomazone, cyproconazole, DCPMU, difénoconazole, diuron, époxiconazole, fenpropidine, flusilazole, imidaclopride, linuron, métazachlore, metconazole, méthabenzthiazuron, métolachlore, monensine, néburon, prochloraz, progestérone, prométryne, propiconazole, prothioconazole desthio, tébuconazole, testostérone, tétraconazole et thiaclopride.

Les composés de score global 3 + ont un score non optimal pour le critère mSigma indiquant une équivalence insuffisante des profils isotopiques expérimental et théorique. Il est alors nécessaire de vérifier pour les composés si la valeur du mSigma expérimental est très légèrement supérieure à la valeur de tolérance du mSigma théorique fixée pour le traitement des données. Dans ce cas, la vérification de l'identification de ces composés par l'injection d'étalons sera privilégiée par rapport aux autres composés. Les scores globaux inférieurs à 3+ ne permettent pas d'identifier correctement les composés organiques. Des vérifications complémentaires sont alors à mettre en place.

Chaque échantillon de sol a donné lieu à la production de 2 extraits « acétonitrile » et aqueux, et à l'analyse des extraits en modes positif et négatif. Aussi, l'identification de composés organiques dans chaque sol est le résultat de 4 traitements de données en mode « suspect ». Il est ainsi possible d'établir un classement pour l'identification des composés à partir des 4 données non ciblées en mode « suspect ». A partir des informations fournies dans le tableau de l'Annexe 53, 17 composés organiques sont détectés et identifiés à l'aide des 4 analyses non ciblées « suspect » Ac+, Ac-, H<sub>2</sub>O+, H<sub>2</sub>O-. Il s'agit des produits boscalide, carbendazim, carbofuran 3 kéto, chloridazone, clothianidine, diflufénican, diuron, fludioxonil, flurtamone, fluxapyroxad, imidaclopride, néburon, paracétamol, propyzamide, tébufénozide, tétraconazole et THC-COOH.

## **7.2. Analyse qualitative des données du mode NTS**

L'analyse qualitative a été réalisée avec la sélection de plusieurs bases de données chromatographiques et spectrales, la création de 7 groupes d'échantillons dont les blancs de chromatographie et de méthode, les étalons, et les sols de grandes cultures, forestiers, de pâture,

de vigne. L'annotation (identification) des composés organiques a permis l'obtention d'une liste de plus de 40000 features (molécules identifiées) présents dans les échantillons des 6 groupes définis en amont, dont les 40 sols français. Etant donné le très grand nombre de données disponibles, l'étude a porté prioritairement sur la recherche des composés organiques de score global 4+ en mode « suspect » dans la liste des molécules du mode NTS. Pour tous les autres composés de score global « suspect » non optimal, la recherche s'est focalisée sur les composés de haute fréquence de détection. Le croisement des résultats « suspect » et NTS a permis d'augmenter le niveau qualitatif d'identification d'une trentaine de composés organiques correspondant à des produits phytopharmaceutiques pour la plupart et à quelques produits naturels. Par ailleurs, l'analyse chimiométrique par le logiciel Metaboscape a permis de visualiser la présence des composés dans les 6 groupes définis et en particulier dans les 4 types de sols français étudiés. L'ensemble de ces informations sont disponibles dans le tableau de l'Annexe 55. Il a été ainsi observé que 20 produits phytopharmaceutiques étaient identifiés uniquement dans les sols de grandes cultures : aclonifen, bromuconazole, carbendazim, chloridazone, chlorotoluron, clomazone, diflufénican, époxiconazole, flufénacet, fluoxastrobine, linuron, métolachlore, prochloraz, propiconazole, prosulfocarbe, prothioconazole desthio, pyraclostrobine, métazachlore, chlorpyrifos et flurtamone. Les autres composés sont annotés dans plusieurs types de sols dont les 4 types de sols pour les produits adénine, adénosine, carvone, cotinine, mélamine, nicotinamide, paracétamol, les grandes cultures, les forêts et les pâtures pour le DEET et la caféine, les grandes cultures et la vigne pour le diféconazole, le tébuconazole, le tétraconazole, les grandes cultures et les forêts pour le cyproconazole.

## **8. Analyse quantitative des données en mode « suspect »**

### **8.1. Analyse quantitative ciblée par la méthode validée**

La sélection de produits phytopharmaceutiques, de produits vétérinaires, de médicaments humains et d'hormones utilisée pour l'étude de rendement a été mise en mélange pour constituer une gamme d'étalonnage interne avec des étalons internes à une concentration constante de 40 µg/l dans chaque point de gamme. A partir de cet étalonnage interne, les micropolluants organiques détectés dans les extraits des 40 sols agricoles français ont été quantifiés et les résultats exprimés en µg/kg de poids sec après correction de l'humidité à 105°C. Les résultats de quantification des micropolluants organiques détectés sont rassemblés dans les tableaux 77 et 78. Les qualité des résultats est assurée pour les PPP étudiés lors de la

validation de la méthode d'analyse validée et pour d'autres PPP, dont des triazoles, ayant fait l'objet de validation dans le cadre de projets de recherche menés en parallèle de la thèse. Pour les hormones, les teneurs sont données à titre indicatif et pour estimer la prépondérance de composés par rapport à d'autres.

*Tableau 77 : Teneur en CTO dans les sols étudiés*

Analytes	Nb valeur	Teneur en µg/kg poids sec à 105°C				
		Minimale	Maximale	Médiane	Moyenne	CV %
Amétryn	35	0,034	0,236	0,081	0,103	16,5
Atraton	1	0,070	0,070	0,070	0,070	-
Atrazine	23	0,081	1,75	0,193	0,389	83,2
Atrazine-déséthyl	8	0,034	0,503	0,171	0,221	149
Atrazine-deisopropyl	4	0,149	0,321	0,213	0,224	54,5
Cyanazine	3	0,243	1,12	0,405	0,591	106
Méthoprotryne	2	0,041	0,113	0,077	0,077	65,5
Prométon	1	5,74	5,74	5,74	5,74	-
Prométryn	4	0,003	0,215	0,152	0,131	7,1
Propazine	1	0,175	0,175	0,175	0,175	-
Simazine	11	0,079	2,00	0,122	0,346	57,7
Terbuthylazine	14	0,002	0,242	0,028	0,049	74,3
DCPMU	40	0,059	4,06	0,199	0,547	161
DCPU	3	0,37	1,19	0,563	0,708	19,3
Diuron	6	0,024	4,00	0,277	0,853	10,8
Fénuron	14	0,020	2,34	0,198	0,439	58,3
Isoproturon	16	0,061	2,08	0,606	0,785	33,9
IPPMU	12	0,077	1,23	0,317	0,385	39,7
Linuron	13	0,068	1,75	0,193	0,410	38,4
Méthabenzthiazuron	12	0,057	19,3	2,95	5,65	240
Monolinuron	1	0,112	0,112	0,112	0,112	-
Monuron	2	0,101	0,150	0,125	0,125	28,0
Néburon	18	0,016	5,99	0,337	0,937	98,3
Acétochlore	6	0,054	5,91	2,53	2,41	155
Aclonifen	6	3,22	17,8	11,1	11,4	53,4
Boscalide	28	0,183	56,3	7,17	13,9	100
Clomazone	12	0,056	4,50	0,159	0,608	8,5
Epoxiconazole	40	0,008	42,2	0,363	7,60	88,1
Fenpropidine	23	0,029	2,80	0,131	0,531	205
Imidaclopride	22	0,278	33,1	5,53	9,98	82,4
Métazachlore	14	0,059	35,7	0,236	3,43	8,9
Métolachlore	15	0,035	48,2	1,07	5,26	2,1
Thiaclopride	4	0,058	0,857	0,362	0,410	92,0
Thiaméthoxame	3	0,078	0,217	0,123	0,140	22,9

Analytes	Nb valeur	Teneur en µg/kg poids sec à 105°C				
		Minimale	Maximale	Médiane	Moyenne	CV %
Cyproconazole	19	0,070	29,9	0,944	4,52	3,0
Difénoconazole	14	0,090	5,80	0,523	1,06	17,1
Metconazole	14	0,011	8,29	0,157	0,972	30,1
Propiconazole	17	0,192	3,52	0,674	1,20	14,7
Prothioconazole desthio	17	0,964	65,3	6,21	11,5	0,1
Tébuconazole	26	0,012	28,2	1,31	3,84	13,7
Tétraconazole	8	0,026	9,67	1,21	2,87	31,3
17 $\alpha$ -éthynylestradiol	13	12,2	4924	114,3	513	18,0
17 $\beta$ -estradiol	36	5,37	1300	101,3	199	23,4
Estriol	10	2,12	130	12,1	33	9,5
Estrone	24	0,108	42,9	3,79	7,59	65,2
Progestérone	30	0,067	3,42	0,312	0,595	123
Testostérone	6	0,135	16,8	1,18	4,03	272

Dans le tableau 77, les composés organiques détectés et quantifiés le plus fréquemment dans les sols sont l'amétryne, le DCPMU, l'époxiconazole et la 17 $\beta$ -estradiol. Pour les produits phytopharmaceutiques, les teneurs les plus élevées sont observées pour les PPP émergents tel le boscalide à 56,3 µg/kg ps. Pour les autres composés organiques quantifiés dans les sols à titre indicatif, les hormones sont les plus détectées et avec des niveaux de concentration les plus élevés. Les teneurs mesurées dans les sols sont peu variables pour les composés DCPU, amétryne, prométryne, diuron, clomazone, méthazachlore, métolachlore, ciproconazole, difénoconazole, propiconazole, prothioconazole desthio, tébuconazole, 17 $\alpha$ -éthynylestradiol et estriol, avec un coefficient de variation inférieur à 20% pour l'ensemble des résultats. Les teneurs en DCPU, 17 $\beta$ -estradiol et estriol ont été corrigées par le facteur de correction préconisé dans les paragraphes § 5.1.1 et 5.1.2 de la partie 3 de ce rapport.

Dans le tableau 78, les résultats sont exprimés selon les différents groupes de composés organiques étudiés. Le nombre de mesures correspond au produit du nombre de sols analysés (40 sols) par le nombre de composés de chaque groupe. Le nombre de valeurs correspond au nombre de résultats positifs parmi les mesures effectuées pour un groupe de composés. Le pourcentage des valeurs obtenues est également calculé pour chaque groupe de composés. Au total, 30% des mesures donnent une valeur positive en composé organique. Parmi les produits phytopharmaceutiques, les teneurs les plus élevées sont relevées pour le groupe des PPP émergents (56,3 µg/kg ps) et les triazoles (65,3 µg/kg ps). Le groupe des hormones a la gamme de concentration et la fréquence de valeurs positives les plus élevées dans les sols.

Tableau 78 : Teneur en famille de CTO dans les sols étudiés

Analytes	Quantification			Teneur en µg/kg poids sec			
	Nombre de mesures	Nombre de valeurs	% de valeurs	Minimale	Maximale	Médiane	Moyenne
Total	1920	651	33,9	0,002	4924	0,465	24,8
Triazines	480	107	22,3	0,002	5,74	0,122	0,263
Phénylurées	480	137	28,5	0,016	19,3	0,278	1,04
PPP émergents	400	133	33,3	0,029	56,3	0,685	6,33
Triazoles	320	155	48,4	0,008	65,3	0,944	4,89
Hormones	240	119	49,6	0,067	4924	9,18	121

## 8.2. Analyse des amplitudes de pics

Le traitement des données chromatographiques et spectrales par le logiciel Tasq permet d'obtenir pour chaque composé organique détecté et identifié la valeur de l'amplitude du signal. De manière à prioriser le traitement des données, seuls les composés organiques ayant le score global qualitatif optimal 4+ ont été pris en compte et ainsi classés selon leur amplitude dans les sols. Etant donné que certains composés organiques sont détectés dans plusieurs sols, l'amplitude moyenne a été alors retenue pour établir le classement figurant dans le tableau de l'Annexe 52. La moitié des composés organiques considérés ont une fréquence de détection d'au moins 25%. Les moyennes d'amplitude les plus fortes ( $21 \cdot 10^6$  à  $35 \cdot 10^6$ ) sont observées dans l'ordre décroissant pour 5 composés dont l'insecticide thiaclopride (5 détections), le produit industriel mélamine (16 détections), le médicament nicotinamide (40 détections), l'herbicide propyzamide (18 détections) et le produit naturel adénine (40 détections). De manière à avoir un point de comparaison, l'amplitude du thiaclopride était d'environ  $9 \cdot 10^6$  dans les 5 sols dopés à 80% du domaine d'application utilisés pour l'étude de rendement de la méthode d'analyse ciblée validée. Cette amplitude correspond à une concentration théorique de 200 µg/L dans l'extrait de sol ou 40 µg/kg dans le sol. Les amplitudes observées pour la plupart des composés du classement dépassent une valeur de  $10^6$  ce qui laisse supposer des teneurs probablement conséquentes dans les sols français.



## 9. Résultats et discussion

### 9.1. Les produits phytopharmaceutiques

#### 9.1.1 Triazines et phénylurées

Les triazines détectées dans les sols de ce travail, à l'exception de l'atraton, sont également retrouvées dans les sols étudiés lors des travaux de Villaneau et al. (2011). Les composés les plus détectés sont pour les travaux de la thèse l'amétryne, l'atrazine, la terbutylazine, la simazine et pour l'étude de Villaneau et al. (2011) l'atrazine, la simazine, l'atrazine-déséthyl (DEA), la terbutylazine. La teneur maximale mesurée pour une triazine est de 5,74 µg/kg (prométon) dans les sols étudiés pour la thèse et de 8,69 µg/kg (prométryne) dans les sols de l'étude de Villaneau. Les métabolites de l'atrazine, l'atrazine-déséthyl et l'atrazine-déisopropyl, sont retrouvées dans les deux études. Les phénylurées détectées dans les sols de la thèse, à l'exception de l'IPA, sont également retrouvées dans les sols étudiés lors des travaux de Villaneau et al. (2011). Les composés les plus détectés sont pour les travaux de la thèse le DCPMU, le néburon, l'isoproturon et pour l'étude de Villaneau et al. (2011) l'IPPMU, le DCPMU, l'isoproturon, le linuron. La teneur maximale mesurée pour une phénylurée est de 19,3 µg/kg (méthabenzthiazuron) dans les sols de la thèse et de 6,26 µg/kg (linuron) dans les sols de l'étude de Villaneau. Les métabolites du diuron, DCPU et DCPMU, et de l'isoproturon, IPPMU, sont retrouvées dans les deux études [Villaneau et al., 2011].

L'étude sur les sols européens de Silva et al. (2019) fournit des teneurs maximales pour des triazines, la terbutylazine (20 µg/kg), l'atrazine (10 µg/kg) et des phénylurées, le linuron (280 µg/kg), l'isoproturon (20 µg/kg) [Silva et al., 2019]. Les teneurs mesurées dans les sols de la thèse sont toutes plus basses : atrazine (1,75 µg/kg), terbutylazine (0,242 µg/kg), linuron (1,75 µg/kg) et isoproturon (2,08 µg/kg).

Dans le cadre de l'étude de 75 sols agricoles de la République Tchèque, des chlorotriazines ont été quantifiées telles l'atrazine (< 4 µg/kg), la simazine (8,7 µg/kg), la terbutylazine (7,3 à 37,6 µg/kg) et l'atrazine-déisopropyl (11,7 à 30,9 µg/kg) [Scherr et al., 2017]. Ces composés sont également retrouvés dans les 40 sols de la thèse avec des teneurs maximales en atrazine de 1,75 µg/kg, en simazine de 2,00 µg/kg, en terbutylazine de 0,242 µg/kg et en atrazine-déisopropyl de 0,321 µg/kg. Ces mêmes sols de la République Tchèque ont fait l'objet d'un complément d'étude par Hvězdová et al. (2018) avec des teneurs mesurées pour d'autres produits phytopharmaceutiques dont des phénylurées, le linuron (22 à 75 µg/kg)

et l'isoproturon (10 à 12 µg/kg) [Hvězdová et al., 2018]. Ces deux composés sont retrouvés et quantifiés dans les sols de la thèse aux teneurs maximales respectives de 1,75 et 2,08 µg/kg.

Des travaux sur 29 sols de l'horizon arable archivés, séchés, tamisés et stockés de 1995 à 2008 par le NABO en Suisse, ont permis de déterminer la fréquence de détection et la teneur en simazine (97% ; 1 à 80 µg/kg), l'atrazine (86% ; 2 à 250 µg/kg), la terbutylazine (62% ; 1 à 9 µg/kg), le diuron (48% ; 2 à 330 µg/kg), le linuron (48% ; 2 à 190 µg/kg) et l'isoproturon (41% ; 2 à 4 µg/kg). Les travaux de thèse sur les 40 sols prélevés en 2020 et analysés à l'état frais fournissent les fréquences et teneurs suivantes en simazine (28% ; 0,079 à 2,00 µg/kg), atrazine (58% ; 0,081 à 1,75 µg/kg), terbutylazine (35% ; 0,002 à 0,242 µg/kg), diuron (15% ; 0,024 à 4,00 µg/kg), linuron (33% ; 0,068 à 1,75 µg/kg) et isoproturon (40% ; 0,061 à 2,08 µg/kg) [Chiaia-Hernandez et al., 2017].

Les travaux du NABO en Suisse sur 100 sols de l'horizon arable prélevés en 2016 pour la recherche et la quantification de produits phytopharmaceutiques ont mis en évidence la présence d'atrazine (0,23 à 15 µg/kg ; fréquence de 83%), d'atrazine-déséthyl (0,69 à 8,1 µg/kg ; fréquence de 19%), d'atrazine-déisopropyl (0,14 à 2,3 µg/kg ; fréquence de 42%), de terbutylazine (0,13 à 87 µg/kg ; fréquence de 67%), d'isoproturon (0,26 à 24 µg/kg ; fréquence de 41%), de linuron (0,12 à 230 µg/kg ; fréquence de 68%) et l'absence de diuron (< 0,7 µg/kg) [Riedo et al., 2021]. Les teneurs et fréquences de détection des composés retrouvés dans les sols de cette étude sont en général plus basses que celles observées dans les sols de collection archivés par le NABO. Cette tendance à avoir des teneurs plus faibles en produits phytopharmaceutiques d'utilisation ancienne dans des sols plus récents analysés après leur prélèvement est également observée pour l'atrazine dans les 216 sols d'une étude en Pologne avec une teneur maximale en atrazine de 15,9 µg/kg et une fréquence de détection de 80% [Ukalska-Jaruga et al., 2020], ce qui est en adéquation avec les résultats des sols français de cette thèse.

### ***9.1.2. Les PPP émergents***

Les composés observés dans les sols français étudiés par Pélosi et al. (2021) sont retrouvés dans les sols de la thèse, à l'exception du pyroxsulam. Parmi les composés de fréquence de détection supérieure à 50%, on retrouve dans l'ordre décroissant des teneurs le diflufenican, le boscalide, le prochloraz, l'époxiconazole et l'imidaclopride [Pélosi et al., 2021]. De même, dans les sols de la thèse, on distingue le boscalide, l'époxiconazole et l'imidaclopride. Aussi, dans les deux études, les néonicotinoïdes et les triazoles sont bien

représentés. Cela se confirme également dans l'étude des 317 sols européens [Silva et al., 2019], des 75 sols de la République Tchèque [Hvězdová et al., 2018], des 100 sols de Suisse [Riedo et al., 2021] et des 45 sols de vigne d'Espagne [Manjarres-Lopez et al., 2021] avec le boscalide, l'époxiconazole et le tébuconazole parmi les composés les plus fréquents et les plus concentrés.

### **9.1.3. Les PPP interdits**

Le N,N-Diéthyl-m-toluamide, appelé communément DEET (terme générique utilisé dans ce document), est commercialisé sous forme de mélange en tant que répulsif corporel sans action thérapeutique à appliquer sur la peau saine humaine : sous forme d'aérosols, de crèmes, gels, lotions, lingettes imprégnées... etc. Le DEET est utilisé comme substance active en tant que produits biocides dans la catégorie « Répulsifs et appâts » (type de produits (TP) 19) selon le règlement 528/212/UE. Il est recommandé dans les zones à risque où les moustiques peuvent transmettre la dengue, le chikungunya ou le paludisme. Le DEET a une fréquence de détections de 40 dont 30 détections ont un score global qualitatif optimal de 4+. Les 10 scores globaux négatifs sont surtout observés pour les amplitudes les plus faibles du DEET dans les extraits de sol. L'identification du composé est également révélée avec Metaboscape en analyse non ciblée NTS.

Le diuron est un herbicide de la famille des phénylurées utilisé en particulier pour le traitement des vignes. Il a été interdit en 2003 en France du fait de sa forte rémanence dans les sols et de son transfert potentiel dans les eaux. Le diuron est identifié en mode « suspect » en positif et négatif ainsi qu'avec l'analyse non ciblée NTS et le traitement par Metaboscape. Il n'est retrouvé que dans le sol de vigne et à faible amplitude ce qui est en corrélation avec son utilisation principale antérieure dans les vignes et son interdiction remontant à 20 ans.

## **9.2. Les produits pharmaceutiques**

Une étude française de Bourdat-Deschamps et al. (2017) a mis en évidence la présence de médicaments fluoroquinolones (norfloxacin, ofloxacin, ciprofloxacine) dans des sols amendés par des boues de station d'épuration à des teneurs faibles entre 4 et 10 µg/kg ps [Bourdat-Deschamps M. et al., 2017]. L'ofloxacin et la ciprofloxacine sont détectées une seule fois dans les sols agricoles de la thèse.

### 9.3. Les hormones

Dans l'étude chinoise réalisée sur 430 sols agricoles dont 199 sols de serre et 231 sols de plein champ, il a été détecté 34 hormones humaines sexuelles dont la fréquence de détection était supérieure à 50% et dans l'ordre décroissant pour l'androstènedione, l'estrone, la progestérone et la 17 $\beta$ -estradiol [Yang et al., 2020]. Pour les mêmes critères, cette observation est en accord avec les résultats obtenus dans les travaux de thèse avec le classement décroissant de la 17 $\beta$ -estradiol, la progestérone et l'estrone. La concentration des hormones sexuelles est plus élevée pour les androgènes et progestatifs dans les sols chinois et pour les oestrogènes dans les sols français étudiés. Dans les boues de station d'épuration en France, des estrogènes et leurs métabolites ont été principalement détectés [Mougin et al., 2009], hormones que l'on retrouve dans les sols étudiés dans la thèse avec une prépondérance de la 17 $\beta$ -estradiol et de la progestérone.

#### Conclusion :

Les composés triazines et phénylurées retrouvés dans les sols français sont en général présents dans les sols européens étudiés. Les teneurs et fréquences de détection observées dans nos sols en composés interdits (atrazine, linuron) ou d'utilisation très ancienne (isoproturon) sont moins élevées que dans les sols préparés, séchés et archivés après leur prélèvement à des périodes distantes de plusieurs années voire plusieurs dizaines d'années au moment de leur analyse. Le séchage pour archivage de ces sols permettrait de préserver l'intégrité des composés organiques présents et les résultats d'analyse a posteriori seraient proches des teneurs au moment du prélèvement sur les parcelles.

Parmi les produits phytopharmaceutiques émergents, les néonicotinoïdes et les triazoles sont les plus fréquents et les plus concentrés dans les sols français et européens étudiés.

Les produits pharmaceutiques ont été peu étudiés dans les sols français avec des teneurs disponibles et basses pour les seules fluoroquinolones, par ailleurs retrouvées dans les sols de la thèse à des teneurs également faibles.

Les hormones humaines observées dans les sols étudiés sont surtout des estrogènes et leurs métabolites ce qui est en relation avec leur prépondérance dans les boues de station d'épuration.

#### 9.4. Les produits organiques sous surveillance dans les eaux en Europe

La commission européenne a établi une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance dans le domaine de la politique de l'eau, réactualisée en mars 2015. Les composés organiques suivants sont susceptibles de présenter un risque significatif pour ou au travers l'environnement aquatique : des hormones humaines  $17\alpha$ -éthynylestradiol [EE2],  $17\beta$ -estradiol [E2], l'estrone [E1], des produits phytopharmaceutiques dont l'oxadiazon (herbicide), le triallate (herbicide), le méthiocarbe (insecticide), les néonicotinoïdes (imidaclopride, thiaclopride, thiaméthoxame, clothianidine, acétamipride), le 2,6-ditert-butyl-4-méthylphénol (conservateur utilisé comme additif alimentaire ou dans les produits cosmétiques et d'hygiène), le 4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle (écran solaire et baume à lèvres), des antibiotiques de la famille des macrolides (l'érythromycine, la clarithromycine, l'azithromycine) [Journal officiel de l'UE, 2015]. Cette liste a été réactualisée en 2020 avec une décision de surveillance pour l'insecticide métaflumizone, les fongicides dimoxystrobine, famoxadone, imazalil, ipconazole, metconazole, penconazole, prochloraze, tébuconazole et tétraconazole, les antibiotiques amoxicilline, ciprofloxacine, sulfaméthoxazole et triméthoprim, et enfin le médicament antidépresseur, la venlafaxine et son métabolite, o-desméthylvenlafaxine [Journal officiel de l'UE, 2020].

Certains de ces composés organiques sont détectés dans les extraits « acétonitrile » des 40 sols dont les hormones humaines  $17\alpha$ -éthynylestradiol (11/40 sols),  $17\beta$ -estradiol (37/40 sols), l'estrone (39/40 sols), les produits phytopharmaceutiques oxadiazon (1/40 sols), triallate (2/40 sols), méthiocarbe (4/40 sols), imidaclopride (22/40 sols), thiaclopride (5/40 sols), thiaméthoxame (4/40 sols), clothianidine (5/40 sols), acétamipride (2/40 sols), dimoxystrobine (3/40 sols), imazalil (1/40 sols), ipconazole (1/40 sols), metconazole (12/40 sols), penconazole (2/40 sols), prochloraze (16/40 sols), tébuconazole (18/40 sols) et tétraconazole (6/40 sols), les antibiotiques ciprofloxacine (1/40 sols) et triméthoprim (5/40 sols). Certains de ces composés organiques sont détectés dans les extraits aqueux des 40 sols dont l'azithromycine (1/40 sols) et la venlafaxine (1/40 sols). Les composés suivants ne sont pas détectés : l'érythromycine, la clarithromycine, métaflumizone, famoxadone, amoxicilline, sulfaméthoxazole, o-desméthylvenlafaxine.

### **9.5. Les produits phytopharmaceutiques sous surveillance dans l'air**

Les données collectées par Lig'Air en 2020 concernent les produits organiques présents dans l'air en Centre-Val de Loire, zone géographique correspondant en grande partie aux 40 sols étudiés dans la thèse [Lig'Air – rapport de 2020]. Au regard des résultats obtenus sur les 40 sols de la région Centre-Val de Loire, on observe que 17 composés organiques retrouvés sur les 22 dans l'air (Tableau 21) sont également détectés dans les sols. Les 5 composés non détectés (anthraquinone, chlorothalonil, cyazofamide, folpel) sont analysables en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse triple quadripolaire, excepté le lindane nécessitant une chromatographie en phase gazeuse.

## DISCUSSION GENERALE

---

L'objectif de cette thèse est de proposer une approche méthodologique ciblée et non ciblée pour l'étude des micropolluants organiques dans les sols agricoles du territoire français à des fins de veille écotoxicologique et sanitaire.

L'approche ciblée est privilégiée actuellement pour la surveillance de la qualité des sols et s'appuie sur l'utilisation de spectromètres à basse résolution en tandem (MS/MS) couplés à de la chromatographie en phase gazeuse ou liquide selon les propriétés physico-chimiques des composés organiques à analyser [Pélosi et al., 2021]. Ces outils permettent de détecter et de quantifier une sélection restreinte de composés organiques jugés d'intérêt avec de très bonnes performances en termes de sélectivité, sensibilité et répétabilité [Scherr et al., 2017]. Les effets matriciels sont toutefois très importants en LC-MS/MS et génèrent des perturbations sur le signal avec des suppressions ioniques. Il est alors nécessaire de mettre en place une ou plusieurs étapes de purification afin de limiter ces phénomènes et d'assurer la qualité de l'identification et de la quantification des composés organiques [Furey et al., 2013].

L'approche non ciblée comporte l'analyse en mode « suspect » pour la recherche d'inconnus connus à l'aide de bases de données dépendantes de l'outil utilisé [Chiaia-Hernandez et al., 2020], et l'analyse en mode non-target screening (NTS) pour la recherche d'inconnus inconnus à l'aide de multiples bases de données indépendantes de l'outil [Gravert et al., 2021]. Cette approche est particulièrement utilisée pour la surveillance de la qualité des eaux de surface [Bazzan Arsand J. et al., 2018] mais l'est peu pour la qualité des sols au regard surtout des produits phytopharmaceutiques abondamment épandus, d'où l'originalité des travaux de cette thèse.

L'analyse non ciblée de sols nécessite en amont la préparation des sols, l'extraction des sols à l'aide de solvants organiques, l'éventuelle purification des extraits, la concentration et filtration des extraits avant leur dosage en spectrométrie de masse. De manière à évaluer les performances d'une méthode d'analyse, il est nécessaire de sélectionner des composés de différentes propriétés physico-chimiques et susceptibles de se retrouver dans les sols [Chiaia-Hernandez et al., 2020]. La sélection des composés organiques s'est faite au regard de précédentes études sur des sols issus de sites français portant sur des produits phytopharmaceutiques anciens et émergents [Villaneau et al., 2011 ; Pélosi et al., 2021] et des produits pharmaceutiques et des hormones susceptibles de se retrouver dans les amendements

organiques épandus sur les sols agricoles [Bourdat-Deschamps et al., 2017 ; Murrell et al., 2021].

L'analyse ciblée est réalisée essentiellement en LC-MS/MS, cependant l'utilisation du LC-QTOF-MS, outil à haute résolution ayant connu dernièrement de très nette amélioration en sensibilité et rapidité de mesure en masse, a été préférée afin de vérifier les performances de cet outil [Montemurro et al., 2021]. C'est en soi une autre originalité des travaux de cette thèse. Les gammes d'étalonnage interne des produits phytopharmaceutiques étudiés en LC-QTOF-MS sont comparables à celles observées en LC-MS/MS.

Le développement de la méthode d'analyse des PPP dans les sols a été réalisée à partir d'une sélection de 5 sols agricoles de caractéristiques différentes extraits par la technique PLE. Le choix de l'extraction PLE se justifie par les performances d'extraction « totale » de cette technique et de la possibilité de faire varier les paramètres physiques d'extraction. La technique émergente QuEChERS n'a pas été retenue du fait de son caractère sélectif [Gonzalez-Curbelo et al., 2022], en opposition avec la recherche de l'exhaustivité de la composition organique des sols. Le pari est de développer une méthode d'analyse des sols sans étape d'extraction sélective ou de purification [Carboni A. et al., 2016].

De manière à tendre vers l'exhaustivité de la composition organique des sols, ces derniers sont séchés chimiquement par ajout de célite (5 g de terre de diatomées) avant le dépôt dans la cellule d'extraction PLE. Ce procédé de séchage est privilégié car rapide et facile à mettre en œuvre avec l'extraction PLE [Da Silva et al., 2020].

Les 5 sols agricoles sélectionnés ne comportent pas naturellement tous les composés organiques choisis pour le développement de la méthode, c'est pourquoi le dopage en PPP des sols s'est avéré nécessaire. L'avantage du dopage est la maîtrise des quantités apportées en PPP dans les sols et la possibilité de définir une valeur théorique en PPP dans les sols bien utile pour le calcul des rendements. Par contre, l'avantage de l'utilisation de sols naturels est d'éprouver la méthode d'analyse sur des échantillons contenant des polluants organiques stabilisés. Aussi, le dopage des sols doit intégrer une étape de vieillissement suite à l'ajout des composés organiques afin de se rapprocher de sols naturels [Siddique et al., 2006]. Chaque sol agricole est préparé dans une cellule d'extraction PLE, dopé en composés organiques et stocké une nuit à température ambiante et à l'obscurité. Ce mode opératoire inclut ainsi le vieillissement des sols dopés devant permettre la stabilisation des composés.



Le calcul des rendements des PPP chargés dans les 5 sols agricoles est corrigé pour chaque sol par son résultat d'analyse sans dopage. Un sixième sol, le sable de Fontainebleau pur, est également intégré dans les séries d'analyse avec et sans dopage en PPP afin d'expliquer des rendements insuffisants dans les sols étudiés. Ainsi, l'observation de rendements faibles dans le sable et des sols chargés en PPP peut être causée par des pertes de composés en raison des conditions d'extraction PLE. Par contre, des rendements optimaux dans le sable dopé et des rendements insuffisants dans des sols dopés mettent en évidence des difficultés d'extraction de PPP dans des sols. D'autre part, les étalons internes sont ajoutés aux sols dans la cellule d'extraction juste avant le lancement de l'extraction PLE afin de ne prendre en compte que les effets induits par l'application de la méthode d'analyse sur tout échantillon de sols [Hiatt, 2010].

Le développement de la méthode d'analyse ciblée s'est focalisé sur une sélection de produits phytopharmaceutiques anciens et émergents pour lesquels des développements internes au laboratoire avaient été réalisés et avaient abouti à des accréditations Cofrac en portée flexible en particulier pour l'analyse des herbicides en LC-MS/MS [Villaneau et al., 2011]. Dans le cas des triazines et phénylurées, l'extraction PLE avait été utilisée suivie d'une étape de purification à l'aide de cartouches de type Oasis HLB laquelle d'ailleurs sera appliquée stricto sensu pour le passage d'extraits aqueux de sols en extraits finaux méthanoliques. Dans le cas des PPP émergents, l'extraction par la méthode QuEChERS avait été mise en place et développée dans le cadre d'un projet de recherche [Pélosi et al., 2021]. Les solvants organiques préconisés pour ces familles de PPP sont en général dans la littérature et nos propres méthodes d'analyse, sont le méthanol et l'acétonitrile. C'est pourquoi, un plan d'expériences à l'aide de ces deux solvants organiques a été réalisé pour optimiser le paramétrage de l'extraction PLE pour l'ensemble des PPP étudiés [Sun et al., 2003].

Une fois l'obtention de rendements optimaux pour les PPP choisis, la méthode a été appliquée et évaluée par dopage des 5 sols avec d'autres familles de composés organiques susceptibles de se retrouver dans les sols agricoles lors d'épandage d'amendements organiques [Vuaille et al., 2022]. De faibles rendements ont été observés pour des produits pharmaceutiques et des hormones, d'où une étude élargie de l'extraction PLE à l'aide de solvants organiques polaires à apolaires mais sans pour autant obtenir une amélioration significative de rendements. La méthode d'analyse développée pour les PPP permet toutefois de détecter la majorité des produits pharmaceutiques et hormones sans que l'on puisse par la suite tous les quantifier correctement. Les résultats sont satisfaisants pour quelques produits des

deux familles dont la détection et l'identification dans les sols agricoles seront des indicateurs de pollution des sols voire de certains types d'amendements organiques épandus sur les sols.

L'étude de l'étalonnage interne des PPP a consisté en l'injection de la gamme d'étalonnage à 5 dates différentes. L'étude de l'exactitude de la méthode d'analyse des PPP dans les sols a consisté en une étude de rendements à 3 niveaux de concentration dans les 5 sols agricoles et le sable de Fontainebleau correspondant à la limite de quantification supposée, à 20 et 80 % du domaine d'application retenu. Les essais à chaque niveau et pour chaque sol ont été réalisés en double. La validation statistique de la méthode d'analyse ciblée a été faite selon les exigences de la norme NF XP X31-131.

Cette méthode d'analyse des sols avec pour extractant l'acétonitrile devrait permettre de nous renseigner sur une grande partie des composés organiques plutôt polaires présents dans les sols. Cependant, certaines familles de composés très polaires sont susceptibles de ne pas être détectées par cette méthode du fait d'une colonne chromatographique inadaptée à ce type de molécules ou du solvant d'extraction acétonitrile peu efficace. Aussi, la méthode d'analyse modifiée, uniquement par une extraction à l'eau ultrapure, a également été appliquée aux sols français [Vazquez-Roig et al., 2010]. L'analyse non ciblée des extraits aqueux constitue un complément pour la détection de composés polaires à très polaires. L'autre objectif est de pouvoir analyser par la suite ces extraits aqueux sur une colonne de type HILIC (Hydrophilic interaction chromatography) ou Hypercarb dans des conditions analytiques adaptées à l'analyse du glyphosate [Zhang et al., 2019 ; Lopez et al., 2020 ; Manzano-Sanchez et al., 2020], et d'autres composés très polaires comme des ammoniums quaternaires [Pizzutti et al., 2016] ou oestrogènes et antibiotiques [Van Nuijs et al., 2011 ; Vass et al., 2016]

L'analyse non ciblée en mode « suspect », recherche d'inconnus connus, a été réalisée sur les deux extraits de sols obtenus par l'application de la méthode avec l'extractant acétonitrile et eau ultrapure. Plusieurs centaines de composés ont été détectés dans les deux extraits analysés en LC-QTOF-MS par ionisation positive et négative. Un inventaire complet de ces molécules organiques a été effectué et des informations sur leur nature et leur utilisation ont été recherchées et renseignées dans le tableau de l'**Annexe 54** du rapport. Le croisement de toutes les données d'identification a permis d'établir une liste de 825 composés organiques détectés et identifiés dans les 40 sols français dont essentiellement des produits phytopharmaceutiques (48,4%) et des médicaments humains ou vétérinaires (33,8%). Parmi les produits phytopharmaceutiques, on retrouve 38,6 % d'insecticides, 34,1 % d'herbicides, 26,3 % de fongicides, et moins de 1 % de rodenticides et antioxydant. La fréquence de détection de chaque

molécule est renseignée dans le tableau de l'Annexe 53 pour les 4 modes d'analyses non ciblées en mode « suspect » ( $\text{CH}_3\text{CN}^+$  et - /  $\text{H}_2\text{O}^+$  et -). L'aspect qualitatif de l'identification de ces composés est pris en compte de manière à classer les molécules dans un ordre décroissant de probabilité d'une identification correcte. Cette classification se base sur le score qualitatif individuel pour les 4 critères de qualité (masse exacte, temps de rétention, mSigma et ions qualifiants) et le score qualitatif global [Annexe 55]. Ce tri permet d'obtenir une liste plus réduite de composés d'intérêt.

L'analyse non ciblée en mode NTS (non-target screening) a été exploitée dans le rapport principalement pour les extraits « acétonitrile » ionisés en modes positif et négatif. Selon le paramétrage du logiciel Metaboscape pour le traitement des données, il est possible d'obtenir plusieurs niveaux d'informations. En effet, si l'on fixe comme paramètre l'annotation de tout composé détecté au moins une fois dans les échantillons, alors la liste de « features » ou annotations ou identifications de composés est très volumineuse et tend vers la composition organique exhaustive des sols. Cette approche non ciblée « exhaustive » s'apparente à l'approche non ciblée en mode « suspect » permettant ainsi de croiser les résultats obtenus et éventuellement d'augmenter la probabilité d'identification d'un composé organique si détecté et identifié par les deux approches. Par ailleurs, une proportion importante et majoritaire de la liste des composés annotés en mode NTS correspond à des composés détectés mais sans nom car absents des bases de données. L'archivage de cette liste de données peut permettre des analyses rétrospectives sur des composés cibles qui pourraient devenir d'intérêt ultérieurement.

L'autre approche très spécifique de l'analyse non ciblée par Metaboscape, logiciel chimiométrique, est de rechercher et de définir des marqueurs environnementaux. Cela nécessite de créer des groupes d'échantillons les plus homogènes possibles en nature et en nombre et de fixer une fréquence de détection dans les échantillons suffisamment élevée pour être discriminante. Quelques exemples de marqueurs sont définis et affichés dans ce rapport. Cette approche chimiométrique est de grand intérêt pour le suivi de la qualité des sols en France et la mise en place d'une pharmacovigilance des sols.

Une fois la priorisation et la détermination des composés organiques d'intérêt, leur quantification dans les sols peut être réalisée par des analyses ciblées utilisant les couplages les plus adaptés et sensibles pour la recherche de traces dont la LC-MS/MS.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

Ces travaux de thèse avaient pour objectifs d'évaluer les performances d'un outil de criblage en masse, la LC-QTOF-MS, dans l'identification et la quantification de polluants organiques dans les sols agricoles. Il s'agissait ainsi d'étudier dans un premier temps l'analyse ciblée de polluants organiques au regard des méthodes existantes développées en LC-MS/MS quadripolaire, et dans un second temps l'analyse non ciblée tant en mode « suspect » ou recherche d'inconnus connus, basée sur l'identification à partir de bases de données construites à l'aide de l'outil, qu'en mode non-target screening ou recherche d'inconnus inconnus, basée sur l'identification à partir de bases de données multiples et de méthodes chimiométriques. La singularité de ces travaux réside dans une approche très minimaliste de la préparation des échantillons de sols analysés à l'état frais et en l'absence délibérée au départ de toute étape de purification des extraits de sols, afin de limiter au maximum la perte de polluants organiques.

L'analyse ciblée quantitative en LC-QTOF-MS de produits phytopharmaceutiques, de produits pharmaceutiques et d'hormones a été réalisée en appliquant les conditions chromatographiques et spectrales adaptées pour l'utilisation optimale des bases de données servant à l'identification en mode « suspect » des composés organiques. La gamme de la fonction de réponse de l'outil de criblage a été définie pour chaque molécule en étalonnage interne avec la sélection d'étalons internes deutérés des différentes familles étudiées. La validation de l'étalonnage interne a été réalisée en exploitant les données obtenues par l'analyse d'une même séquence d'étalons à 5 dates différentes avec la définition de 2 domaines de réponse à basses concentrations (0,5 à 12,5 µg/L) et hautes concentrations (12,5 à 400 µg/L).

Le développement d'une méthode d'analyse ciblée de produits phytopharmaceutiques de familles et de propriétés physicochimiques différentes dans une sélection de cinq sols agricoles de caractéristiques différentes a été réalisé à l'aide de la technique d'extraction PLE, susceptible d'extraction totale des composés organiques. L'étape d'extraction PLE a été étudiée en faisant varier les paramètres de température, de pression, de nombre de cycles d'extraction ainsi que la nature des solvants organiques polaires à apolaires. Des rendements optimaux dans les 5 sols agricoles ont été obtenus pour les PPP par l'extraction PLE à l'acétonitrile avec une pression de 150 Bars, une température de 80°C et un nombre de 2 cycles de 5 minutes d'extraction.

La méthode d'analyse optimisée a été validée à l'aide de la norme NF X31-131 par l'étude de l'exactitude de la méthode sur un sol sélectionné et chargé en PPP à 3 niveaux de

concentration (limite quantification supposée, 20% et 80% du domaine d'application), dans des conditions de répétabilité et de fidélité intermédiaire. L'exactitude de la méthode est ensuite vérifiée sur une sélection de 5 autres sols de nature différente.

Cette méthode d'analyse des sols validée pour les PPP a été appliquée pour l'étude de rendements d'autres polluants organiques susceptibles de se retrouver dans les sols agricoles du fait de l'épandage de boues de station d'épuration, de composts, de lisiers d'élevage d'animaux de ferme. Ainsi, les performances de cette méthode ont été déterminées pour une sélection de composés tels que des médicaments humains, des produits vétérinaires et des hormones humaines. Des rendements insatisfaisants pour certaines molécules ont induit un complément de développement de méthodes avec l'utilisation d'un autre solvant d'extraction, l'eau ultrapure, pour les composés les plus polaires. Ce solvant a nécessité la mise en place d'une étape supplémentaire de purification/concentration par la technique SPE (Oasis HLB). Les résultats ont été améliorés pour quelques produits pharmaceutiques et hormones avec l'extraction à l'eau.

Les deux protocoles analytiques étudiés ont été appliqués à une sélection de sols français originaires de la région Centre – Val de Loire de la France avec des usages agricoles différents dont les grandes cultures, les forêts, les pâtures et la vigne. Les parcelles de grandes cultures ont fait l'objet de traitements phytosanitaires différents en nombre, fréquence et nature. Les quarante sols étudiés ont fait l'objet d'un prélèvement à l'état frais très récent et un stockage en chambre froide à -20°C avant leur analyse. Deux protocoles différents ont été appliqués sur ces sols dont l'un avec une extraction à l'acétonitrile suivie d'une étape de concentration et de filtration des extraits et l'autre avec une extraction à l'eau ultrapure, une étape sélective d'adsorption et de désorption sur cartouches SPE suivie d'une étape de concentration et de filtration des extraits.

Les extraits « acétonitrile » et « eau » obtenus pour chacun des 40 sols français ont été analysés en LC-QTOF-MS, dans un premier temps, en électrospray positif (ESI+) puis négatif (ESI-), avec la méthode de masse spécifique du mode « suspect » (Full scan MS et bbCID MS/MS). Les fichiers d'analyse ESI+ et ESI- du mode « suspect » ont permis de réaliser l'analyse ciblée avec une quantification des PPP et d'autres composés organiques étudiés, ainsi qu'une analyse non ciblée en mode « suspect » avec une identification de composés organiques à partir de la base de données TargetScreener composée de produits phytopharmaceutiques, médicaments humains, produits vétérinaires, hormones, produits naturels et industriels. Le bilan des analyses non ciblées en mode « suspect » des sols extraits à l'acétonitrile, à l'eau et

ionisés par ESI+ et ESI-, est de 825 analytes détectés et identifiés dans les 40 sols de la région Centre-Val de Loire. La nature des composés est de 399 produits phytopharmaceutiques (48,4%), 279 médicaments humains ou vétérinaires (33,8%), 103 drogues de synthèse (12,5%), 19 hormones animales ou végétales (2,3%), 15 produits naturels (1,8%), 5 produits industriels (0,6%) et 5 produits chimiques autres (0,6%). Parmi les produits phytopharmaceutiques, on dénombre 154 insecticides (38,6%), 136 herbicides (34,1%), 105 fongicides (26,3%), 3 rodenticides (0,8%) et 1 antioxydant (0,2%).

La qualité de l'identification des composés organiques par l'analyse non ciblée en mode « suspect » est fonction d'un score global et de scores individuels obtenus pour 4 critères de qualité évaluant la concordance entre les données expérimentales de masse exacte, temps de rétention, mSigma ou rapport isotopique, et ions qualifiants, et les données de la base TargetScreener adossée au LC-QTOF-MS. L'identification d'un composé organique est hautement probable lorsque le score global est 4+ ce qui correspond au cumul d'un score individuel 2+ pour chaque critère de qualité. Les autres composés organiques sont classés de préférence par ordre décroissant de probabilité d'identification en prenant en compte uniquement les composés de scores individuels tous positifs et de score global décroissant de 3+ à 1+. Les composés dont le score global est négatif sont classés selon le nombre de scores individuels positifs. En complément, un second classement décroissant d'identification des composés organiques est réalisé en priorisant les molécules selon la nature de l'extractant et le mode de détection dans l'ordre décroissant :  $Ac+Ac-H_2O+H_2O- > Ac+Ac-H_2O = AcH_2O+H_2O- > AcH_2O > Ac+Ac- = H_2O+H_2O- > Ac = H_2O$ . Les 17 composés organiques en tête de liste de ce classement, détectés et identifiés par les 4 modes d'analyse, obtiennent tous des scores positifs individuels dans le premier classement et un score global 4+, 3+ et + respectivement pour 12, 3 et 2 composés. Le croisement des deux classements permet de conforter la forte probabilité d'identification des composés organiques dans les sols. Dans le cas de l'analyse non ciblée en mode « suspect », la combinaison de l'approche qualitative par classement et de l'approche quantitative selon la fréquence de détection des composés organiques est nécessaire et utile pour la priorisation des composés organiques d'intérêt à étudier et éventuellement pour la décision de confirmation de l'identification par l'acquisition et l'injection d'étalons en LC-QTOF-MS.

Dans un second temps, les extraits « acétonitrile » des 40 sols ont été analysés en LC-QTOF-MS, en électrospray positif (ESI+) puis négatif (ESI-), avec la méthode de masse spécifique du mode NTS (Full scan MS et auto MS/MS). Les fichiers d'analyse ESI+ et ESI-

du mode NTS ont fait l'objet d'un traitement de données statistiques et chimiométriques à l'aide du logiciel Metaboscape pour l'identification de composés organiques à partir de multiples bases de données dont certaines indépendantes de l'outil de criblage LC-QTOF-MS. Pour les sols extraits à l'acétonitrile et ionisés par ESI+, on dénombre 40922 annotations de composés organiques dont 15348 identifiés et 25574 détectés mais non identifiés. Pour ces mêmes extraits ionisés par ESI-, un total de 2399 composés annotés est obtenu dont 1140 identifiés et 1259 détectés mais non identifiés.

Par ailleurs, le traitement chimiométrique des données par Metaboscape est susceptible de mettre en évidence des marqueurs environnementaux après avoir défini des groupes homogènes en nombre et nature d'échantillons de sols. On a ainsi mis en évidence quelques marqueurs présents uniquement dans un seul groupe de sols en lien avec le type de cultures tels l'herbicide diuron dans le sol de vigne et le fongicide époxiconazole dans les sols de grandes cultures. Dans le but d'identifier des marqueurs, le paramétrage adéquat du traitement de données par Metaboscape est nécessaire dont la fréquence minimale d'observation d'un composé dans les échantillons. Par exemple, le paramétrage à une valeur de 4 pour la fréquence minimale d'observation d'un « feature » a permis de diminuer le nombre d'annotations à 24081 dont 9521 identifiées.

L'analyse non ciblée NTS a permis d'obtenir un très grand volume de données contribuant à la caractérisation de l'état de composition organique des sols avec l'annotation de 43321 CTO dont 16488 ont été identifiés à l'aide des bases de données sélectionnées. A partir de ces données, une « empreinte ionique » est constituée et archivée pour chaque sol avec la possibilité de traitements rétrospectifs de ces données pour identifier des CTO devenus d'intérêt environnemental ou sanitaire. L'analyse non ciblée NTS peut ainsi fortement contribuer à la surveillance de la qualité des sols.

Dans le cas d'analyses non ciblées en mode « suspect » et NTS, le croisement des données d'identification de ces deux types de traitement permet de dresser une liste commune de composés organiques détectés et identifiés par les deux types d'analyse non ciblée et d'accroître la probabilité d'identification correcte des composés organiques dans les sols. Dans cette liste, des composés organiques interdits ou obsolètes sont détectés et des problèmes de toxicité environnementale et humaine se posent du fait de leur persistance. Certains composés ne font pas l'objet d'étude dans les sols alors qu'ils sont toxiques pour l'environnement et le genre humain.

Les extraits des 40 sols obtenus par les deux protocoles d'extraction ont été analysés en LC-QTOF-MS, en ionisation par électrospray positive et négative, avec deux méthodes de masse pour l'analyse non ciblée, l'une en mode « suspect » et l'autre en mode NTS. Ainsi, 8 fichiers de données distincts ont été générés en LC-QTOF-MS pour chaque sol, dont 4 fichiers pour l'analyse « suspect » et 4 fichiers pour l'analyse « NTS ». Les fichiers de données pour l'analyse « NTS » sont en cours de traitement avec Metaboscape, logiciel installé en septembre 2022, de manière à pouvoir faire un bilan complet de l'analyse non ciblée.

L'étude réalisée n'est pas exhaustive car des composés sont probablement extraits avec des rendements insuffisants pour pouvoir les détecter, en particulier des produits pharmaceutiques du type tétracyclines. Aussi, un protocole plus performant pourrait faire l'objet d'un développement futur pour compléter la liste des composés organiques présents dans les sols. Cela pourrait être par exemple une méthode d'extraction PLE avec un mélange de méthanol et d'acide citrique [Jacobsen et al., 2004].

Les composés organiques nécessitant une méthode d'analyse spécifique, dont le glyphosate détectable après une étape de dérivation, n'ont pas fait l'objet d'essais dans cette thèse. Toutefois, une réflexion a été menée et une solution avancée correspondant à l'utilisation d'une colonne chromatographique du type Hypercarb, adaptée pour la séparation de composés polaires et très polaires. Le glyphosate pourrait alors être analysé sans étape de dérivation en LC-QTOF-MS avec les modes d'ionisation ESI+ et ESI-. Ces composés polaires et très polaires devront être dosés d'abord à partir de solutions étalons individuelles et leurs caractéristiques en masse exacte, temps de rétention, La sensibilité et les performances des deux protocoles d'extraction pourraient être vérifiées par l'injection des extraits « acétonitrile » et aqueux des sols extraits de sols suivie d'un criblage en masse avec des phases mobiles et un gradient de concentration adaptés.

L'outil Bruker Impact II utilisé pour les travaux de thèse est un outil évolutif pouvant être couplé à d'autres modules de chromatographie et d'ionisation. L'analyse non ciblée des extraits de sols peut ainsi être complétée par l'injection des extraits en LC-QTOF-MS couplée à d'autres types de sources d'ionisation, telles l'APCI ou ionisation chimique à pression atmosphérique, et l'APPI ou proto-ionisation à pression atmosphérique. D'autre part, il est possible de coupler le QTOF-MS avec une chromatographie en phase gazeuse pour le développement d'un protocole analytique spécifique pour les composés apolaires ou moins polaires, tels les insecticides organochlorés et organophosphorés. Ces deux nouveaux



développements de méthode d'analyse permettront d'approcher l'exhaustivité de la composition des sols en composés organiques de propriétés physicochimiques très différentes.

L'approche analytique développée pourra être appliquée sur un panel de sols plus représentatifs de l'ensemble des sols français métropolitains, stockés à l'état frais à -20°C au laboratoire d'Arras. Il s'agit d'une cinquantaine de sols prélevés dernièrement par l'équipe Inrae Infosol d'Orléans, dans le cadre d'un programme de pharmacovigilance de l'Anses, l'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. L'analyse de ces sols va permettre d'avoir une connaissance des composés organiques présents dans les sols français à l'échelle nationale. Ces sols se caractérisent par une grande variabilité en termes d'activités agricoles anciennes ou récentes, de pratiques culturales, de traitements phytosanitaires, d'usages des sols (cultures, forêts, pâtures, vignes, jachères, ...), d'éventuels épandages de boues de stations d'épuration des eaux usées, de composts ou de lisiers d'élevage animaux. La constitution de groupes d'échantillons homogènes en nombre et en caractéristiques devrait permettre de déterminer des marqueurs environnementaux à partir du traitement chimiométrique des données d'analyse non ciblées par le logiciel Metaboscape. Par ailleurs, le logiciel Metaboscape permet de générer l'empreinte ionique d'un sol analysé à l'aide d'un protocole analytique donné et de l'archiver. Cette empreinte pourrait constituer un état du sol particulier à un moment donné et pourrait être comparée à une nouvelle empreinte obtenue dans les mêmes conditions opératoires mais à une autre période. L'évolution de l'empreinte ionique pourrait être utilisée dans le cadre d'une pharmacovigilance des sols.

La conservation des fichiers de données d'analyse de sols est primordiale pour des études rétrospectives pour l'identification de composés détectés mais restés inconnus grâce à une évolution du contenu des bases de données ou la recherche de la présence de composés organiques devenus a posteriori d'intérêt pour la communauté scientifique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

### A\_

Acosta-Dacal A., Rial-Berriel, C., Diaz-Diaz, R., Del Mar Bernal Suarez, M., Zumbado, M., Henriquez-Hernandez, L.A., Luzardo, O.P. Supporting dataset on the optimization and validation of a QuEChERS-based method for the determination of 218 pesticide residues in clay loam soil. Data in brief, Volume 33, 106393, September 2020.

Acosta-Dacal, A., Rial-Berriel, C., Diaz-Diaz, R., Del Mar Bernal Suarez, M., Zumbado, M., Henriquez-Hernandez, L.A., Macias-Montes, A., Luzardo, O.P. Extension of an extraction method for the determination of 305 organic compounds in clay-loam soil to soils of different characteristics. MethodsX, Volume 8, 101476, July 2021.

Adeola, A. O. Fate and Toxicity of Chlorinated Phenols of Environmental Implications : A Review. Medicinal & Analytical Chemistry International Journal. Volume 2, Issue 4, November 2018.

Afnor, Norme NF ISO 11261 - Qualité du sol - Dosage de l'azote total - Méthode de Kjeldahl modifiée - Juin 1995.

Afnor, Norme NF ISO 10694 - Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (« analyse élémentaire ») - Juin 1995.

Afnor, Norme NF ISO 13878 - Qualité du sol - Détermination de la teneur totale en azote par combustion sèche (« analyse élémentaire ») - Juillet 1998.

Afnor, Norme NF EN ISO 10690 - Sols, biodéchets traités et boues - Détermination du pH - Mars 2022.

Afnor, Norme ISO 13536 - Qualité du sol - Détermination de la capacité d'échange cationique potentielle et des teneurs en cations échangeables en utilisant une solution tampon de chlorure de baryum à pH égal 8,1 - Juin 1995.

Afnor, Norme NF ISO 11277 - Qualité du sol - Détermination de la répartition granulométrique de la matière minérale des sols - Méthode par tamisage et sédimentation - Août 2020.

Afnor, Norme NF X31-107 - Qualité du sol - Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol - Méthode à la pipette - Septembre 2003.

Afnor, Norme NF EN ISO 10693 - Qualité du sol - Détermination de la teneur en carbonate - Méthode volumétrique - Juin 2014.

Afnor, Norme NF ISO 11263 - Qualité du sol - Dosage du phosphore - Dosage spectrométrique du phosphore soluble dans une solution d'hydrogénocarbonate de sodium - Février 1995.

Afnor, Norme NF ISO 14235 - Qualité du sol - Dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique - Septembre 1998.

Afnor, Norme NF XP X31-131 – Guide pour la validation de méthodes d'analyses physico-chimiques sur les matrices sols, sédiments et boues et pour le choix des échantillons d'essai. 2020.

AFSSA, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments. Rapport sur les mortalités, effondrements et affaiblissements des colonies d'abeilles, Novembre 2008.

Ahmed, M.B., Johir, M.A.H., Ngo, H.H., Guo, W., Zhou, J.L., Belhaj, D., Moni, M.A. Methods for the analysis of micro-pollutants. Current developments in Biotechnology and Bioengineering. Emerging Organic Micro-Pollutants, pp 63-86, Chapter 4, February 2020.

Alshogran, O.Y., Ocque, A.J., Leblond, F.A., Pichette, V., Nolin, T.D. Validation and Application of a Simple. UHPLC–MS-MS Method for the Enantiospecific Determination of Warfarin in Human Urine. Journal of Chromatographic Science, Vol. 54, No. 4, 554–560, 2016.

Alygizakis, N.A., Besselink, H., Paulus, G.K., Oswald, P., Hornstra, L.M., Oswaldova, M., Medema, G., Thomaidis, N.S., Behnisch, P.A., Slobodnik, J. - Characterization of wastewater effluents in the Danube river basin with chemical screening, in vitro bioassays and antibiotic resistant genes analysis – Environmental International, volume 127, pages 420-429, June 2019.

Amelung, W., Nikolakis, A., Laabs, V. Multiresidue determination of pesticides in acid-clay soils from Thailand. J. AOAC Int. 90, 1659–1669, 2007.

Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J. Fast and easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. Journal of AOAC International, Volume 86, N° 2, pp 412-431, March 2003.

Andreozzi, R., Marotta, R., Paxeus, N. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere, Volume 50, pp 319-1330, 2003.

Andreu, V., Picó, Y. Pressurized liquid extraction of organic contaminants in environmental and food samples. Trends Anal. Chem., Volume 118, pp 709-721, September 2019.

Anses, bulletin de veille scientifique N°25, décembre 2014.

Anses, rapport d'étude sur les phtalates et perfluorés, mars 2015.

Anses, Rapport annuel - Delphine Urban, Anne Chevance et Gérard Moulin : Suivi des ventes de médicaments vétérinaires contenant des antibiotiques en France en 2017. Novembre 2018.

Anses, avis relatif au caractère perturbateur endocrinien de l'époxiconazole, saisine N°2018-SA-0289, 19 avril 2019.

Anses, avis relatif aux mesures d'atténuation des risques devant figurer dans toute dérogation à l'interdiction d'utiliser des produits à base de néonicotinoïdes ou substances à mode d'action identique, saisine N°2020-SA-0124.

Arnauld, B., Werner, B., Rudolf, J., Martin, K. Carbamazepine and its metabolites in wastewater: analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. *Water Res.*, Volume 57, pp 104-114, June 2014.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999. Toxicological profile for Chlorophenols, U.S. Department of Health and Human Service, Georgia, USA.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2008. Toxicological profile for phenols, U.S. Department of health and Human Service, Georgia, USA.

## **B\_**

Baer, U. Comportement des produits phytopharmaceutiques dans les sols: évaluation et simulation de la dissipation au champ. Institut National Agronomique Paris-Grignon, Thèse, 1996.

Barbieri, M.V., Postigo, C., Monllor-Alacaraz, L.S., Barcelò D., Lòpez de Alda, M. A reliable LC-MS/MS based method for trace level determination of 50 medium to highly polar pesticide residues in sediments and ecological risk assessment. *Anal. Bioanal. Chem.*, Volume 411, Issue 30, pp 7981-7996, November 2019.

Barcelò, D., Petrovic, M. Challenges and achievements of LC-MS in environmental analysis : 25 years on. *Trends Anal. Chem.*, Volume 26, Issue 1, pp 2-11, January 2007.

Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., Soulas, G. Les produits phytopharmaceutiques et les polluants organiques des sols. Transformations et dissipation. *Etude et gestion des sols*, 3,3, 1996.

Baschet, J.-F., Pingault, N. La réduction des usages de produits phytopharmaceutiques : le plan Ecophyto 2018. Ministère de l'agriculture et de la pêche, *Analyse*, N°4, Février 2009.

Bazzan Arsand, J., Barcellos Hoff, R., Jank, L., Dallegrave, A., Galeazzi, C., Barreto, F., Mara Pizzolato, T. Wide-scope determination of pharmaceuticals and pesticides in water

samples : qualitative confirmatory screening method using LC-qTOF-MS. *Water Air Soil Pollut*, 229 : 399, 2018.

Bernasconi, C., Demetrio, P.M., Alonso, L.L., Mac Loughlin, T.M., Cerda, E., Sarandon, S.J., Marino, D.J. Evidence for soil pesticide contamination of an agroecological farm from a neighboring chemical-based production system. *Agriculture, Ecosystems, and Environment*, 313, 107341, 2021.

Besnault Sophie et al., rapport programme Armistiq, février 2014.

Bhandari, G., Atreya, K., Scheepers, P.T.J., Geissen, V., 2020, Concentration and distribution of pesticide residues in soil : Non-dietary human health risk assessment, *Chemosphere*, 253, 126594.

Bielicka-Daszkiewicz, K., Voelkel, A. Theoretical and experimental methods of determination of the breakthrough volume of SPE sorbents. *Talanta*, Volume 80, Issue 2, pp 614-621, December 2009.

Blackwell, P.A., Lützhøft, H., Ma, H.P., Sørensen, B.H., Boxall, A.B., Kay, P. Fast and robust simultaneous determination of three veterinary antibiotics in groundwater and surface water using a tandem solid-phase extraction with high-performance liquid chromatography-UV detection. *J. Chromatogr. A.*, Volume 1045, Issue 1-2, pp 111-117, August 2004.

Bois, P. Développement d'un procédé de traitement de matrices d'origine viticole polluées par des herbicides par couplage bioaugmentation/phytoremédiation : sélection d'un triplet bactéries - sorbant - plante testé en microcosme. Thèse de l'université de Haute-Alsace, 2010.

Bourdat-Deschamps, M., Ferhi, S., Bernet, N., Feder, F., Crouzet, O., Patureau, D., Montenach, D., Moussard, G.D., Mercier, V., Benoit, P., Houot, S., Fate and impacts of pharmaceuticals and personal care products after repeated applications of organic waste products in long-term field experiments, *Science of the Total Environment*, 2017.

Boxall, A. B. A. Fate of veterinary medicines applied to soils. *Pharmaceuticals in the Environment*. K. Kummerer, Springer Berlin Heidelberg : 103-119, 2008.

Boxall, A. B. A., Fogg, L. A. *Veterinary Medicines in the Environment. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer New York. 180 : 1-91, 2004.

Bradai, M., Han, J., El Omri, A., Funamizu, N., Sayadi, S., Isoda, H. Cytotoxic effect of linear alkylbenzene sulfonate on human intestinal Caco-2 cells : associated biomarkers for risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*. Volume 21, pp 10840-10851, June 2014.

Bretagnolle V., Berthet, E., Gross, N., Gauffre, B., Plumejeaud, C., Houe, S., Badenhauer, I., Monceau, K., Allier, F., Monestiez, P., Gaba, S., Towards sustainable and multifunctional agriculture in farmland landscapes : Lessons from the integrative approach of a French LTSER platform, *Science of the Total Environment*, 2018.

Bruzzoniti, M.C., Checchini, L., De Carlo, R.M., Orlandini, S., Rivoira, L., Del Bubba, M., 2014. QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices : a critical review. *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 4089–4116.

## C\_

Cadoret Aurore. Devenir des sulfonates alkybenzènes linéaires (LAS) dans les milieux environnementaux. Faculté de pharmacie de Nancy. Thèse. 2004

Calvet, R. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, Volume 83, pp 145-177, 1989.

Calvet, R., Barriuso, E., Copin, A., Houins, G., Pussemier, L., Salembier, J.-F. Retention and bioavailability of pesticides in soil. *Environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects*. European Study Service, Rixensart, Belgique, pp 63-71, 1994.

Camotti Bastos, C., Soubrand, M., Le Guet, T., Le Floch, E., Joussein, E., Baudu, M., Casellas, M. Occurrence, fate and environmental risk assessment of pharmaceutical compounds in soils amended with organic wastes. *Geoderma*, Volume 375, 114498, October 2020.

Carboni, A., Helmus, R., Emke, E., Van den Brink, N., Parsons, J.R., Kalbitz, K., De Voogt, P. Analysis of fullerenes in soils samples collected in The Netherlands. *Environmental Pollution*, 219, 47-55, 2016.

Céréma. Réutiliser les eaux usées traitées en agriculture pour préserver le milieu récepteur – exemple de Château-Renault. Fiche N°6, décembre 2016.

Chiaia-Hernández, A.C., Keller, A., Wächter, D., Steinlin, C., Camenzuli, L., Hollender, J., Krauss, M., Long-term persistence of pesticides and TPs in archived agricultural soil samples and comparison with pesticide application. *Environ. Sci. Technol.* 51, 10642–10651, 2017.

Chiaia-Hernández, A.C., Scheringer, M., Müller, A., Stieger, G., Wächter, D., Keller, A., Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martin, P.A., Bucheli, T.D., Hollender, J., Target and suspect screening analysis reveals persistent emerging organic contaminants in soils and sediments. *Science of The Total Environment*, Volume 740, 20 October 2020, 140181.

ChEBI, Chemical Entities of Biological Interest, Elixir core data resource, base de données européennes, 2021.

Chen, Y., Yu, G., Cao, Q., Zhang, H., Lin, Q., Hong, Y. Occurrence and environmental implications of pharmaceuticals in Chinese municipal sewage sludge. *Chemosphere*. Volume 93, Issue 9, pp 1765-1772, November 2013.

Chernushevich, I. V. An introduction to quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, Volume 36, pp 849-865, August 2001.

Christia, C., Bizani, E., Christophoridis, C., Fytianos, K. Pesticide residues in fruit samples : comparison of different QuEChERS methods using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 22 (17), pp 13167-13178, September 2015.

Cortéjade, A., Kiss, A., Cren, C., Vulliet, E., Buleté, A., 2016, Development of an analytical method for the targeted screening and multi-residue quantification of environmental contaminants in urine by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry for evaluation of human exposures, *Talanta*, 146, 694-706.

## **D\_**

Da Silva, J.J., Ferreira Da Silva, B., Ramos Stradiotto, N., Petrovic, M., Gago-Ferrero, P., Gros, M. Pressurized Liquid Extraction (PLE) and QuEChERS evaluation for the analysis of antibiotics in agricultural soils. *MethodsX*, 7, 101171, 2020.

Décret du 15 septembre 2020, révision de l'arrêté de janvier 1998, République Française, exigences applicables à l'épandage de boues issues du traitement des eaux usées sur les sols agricoles, *Journal officiel* du 10 octobre 2020.

De Geronimo, E., Botero-Coy, A.M., Marin, J.M., Aparicio, V.C., Costa, J.L., Sancho, J.V., Hernandez, F., A simple and rapid analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry for monitoring pesticide residues in soils from Argentina. *Anal. Methods* 7, 9504–9512, 2015.

Delhomme, O., Rodrigues, A., Hernandez, A., Chimjarn, S., Bertrand, C., Bourdat-Deschamps, M., Fritsch, C., Pélosi, C., Néliu, S., Millet, M. A method to assess glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in soil and earthworms. *Journal of Chromatography A*, Volume 1651, 462339, June 2021.

DCE, Directive européenne 91/271/CEE du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux résiduaires urbaines.

DCE, Directives européennes 2000/60/CE, 2004/93/CE, 2005/84/CE et 2007/19/CE.

Marine Deroo. La pollution environnementale par les hormones oestrogéniques. *Sciences pharmaceutiques*. Thèse. 2018

Direction Départementale de l'Équipement de l'Oise. Le peuplier de l'arbre à la populiculture. Feuillet N°190. Août 2008.

Dubois A. Les pesticides dans les cours d'eau français en 2013. Commissariat général au développement durable. N°697. Novembre 2015.

Dubois, D., 1979. Les herbicides et l'environnement. Hydro Québec, Montréal.

## **E\_**

ECHA, European CHEMicals Agency, Agence de l'Union Européenne des produits chimiques, Base de données, 2021.

Ecophyto - Note de suivi du plan, 2012.

Ecophyto - Rapport du plan, 2012.

Ecophyto - Note de suivi 2018-2019 du plan, Janvier 2020.

EFESE (2016). L'essentiel du cadre conceptuel. Théma (<https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/Th%C3%A9ma%20-%20Efese%20-%20L%E2%80%99essentiel%20du%20cadre%20conceptuel.pdf>).

Ekmekyapar, F., Celtikli, D.O. Effects of linear alkylbenzene sulfonate on agricultural soil and its degradation. Fresenius Environmental Bulletin, Volume 23, N°12a, 2014.

Eurostat, 2020. [https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=aei\\_fm\\_salp\\_est09&lang=en](https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=aei_fm_salp_est09&lang=en).

## **F\_**

FAOSTAT, 2019. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/>.

Feng, X., He, Z., Wang, L., Peng, Y., Luo, M., Liu, X., 2015. Multiresidue analysis of 36 pesticides in soil using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method by liquid chromatography with tandem quadrupole linear ion trap mass spectrometry. J. Sep. Sci. 38, 3047–3054.

Fenton, M., Albers, K., Ketterings, Q. Nutrient Management Spear Program. Cornell University Cooperative Extension. Agronomy Fact Sheet Series, Fact sheet 41, 2008.

Foerster, S., Kaden, K., Foerster, M., Itzerott, S., 2012. Crop type mapping using spectral-temporal profiles and phenological information. Comput. Electron. Agric. 89, 30–40.

Fournier, J.-C., Soulas, G., Parekh, N. Main microbial mechanisms of pesticide degradation in soil. Soil Ecotoxicology, Chapter 4, CRC press, Lewis publishers, 1996.



Fremlin, K.M., Elliott, J.E., Green, D.J., Drouillard, K.G., Harner, T., Eng, A., Gobas, F.P.A.C.. Trophic magnification of legacy persistent organic pollutants in an urban terrestrial food web. *Sci. Total Environ.*, Volume 714, 136746, April 2020.

Furey, A., Moriarty, M., Bane, V., Kinsella, B., Lehane, M. Ion suppression ; A critical review on causes, evaluation, prevention and applications. *Talanta*, 115, 104-122, 2013.

## **G\_**

Gamon, M., Saez, E., Gil, J., Boluda, R., Direct and Indirect Exogenous Contamination by Pesticides of Rice-Farming Soils in a Mediterranean Wetland, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 141–151, 2003.

Garcia Valverde, M., Martinez Bueno, M.J., Gomez-Ramos, M.M., Aguilera, A., Gil Garcia, M.D., Fernandez-Alba, A.R. Determination study of contaminants of emerging concern at trace levels in agricultural soil. A pilot study. *Science of the Total Environment*, Volume 782, 146759, March 2021.

Génin, E., Société Finnigan MAT, *Gazette de laboratoire*, N°3, décembre 1995.

Gis Sol, *Rapport des sols de France. L'état des sols de France*. Inrae, 2011.

Gonzalez-Curbelo, M.A., Varela-Martinez, D.A., Riano-Herrera, D.A. Pesticide-residue analysis in soils by QuEChERS method: a review. *Molecules*, 27, 4323, 2022.

Gravert, T.K.O., Vuaille, J., Magid, J., Hansen, M. Non-target analysis of organic waste amended agricultural soils: Characterization of added organic pollution. *Chemosphere*, 280, 130582, 2021.

Gross, J.H., *Mass Spectrometry. A textbook*. Springer, 2<sup>nd</sup> edition, 2011.

Guignon-Moreau, E. *Transfert des pesticides vers les eaux superficielles et l'atmosphère : caractérisation et modélisation sur le bassin versant de la Vesle*. Thèse, 2006.

Gustafson, D.I., Groundwater ubiquity score : A simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Volume 8, pp 339-357, April 1989.

## **H\_**

Haines-Young, R. and Potschin, M.B., (2018). *Common International Classification of Ecosystem Services (CICES) V5.1 and Guidance on the Application of the Revised Structure*. ([www.cices.eu](http://www.cices.eu)).

Han, K., Hua, J., Zhang, Q., Gao, Y., Liu, X., Cao, J., Huo, N. Multi-residue analysis of fipronil and its metabolites in eggs by SinChERS-Based UHPLC-MS/MS. *Food Sci. Anim. Resour.*, 41(1) :59-70, January 2021.

Heberer, T., Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* Volume 131, Issue 1-2, pp 5-17, May 2002.

Hernando, M.D., Heath, E., Petrovic, M., Barceló, D. Trace-level determination of pharmaceutical residues by LC-MS/MS in natural and treated waters. A pilot-survey study. *Anal Bioanal Chem*, 385: 985–99, 2006.

Hiatt, M. The Role of Internal Standards and their Interaction with Soils Impact Accuracy of Volatile Organics Determinations. *Int. J. of Environ. Anal. Chem.*, 90:8, 591-604, 2010.

Hoh, E., Dodder, N.G., Lehotay, S.J., Pangallo, K.C., Reddy, C.M., Maruya, K.A. Non-targeted comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry method and software for inventorying persistent and bioaccumulative contaminants in marine environments - *Environ. Sci. & Technol.*, 46, pp. 8001-8008, 2012.

Hollender., J., Schymanski, E.L., Singer, H.P., Ferguson, P.L. – Non-target screening with high resolution mass spectrometry in the environment : ready to go ? – *Environmental Science and Technology*, 51, 11505-11512, 2017.

Horai, H., Arita, M., Kanaya, S., Nihei, Y., Ikeda, T., Suwa, K., Ojima, Y., Tanaka, K., Tanaka, S., Aoshima, K., Oda, Y., Kakazu, Y., Kusano, M., Tohge, T., Matsuda, F., Sawada, Y., Hirai, M.Y., Nakanishi, H., Ikeda, K., Akimoto, N., Maoka, T., Takahashi, H., Ara, T., Sakurai, N., Suzuki, H., Shibata, D., Neumann, S., Iida, T., Funatsu, K., Matsuura, F., Soga, T., Taguchi, R., Saito, K., Nishioka, T., 2010, MassBank : a public repository for sharing mass spectral data for life sciences. *J Mass Spectrom* 45 (7) : 703-714.

Huang Di, Gao Lirong, Zheng Minghui, Qiao Lin, Xu Chi, Wang Kunran, Wang Shuang - Screening organic contaminants in soil by two-dimensional gas chromatography high-resolution time-of-flight mass spectrometry : A non-target analysis strategy and contaminated area case study - *Environmental Research* - 25 November 2021, 112420.

Humbert, L. Extraction en phase solide (SPE) : théorie et applications. *Ann. Toxicol. Anal.*, Volume 22, N°2, pp 61-68, Mai 2010.

Hussain, C.M., Keçili, R. *Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants*, Book, pp 163-198, Chapter 7, Separation techniques for environmental analysis, 2020.

Hvězdová, M., Kosubová, P., Kosíková, M., Scherr, K.E., Simek, Z., Brodský, L., Sudoma, M., Skulcova, L., Sanka, M., Svobodova, M., Krkoskova, L., Vasíckova, J., Neuwirthova, N., Bielska, L., Hofman, J., Currently and recently used pesticides in Central European arable soils. *Sci. Total Environ.* 613–614, 361–370, 2018.

## **I\_**

Ineris, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, les « dioxines », 2005.

Ineris, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, 2007.

Ineris, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, les polychlorobiphényles, 2012.

Inserm. Pesticides et effets sur la santé : Nouvelles données. Collection Expertise collective. Montrouge : EDP Sciences, 2021.

Inrae – Ifremer, rapport de l'expertise scientifique collective. Impacts des produits phytopharmaceutiques sur la biodiversité et les services écosystémiques. Septembre 2022.

## **J\_**

Jacobsen, A.M., Halling-Sorensen, B., Ingerslev, F., Hansen, S.H. Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1038, 157–170, 2004.

Jalili, V., Barkhordari, A., Ghiasvand, A. New extraction media in microextraction techniques. A review of reviews. *Microchem. J.*, Volume 153, 104386, March 2020.

Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrovic, M., Barcelò, D. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, Volume 45, Issue 3, pp 1165-1176, January 2011.

Journal officiel de l'Union européenne, décision d'exécution (UE) 2015/495 de la commission européenne, directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil, 20 mars 2015.

Journal officiel de l'Union européenne, décision d'exécution (UE) 2020/1161 de la commission européenne, directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil, 4 août 2020.

## **K\_**

Kenessov, B., Koziel, J.A., Bakaikina, N.V., Orazbayeva, D., Perspectives and challenges of on-site quantification of organic pollutants in soils using solid-phase microextraction. *Trends Anal. Chem.*, Volume 85 (A), pp 111-122, December 2016.

Kim, L., Lee, D., Cho, H-K., Choi, S-D. Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants : Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals. Trends Environ. Anal. Chem., Volume 22, e00063, April 2019.

Köck-Schulmeyer, M., Olmos, M., Lòpez de Alda, M., Barcelò, D, Development of a multiresidue method for analysis of pesticides in sediments based on isotope dilution and liquid chromatography-electrospray–tandem mass spectrometry. J. Chromatogr. A., Volume 1305, pp 176-187, August 2013.

Kosubová, P., Skulcova, L., Polakova, S., Hofman, J., Bielska, L. Spatial and temporal distribution of the currently-used and recently-banned pesticides in arable soils of the Czech Republic. Chemosphere, 254, 126902, 2020.

Kucharski, M., Dziagwa, M., Sadowski, J., 2014. Monitoring of acetochlor residues in soil and maize grain supported by the laboratory study. Plant Soil Environ. 60, 496–500.

Kunene, P.N., Mahlambi, P.N. Optimization and application of ultrasonic extraction and Soxhlet extraction followed by solid phase extraction for the determination of triazine pesticides in soil and sediment. J. Environ. Chem. Eng. Volume 8, Issue 2, 103665, April 2020.

## **L\_**

Lemière, B., Seguin, J.J., Le Guern, C., Guyonnet, D., Baranger, P. BRGM - 2001. Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes. Application dans un contexte d'évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau. MATE – DPPR, p 122.

Lemière, B., Seguin, J.J., Le Guern, C., Guyonnet, D., Baranger, P., Saada, A. Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. Applications dans un contexte de gestion des impacts sur les eaux souterraines. BRGM, 2008.

Lesueur, C., Gartner, M., Mentler, A., Fuerhacker, M., 2008. Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry. Talanta 75, 284 - 293.

Levy, M., Al-Alam, J., Delhomme, O., Millet, M. An integrated extraction method coupling pressurized solvent extraction, solid phase extraction and solid-phase micro-extraction for the quantification of selected organic pollutants in air by gas and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. Microchem. J., Volume 157, 104889, September 2020.

Lig'Air – Rapport : Contamination de l'air par les produits phytosanitaires en région Centre-Val de Loire – Année 2020.

Liu, Q., Tang, J., Chen, D., Zhou, Y., Lin, Q., Ma, X., Zhang, M., Hu, H. [Hmim]PF<sub>6</sub> enhanced the extraction of polycyclicaromatic hydrocarbons from soil with the QuEChERS method. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, pp 4102-4110, June 2019.

Liu, Y., Uboh, C.E., Li, X., Guan, F., You, Y., Maylin, G.A., Zhu, F., Soma, L.R. Validated LC-MS-MS method for simultaneous analysis of 17 barbiturates in horse plasma for doping control. *Journal of Analytical Toxicology*, 41: 431–440, 2017.

Llompart, M., Celeiro, M., Dagnac, T. Microwave-assisted extraction of pharmaceuticals, personal care products and industrial contaminants in the environment, *Trends in Analytical Chemistry*, Volume 116, pp 136-150, July 2019.

Loboda, A.V., Krutchinski, A.N., Bromirski, M., Ens, W., Standing, K.G. A tandem quadrupole/time-of-flight mass spectrometer with a matrix-assisted laser desorption/ionization source : design and performance. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, Volume 14, Issue 12, pp 1047-1057, June 2000.

Lopez, S.H., Dias, J., Mol, H., De Kok, A. Selective multiresidue determination of highly polar anionic pesticides in plant-based milk, wine and beer using hydrophilic interaction liquid chromatography combined with tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1625, 461226, 2020.

## **M**

Manjarres-Lopez, D.P., Soledad Andrades, M., Sanchez-Gonzalez, S., Rodriguez-Cruz, M.S., Sanchez-Martin, M.J., Herrero-Hernandez, E. Assessment of pesticide residues in waters and soils of a vineyard region and its temporal evolution. *Environmental Pollution*, 284, 117463, 2021.

Manzano-Sanchez, L., Marftinez-Martinez, J.A., Dominguez, I., Martinez Vidal, J.L., Garrido Frenich, A., Romero-Gonzalez, R. Development and application of a novel pluri-residue method to determine polar pesticides in fruits and vegetables through liquid chromatography high resolution mass spectrometry. *Foods*, 9, 553, 2020.

Masiá, A., Ibañez, M., Blasco, C., Sancho, J.V., Picó, Y., Hernández, F. Combined use of liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry and liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry in systematic screening of pesticides and other contaminants in water samples. *Anal. Chim. Acta.*, Volume 761, pp 117-127, January 2013.

Masiá, A., Vásquez, K., Campo, J., Picó, Y. Assessment of two extraction methods to determine pesticides in soils, sediments and sludges. Application to the Túrria River Basin. *J. Chromatogr. A.*, Volume 1378, pp 19-31, January 2015.

Mei, M., Du, Z.X., Chen, Y., 2011. QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of 5 currently used herbicides. *Chin. J. Anal. Chem.* 39, 1659-1664.

Menet, M.-C., Principes de la spectrométrie de masse. *Revue francophone des laboratoires*, Volume 2011, Issue 437, pp 41-53, December 2011.

Metcalf, C.D., Koenig, B.G., Bennie, D.T., Servos, M., Ternes, T.A., Hirsch, R. Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environ. Toxicol. Chem.*, Volume 22, pp 2872-2880, December 2003.

Ministère de l'agriculture, rapport, France, 2018.

Montemurro, N., Joedicke, J., Perez, S. Development and application of a QuEChERS method with liquid chromatography-quadrupole time of flight-mass spectrometry for the determination of 50 wastewater-borne pollutants in earthworms exposed through treated wastewater. *Chemosphere*, 263, 128222, 2021.

Morel, R. *Les sols cultivés*. Lavoisier, Tec et Doc, Décembre 1996.

Moschet, C., Piazzoli, A., Singer, H., Hollender, J. – Alleviating the reference standard dilemma using a systematic exact mass suspect screening approach with liquid chromatography-high resolution mass spectrometry – *Anal. Chem.*, 85, 21, 10312-10320, 2013.

Mougin, C., Laurent, F., Patureau, D. Les contaminants organiques apportés au sol lors de l'épandage des boues, lisiers, fumiers sur les sols agricoles: impacts écotoxicologiques et risques de transfert vers les végétaux. *Inrae. Mensuel les Dossiers*, pp 114-115, 2009.

Muller Fabienne, ADEME, rapport « matière organique en retour au sol », mars 2013, révisé en 2016.

Murrell, K.A., Teehan, P.D., Dorman, F.L. Determination of contaminants of emerging concern and their transformation products in treated-wastewater irrigated soil and corn. *Chemosphere*, 281, 130735, 2021.

## N\_

Net, S., Sempéré, R., Delmont, A., Paluselli, A., Ouddane, B. Occurrence, Fate, Behavior and Ecotoxicological State of Phthalates in Different Environmental Matrices (Critical Review). *Environmental Science & Technology*. Volume 49, pp 4019-4035, March 2015.

Net, S., Rabodonirina, S., Ben Sghaier, R., Dumoulin, D., Chbib, C., Tlili, I., Ouddane, B. Distribution of phthalates, pesticides and drug residues in the dissolved, particulate and

sedimentary phases from transboundary rivers (France-Belgium). *Science of the Total Environment*, Volume 521-522, pp.152-159, July 2015.

Niessen, W.M.A. Mass spectrometry, electrospray ionization. *Encyclopedia of Analytical Science*, 3rd edition, Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering, pp 344-350, January 2016.

## **O\_**

Orias, F., thèse. Contribution à l'évaluation des risques écotoxicologiques des effluents hospitaliers : bioconcentration, bioaccumulation et bioamplification des résidus pharmaceutiques. 2015.

## **P\_**

Padilla-Sánchez, J.A., Romero-González, R., Plaza-Bolaños, P., Garrido Frenich, A., Martínez Vidal, J.L. Residues and organic contaminants in agricultural soils in intensive agricultural areas of Spain : a three years survey. *CSAWAC*, Vol. 43, N°5, 746-753, 2015.

Pedrazzani, R., Bertanza, G., Brnardić, I., Cetecioglu, Z., Dries, J., Dvarionienė, J., García-Fernández, A.J., Langenhoff, A., Libralato, G., Lofrano, G., Škrbić, B., Martínez-López, E., Meriç, S., Mutavdžić Pavlović, D., Papa, M., Schröder, P., Tsagarakis, K.P., Vogelsang, C., Opinion paper about organic trace pollutants in wastewater : Toxicity assessment in a European perspective. *Sci. Total Environ.*, Volume 651, Part 2, pp 3202-3221, February 2019.

Pélosi, C., Bertrand, C., Daniele, G., Coeurdassier, M., Benoit, P., Nélieu S., Lafay, F., Bretagnolle, V., Gaba, S., Vulliet, E., Fritsch, C., Residues of currently used pesticides in soils and earthworms : A silent threat ? *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2021.

Pesce, S., Bérard, A., Coutellec, M-A., Hedde, M., Langlais-Hesse, A., Larras, F., Leenhardt, S., Mongruel, R., Munaron, D., Sabater, S., Gallai, N., 2022. Linking the effects of plant protection products on biodiversity and ecological processes to potential impairment of ecosystem functions and services - A multidisciplinary conceptual framework.

Pintado-Herrera, M.G., González-mazo, E., Lara-martín, P.A. - In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments - *Journal of Chromatography A*, vol.1429, pp.107-118, 2016.

Pizzutti, I., Vela, G.M.E., De Kok, A., Scholten, J.M., Dias, J.V., Cardoso, C.D., Concenço, G., Vivian, R. Determination of paraquat and diquat : LC-MS method optimization and validation. *Food Chemistry*, 209, 248-255, 2016.

Pose-Juan, E., Sanchez-Martin, M.J., Soledad Andrades, M., Sonia Rodriguez-Cruz, M., Herrero-Hernandez, E., 2015. Pesticide residues in vineyard soils from Spain : spatial and temporal distributions. *Sci. Total Environ.* 514, 351–358.

Pourchet, M., Debrauwer, L., Klanova, J., Price, E.J., Covaci, A., Caballero-Casero, N., Oberacher, H., Lamoree, M., Damont, A., Fenaille, F., Vlaanderen, J., Meijer, J., Krauss, M., Sarigiannis, D., Barouki, R., Bruno Le Bizec, B., Antignac, J-P., Suspect and non-targeted screening of chemicals of emerging concern for human biomonitoring, environmental health studies and support to risk assessment: From promises to challenges and harmonisation issues, *Environmental International*, 2020, 139, 105545.

PPDB, Pesticides Properties DataBase. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment : An International Journal*, 22(4), 1050-1064 (2016). Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A.

Protasiuk, E., Olejnik, M. Determination of salicylic acid in feed using LC-MS/MS. *J. Vet. Res.*, 62, 303-307, 2018.

PSDR4 – Centre-Val de Loire - Programme de recherche partenariale pour et sur le développement régional. Inrae, 2018.

Pszczolińska, K., Michel, M. The QuEChERS approach for the determination of pesticide residues in soil samples : an overview. *Journal of AOAC International*, Vol. 99, N°6, 2016.

Pu, C.-H., Lin, S.-K., Chuang, W.-C., Shyu, T.-H. Modified QuEChERS method for 24 plant growth regulators in grapes using LC-MS/MS. *Journal of food and drug analysis*, 26, 637-648, 2018.

## **R\_**

Reilley, J. L. Limitation of Time-of-Flight Resolution in the Ultra High Mass Range. *Analytical Chemistry*, volume 83, 15, pp 5831-5833, 2011.

Richardson, M.L, Bowron, J.M., 1985. The fate of pharmaceutical Chemicals in the aquatic environment. *J. Pharmacy Pharmacol.*, 37, 1-12.

Richter, B.E., Jones, B.A., Ezzell, J.L., Porter, N.L., Avdalovic, N., Pohl, C. Accelerated solvent extraction : a technique for sample preparation. *Analytical Chemistry*, Volume 68, N°6, pp 1033-1039, March 1996.



Riedo, J., Wettstein, F.E., Rösch, A., Herzog, C., Banerjee, S., Büchi, L., Charles, R., Wächter, D., Martin-Laurent, F., Bucheli, T.D., Walder, F., Van der Heijden, M.G.A. Widespread occurrence of pesticides in organically managed agricultural soils – The ghost of a conventional agricultural past ? *Environ. Sci. Technol.*, 2021, 55, 2919-2928.

Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.Á., Prados-Joya, G., Ocampo-Pérez, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, Volume 93, Issue 7, pp 1268–1287, October 2013.

Rodrigues, E.T., Pardal, M.A., Salgueiro-Gonzalez, N., Muniategui-Lorenzo, S., Alpendurada, M.F. A single-step pesticide extraction and clean-up multi-residue analytical method by selective pressurized liquid extraction followed by on-line solid phase extraction and ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for complex matrices. *J. Chromatogr. A.*, Volume 1452, pp 10-17, June 2016.

## S\_

SAGe pesticides. Site internet d'informations sur les produits phytopharmaceutiques de ministères du Québec (<https://www.sagepesticides.qc.ca/Information>).

Sanchez-Gonzalez, S., Pose-Juan, E., Herrero-Hernandez, E., Alvarez-Martin, A., Sanchez-Martin, M.J., Rodriguez-Cruz, S., 2013. Pesticide residues in groundwaters and soils of agricultural areas in the Agueda River Basin from Spain and Portugal. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93, 1585–1601.

Scherr, K.E., Bielská, L., Kosubová, P., Dinisová, P., Hvězdová, M., Šimek, Z., et al., 2017. Occurrence of Chlorotriazine herbicides and their transformation products in arable soils. *Environ. Pollut.* 222, 283–293.

Schymanski, E.L., Jeon, J., Gulde, R., Fenner, K., Ruff, M., Singer, H.P., Hollender, J. – Identifying small molecules via high resolution mass spectrometry : communicating confidence – *Environmental Science and Technology*, 48, 2097-2098, 2014.

Sefiloglu, F.O., Tezel, U., Balcioglu, I.A. Validation of an analytical workflow for the analysis of pesticide and emerging organic contaminant residues in paddy soil and rice. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2021, 69, 3298-3306.

Shi, H., Peng, J., Li, J., Mao, L., Wang, Z., Gao, S. Laccase-catalyzed removal of the antimicrobials chlorophene and dichlorophen from water : Reaction kinetics, pathway and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials* 317, 81-89, 2016.

Siddique, T., Rutherford, P.M., Arocena, J.M., Thring, R.W. A proposed method for rapid and economical extraction of petroleum hydrocarbons from contaminated soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 86, 725-728, 2006.

Silva, V., Montanarella, L., Jones, A., Fernandez-Ugalde, O., Mol, H.G.J., Ritsema, C.J., Geissen, V. Distribution of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in agricultural topsoils of the European Union – *Science of the Total Environment*, 621, 1352-1359, 2018.

Silva, V., Mol, H.G.J., Zomer, P., Tienstra, M., Ritsema, C.J., Geissen, V. Pesticide residues in European agricultural soils - A hidden reality unfolded. *Sci. Total Environ.*, Volume 653, pp 1532-1545, 2019.

Sobus, J.R., Wambaugh, J.F., Isaacs, K.K., Williams, A.J., McEachran, A.D., Richard, A.M., Grulke, C.M., Ulrich, E.M., Rager, J.E., Strynar, M.J., Newton, S.R., 2018, Integrating tools for non-targeted analysis research and chemical safety evaluations at the US EPA, *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 28 : 411-426.

Stumpf, M., Ternes, T.A., Wilken, R.D. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science Total Environment*. 1999, vol. 225, n° 1-2, 135-141.

Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Pretali, L., Profumo, A., Fasani, E., Albin, A. Environmental photochemistry of fluoroquinolones in soil and aqueous soil suspensions under solar light. *Environmental Science and Pollution Research*, Volume 21, pp 13215-13221, 2014.

Sudev, S., Janardhanan S. Review on LC method development validation and optimization. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* 56 (2), Article N°5, pp 28-43, June 2019.

Sun, L., Lee, H.K. Optimization of microwave-assisted extraction and supercritical fluid extraction of carbamate pesticides in soil by experimental design methodology. *Journal of chromatography A*, 1014, 165-177, 2003.

## T\_

Ternes, T.A., Kreckel, P., Mueller, J. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Sci. Total Environ.*, Volume 225, Issue 1-2, pp 91-101, January 1999.

Thiele-Bruhn, S.J. Pharmaceuticals antibiotic compounds in soils – A review. *Journal of plant nutrition and soil science*, Volume 166, pp 145-167, 2003.

Titaley, I.A., Maduka Ogba, O., Chibwe, L., Hoh, E., Cheong, P.H.-Y., Massey Simonich, S.L. – Automating data analysis for two-dimensional gas chromatography/time-of-

flight mass spectrometry non-targeted analysis of comparative samples – Journal of Chromatography A, volume 1541, pages 57-62, 16 march 2018.

Tlili, I., Caria, G., Ouddane, B., Ghorbel-Abid, L., Ternane, R., Trabelsi-Ayadi, M., Net, S. Simultaneous detection of antibiotics and other drug residues in dissolved and particulate phases of water by a combine of off-line and on-line SPE-LC-MS/MS: Method development and application. Science of the Total Environment, Volume 563-564, pp 424-433, September 2016.

Togola, A., Budzinski, H. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. J. Chromatogr. A, Volume 1177, Issue 1, pp 150-158, January 2008.

Tran, B.C., Teil, M-J., Blanchard, M., Alliot, F., Chevreuril, M. Fate of phthalates and BPA in agricultural and non-agricultural soils of the Paris area (France). Environmental Science and Pollution Research, Volume 22, pp 11118-11126, March 2015.

## U\_

Ukalska-Jaruga, A., Smreczak, B., Siebielec, G. Assessment of pesticide residue content in Polish agricultural soils. Molecules, 25, 587, 2020.

UIPP, Union des Industries de la Protection des plantes, rapport, 2019.

## V\_

Van Nuijs, A.L.N., Tarcomnicu, I., Covaci, A. Application of hydrophilic interaction chromatography for the analysis of polar contaminants in food and environmental samples. Journal of Chromatography A, 1218, 5964-5974, 2011.

Vass, A., Robles-Molina, J., Perez-Ortega, P., Gilbert-Lopez, B., Dernovics, M., Molina-Diaz, A., Garcia-Reyes, J.F. Study of different HILIC, mixed-mode, and other aqueous normal-phase approaches for the liquid chromatography/mass spectrometry-based determination of challenging polar pesticides. Anal Bioanal Chem, 408 : 4857-4869, 2016.

Vazquez-Roig, P., Segarra, R., Blasco, C., Andreu, V., Pico, Y. Determination of pharmaceuticals in soils and sediments by pressurized-liquid extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A, Volume 1217, Issue 16, 2471-2483, 2010.

Villanneau, E.J., Saby, N.P.A., Marchant, B.P., Jolivet, C.C., Boulonne, L., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., Briand, O., Arrouays, D., Which persistent organic pollutants can we map in soil using a large spacing systematic soil monitoring design ? A case study in Northern France, Science of the Total Environment 409 (2011) 3719–3731.

Vuaille, J., Gravert, T.K.O., Magid, J., Hansen, M., Cedergreen, N. Long-term fertilization with urban and animal wastes enhances soil quality but introduces pharmaceuticals and personal care products. *Agronomy for Sustainable Development*, 42 :1, 2022.

## **W\_**

Wang, X., Liu, Q. Spatial and temporal distribution characteristics of triazine herbicides in typical agricultural regions of Liaoning, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 105 : 899-905, 2020.

Wilkinson, J. L., Boxall, A. B. A., Kolpin, D. W., Teta, C. - PNAS - Pharmaceutical pollution of the world's rivers - 2022, Vol. 119, N°8.

Wolf, S., Schmidt, S., Muller-Hannemann, M., Neumann, S., 2010, In silico fragmentation for computer assisted identification of metabolite mass spectra. *BMC Bioinf* 11 : 148.

## **Y\_**

Yang, X.-B., Ying, G.-G., Kookana, R.S., 2010. Rapid multiresidue determination for currently used pesticides in agricultural drainage waters and soils using gas chromatography mass spectrometry. *J. Environ. Sci. Health, Part B* 45, 152-161.

Yang, X., He, X., Lin, H., Lin, X., Mo, J., Chen, C., Dai, X., Liao, D., Gao, C., Li, Y. Occurrence and distribution of natural and synthetic progestins, androgens, and estrogens in soils from agricultural production areas in China. *Science of the Total Environment*, Volume 751, 141766, August 2020.

## **Z\_**

Zhang, X., Luo, F., Lou, Z., Lu, M., Chen, Z. Simultaneous and enantioselective determination of cis-epoxiconazole and indoxacarb residues in various teas, tea infusion and soil samples by chiral high performance liquid chromatography coupled with tandem quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, Volume 1359, pp 212-223, September 2014.

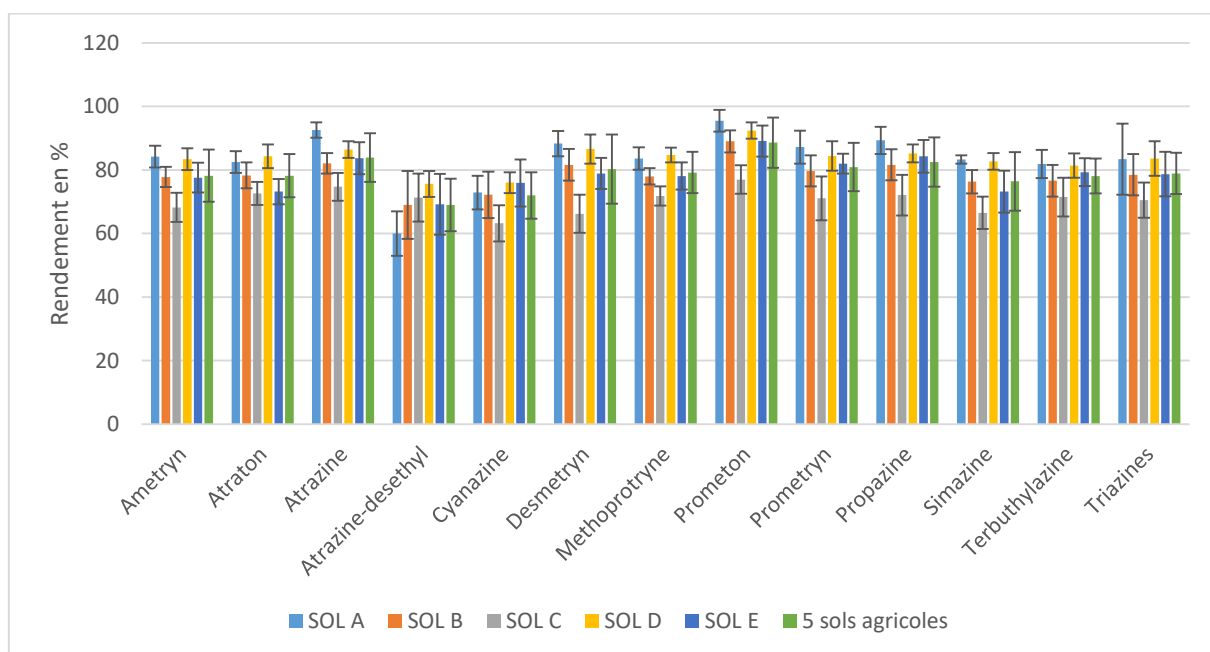
Zhang, P., Rose, M., Van Zwieten, L. Direct determination of glyphosate and its metabolite AMPA in soil using mixed-mode solid –phase purification and LC-MS/MS determination on Hypercarb column. *Journal of AOAC International*, Vol. 102, N°3, 2019.

## ANNEXES

Annexe 1 : Résultats d'extraction PLE pour les triazines (acétone, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

Triazines Résultats en %	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		5 sols agricoles	
	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV
Ametryn	88,7	6,0	84,2	3,4	77,8	3,2	68,2	4,6	83,4	3,4	77,6	4,7	78,2	8,2
Atraton	91,3	8,3	82,5	3,4	78,3	4,1	72,6	3,6	84,3	3,7	73,2	4,0	78,2	6,8
Atrazine	96,8	8,1	92,6	2,4	82,1	3,2	74,7	4,4	86,4	2,6	83,7	5,0	83,9	7,7
Atrazine-desethyl	90,8	5,6	60,0	7,0	69,0	10,7	71,3	7,6	75,6	4,1	69,2	9,6	69,0	8,3
Cyanazine	82,4	5,2	72,9	5,3	72,2	7,3	63,2	5,7	76,0	3,3	75,9	7,4	72,0	7,3
Desmetryn	86,6	8,3	88,3	4,0	81,6	5,0	66,2	6,0	86,6	4,6	78,9	4,9	80,3	10,9
Methoprotryne	92,0	7,0	83,6	3,5	78,0	2,6	71,8	3,0	84,7	2,3	78,1	4,3	79,2	6,5
Prometon	91,3	9,3	95,5	3,4	89,0	3,5	77,0	4,5	92,4	2,6	89,1	4,9	88,6	7,9
Prometryn	89,7	6,5	87,2	5,2	79,7	4,9	71,1	6,9	84,4	4,6	82,0	3,1	80,9	7,6
Propazine	91,6	7,1	89,3	4,3	81,6	4,9	72,1	6,4	85,2	2,8	84,3	5,1	82,5	7,8
Simazine	92,3	7,8	83,3	1,3	76,3	3,7	66,5	5,1	82,7	2,6	73,2	6,6	76,4	9,2
Terbutylazine	92,4	5,7	81,9	4,4	76,6	5,0	71,5	6,1	81,4	3,8	79,3	4,4	78,1	5,5
Triazines	90,5	3,9	83,4	11,2	78,5	6,5	70,5	5,5	83,6	5,4	78,7	7,0	78,9	6,5

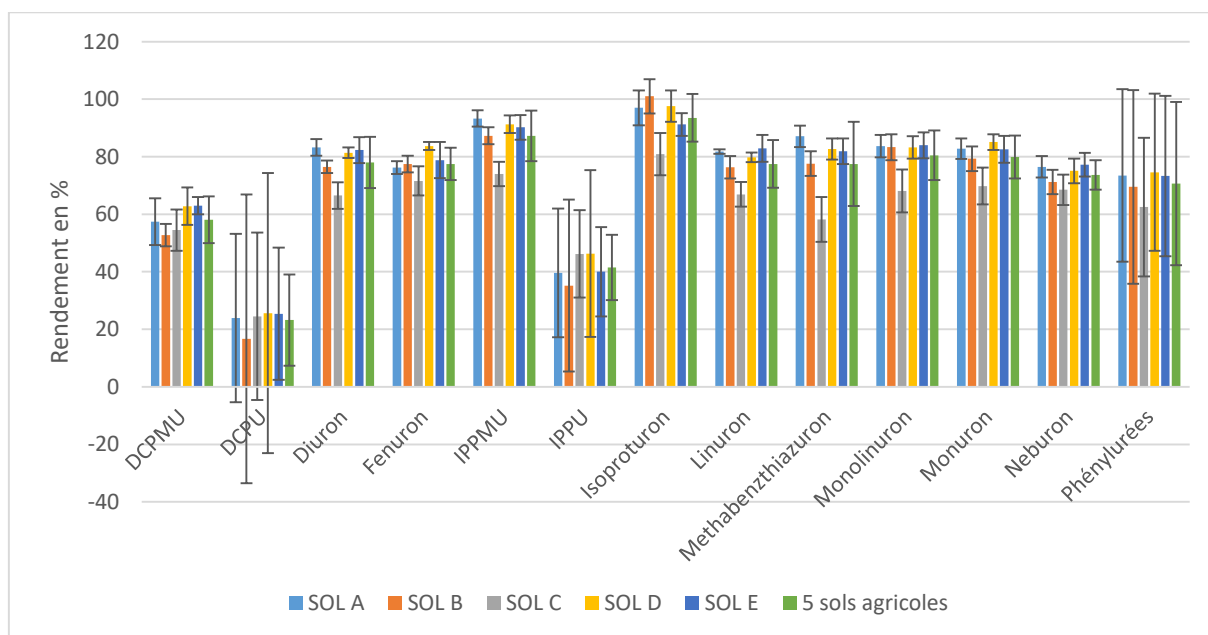
Annexe 2 : Graphe des résultats PLE pour les triazines (acétone, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)



Annexe 3 : Résultats d'extraction PLE pour les phénylurées (acétone, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

Phénylurées Résultats en %	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		5 sols agricoles	
	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV
DCPMU	90,4	6,4	57,4	8,1	52,7	3,9	54,5	7,2	62,8	6,5	63,0	3,0	58,1	8,1
DCPU	91,1	6,9	23,9	29,3	16,7	50,2	24,5	29,1	25,6	48,7	25,4	23,0	23,2	15,9
Diuron	91,8	8,9	83,2	2,9	76,5	2,2	66,5	4,6	81,4	1,8	82,3	4,5	78,0	8,9
Fenuron	87,3	8,2	76,2	2,2	77,5	2,9	71,6	5,1	83,7	1,4	78,8	6,3	77,5	5,6
IPPMU	100	5,5	93,3	2,8	87,3	2,9	74,0	4,2	91,3	3,1	90,2	4,3	87,2	8,8
IPPU	90,6	4,6	39,6	22,4	35,2	29,9	46,2	15,2	46,3	29,0	40,0	15,5	41,5	11,4
Isoproturon	93,1	5,5	97,0	6,1	101	6,0	80,9	7,3	97,6	5,4	91,2	4,0	93,5	8,3
Linuron	93,7	6,8	81,8	0,8	76,3	3,9	66,9	4,3	79,8	1,7	82,9	4,7	77,5	8,3
Methabenzthiazuron	94,2	7,8	87,1	3,7	77,6	4,3	58,2	7,8	82,7	3,7	81,9	4,5	77,5	14,6
Monolinuron	87,0	6,7	83,7	3,9	83,3	4,5	68,1	7,5	83,2	3,9	84,0	4,5	80,5	8,6
Monuron	90,3	8,7	82,8	3,6	79,3	4,3	69,8	6,4	85,1	2,7	82,6	4,7	79,9	7,5
Neburon	91,1	5,1	76,5	3,7	71,2	4,2	68,5	5,3	75,1	4,3	77,2	4,1	73,7	5,1
Phénylurées	91,8	3,8	73,5	30,0	69,5	33,7	62,5	24,1	74,6	27,3	73,3	27,9	70,7	28,4

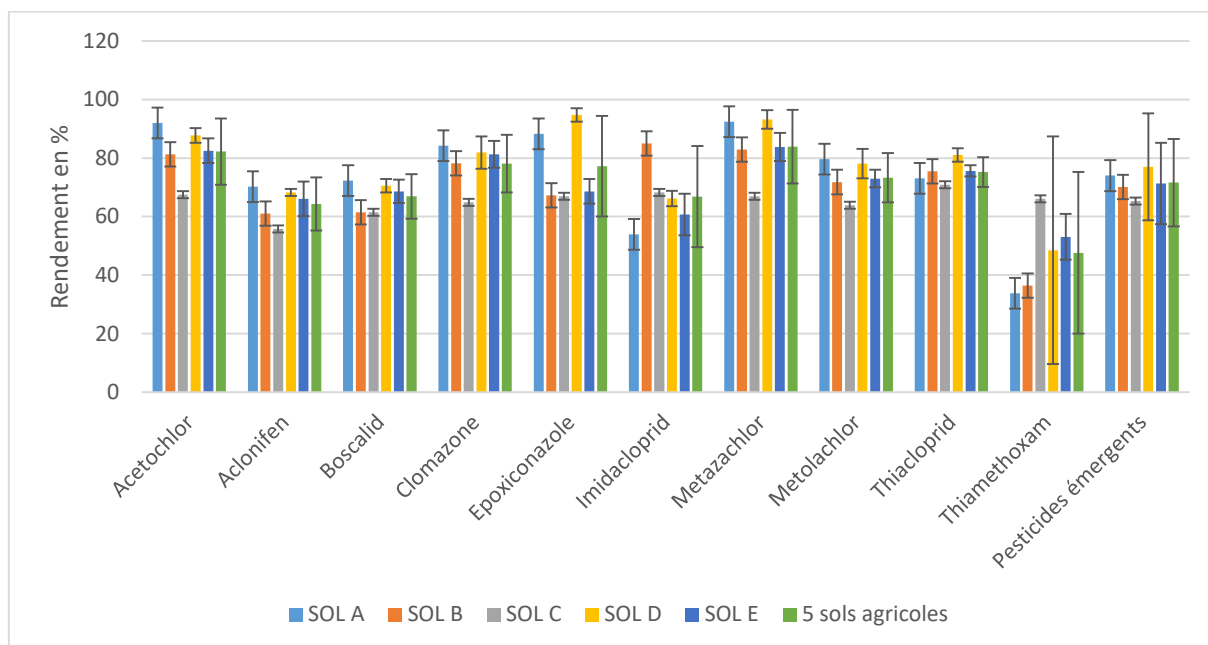
Annexe 4 : Graphe des résultats PLE pour les phénylurées (acétone, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)



Annexe 5 : Résultats d'extraction PLE pour les PPP émergents (acétone, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

Pesticides émergents Résultats en %	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		5 sols agricoles	
	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV
Acetochlor	90,9	7,8	92,0	3,2	81,3	2,9	67,5	6,3	87,7	2,5	82,5	4,2	82,2	11,3
Aclonifen	89,7	2,8	70,2	3,1	61,0	5,4	55,8	9,1	68,3	1,2	66,1	5,9	64,3	9,1
Boscalid	92,2	6,3	72,3	2,3	61,5	1,8	61,5	6,0	70,5	2,3	68,6	4,0	66,9	7,6
Clomazone	87,8	7,6	84,2	2,8	78,2	2,9	64,9	7,5	81,9	5,5	81,3	4,6	78,1	9,8
Epoxiconazole	92,7	6,8	88,3	1,9	67,3	2,6	66,9	5,7	94,7	2,3	68,6	4,2	77,2	17,2
Imidacloprid	92,5	6,4	53,9	5,2	85,0	7,6	68,3	2,1	66,2	2,6	60,7	7,1	66,8	17,3
Metazachlor	94,6	8,3	92,4	3,3	82,9	3,4	66,9	5,7	93,2	3,2	83,8	4,8	83,9	12,6
Metolachlor	89,5	6,7	79,6	5,2	71,8	4,8	63,9	7,9	78,1	5,0	73,0	3,0	73,3	8,4
Thiacloprid	93,5	8,6	73,1	3,7	75,5	2,9	70,9	4,9	81,1	2,3	75,6	1,9	75,2	5,1
Thiamethoxam	96,9	7,8	33,8	27,9	36,4	29,9	66,1	12,1	48,5	38,9	53,1	7,8	47,6	27,6
Pesticides émergents	92,0	2,9	74,0	24,8	70,1	20,8	65,3	6,4	77,0	18,3	71,3	13,9	71,6	14,9

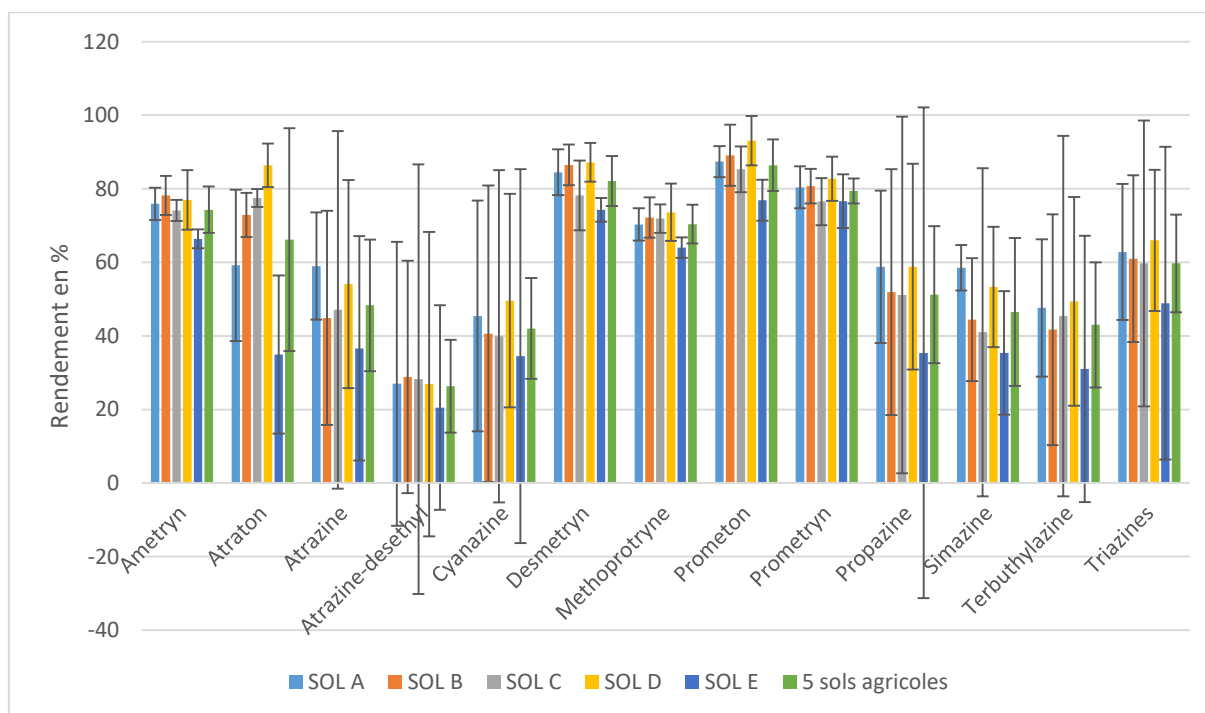
Annexe 6 : Graphe des résultats PLE pour les PPP émergents (acétone, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)



Annexe 7 : Résultats d'extraction PLE pour les triazines (acétone, 150°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

Triazines Résultats en %	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		5 sols agricoles	
	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV
Ametryn	80,5	7,8	75,9	4,4	78,2	5,3	74,1	2,9	77,0	8,1	66,4	2,6	74,3	6,3
Atraton	84,4	11,6	59,2	20,6	72,9	6,0	77,5	2,4	86,4	5,9	34,9	21,5	66,2	30,3
Atrazine	63,9	30,8	59,0	14,6	44,9	29,1	47,1	48,6	54,1	28,3	36,6	30,5	48,3	17,9
Atrazine-desethyl	47,4	37,9	27,0	38,6	28,8	31,6	28,2	58,4	26,9	41,4	20,5	27,8	26,3	12,6
Cyanazine	44,3	40,3	45,4	31,4	40,6	40,3	39,9	45,2	49,6	29,0	34,5	50,8	42,0	13,7
Desmetryn	82,7	5,4	84,5	6,2	86,5	5,5	78,2	9,5	87,2	5,3	74,3	3,2	82,1	6,8
Methoprotryne	80,8	11,6	70,3	4,4	72,2	5,5	71,9	3,9	73,6	7,8	64,0	2,8	70,4	5,3
Prometon	86,5	6,6	87,4	4,2	89,1	8,3	85,3	6,2	93,1	6,7	76,9	5,6	86,4	7,0
Prometryn	80,6	5,7	80,4	5,7	80,7	4,7	76,5	6,4	82,7	6,0	76,6	7,3	79,4	3,4
Propazine	62,4	24,6	58,8	20,7	51,9	33,4	51,1	48,5	58,8	28,0	35,4	66,7	51,2	18,6
Simazine	60,2	29,2	58,5	6,2	44,4	16,7	41,0	44,6	53,3	16,4	35,4	16,8	46,5	20,1
Terbutylazine	60,4	29,5	47,6	18,7	41,7	31,4	45,4	49,0	49,4	28,4	31,0	36,2	43,0	17,0
Triazines	69,5	19,1	62,8	18,5	61,0	22,7	59,7	38,9	66,0	19,2	48,9	42,5	59,7	13,3

Annexe 8 : Graphe des résultats PLE pour les triazines (acétone, 150°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

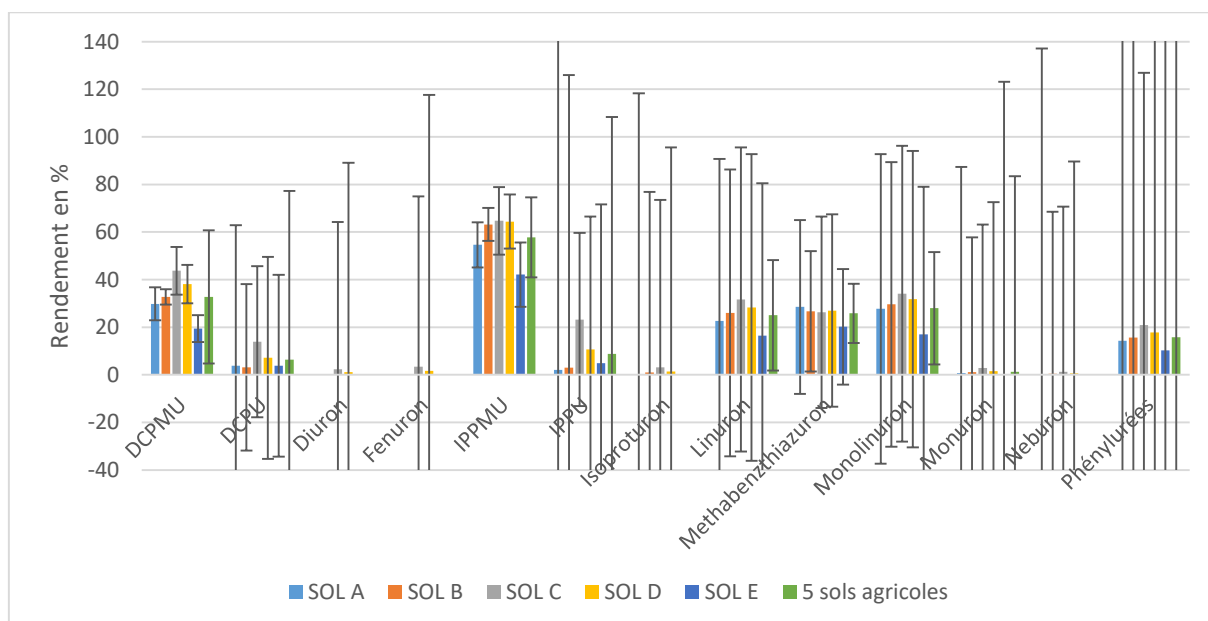




Annexe 9 : Résultats d'extraction PLE pour les phénylurées (acétone, 150°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

Phénylurées Résultats en %	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		5 sols agricoles	
	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV
DCPMU	60,1	35,4	29,8	6,9	32,7	3,2	43,7	10,0	38,1	8,1	19,4	5,6	32,7	28,0
DCPU	47,1	68,3	3,8	59,0	3,1	35,0	13,9	31,7	7,1	42,5	3,8	38,2	6,3	70,9
Diuron	4,7	105	nd		nd		2,3	61,9	1,1	88,0	nd		-	
Fenuron	6,2	104	nd		nd		3,4	71,6	1,6	116	nd		-	
IPPMU	72,7	16,9	54,6	9,5	63,2	6,9	64,7	14,2	64,4	11,4	42,1	13,5	57,8	16,8
IPPU	48,9	68,6	2,0	200	3,0	123	23,2	36,4	10,6	55,9	4,9	66,7	8,8	99,5
Isoproturon	4,7	98,0	0,3	118	1,0	75,9	3,1	70,4	1,4	94,2	nd		-	
Linuron	19,7	64,4	22,7	68,0	26,0	60,3	31,6	63,9	28,3	64,5	16,5	64,0	25,0	23,2
Methabenzthiazuron	34,0	21,2	28,5	36,5	26,7	25,3	26,3	40,2	27,0	40,4	20,2	24,3	25,8	12,4
Monolinuron	22,2	62,1	27,7	65,1	29,6	59,8	34,1	62,2	31,8	62,3	17,0	62,0	28,0	23,6
Monuron	5,5	97,7	0,7	86,6	1,1	56,6	2,8	60,4	1,5	71,1	0,1	123	1,2	82,2
Neburon	2,5	96,9	0,2	137	0,5	68,0	1,2	69,5	0,6	89,0	nd		-	
Phénylurées	27,4	116	14,3	452	15,7	255	20,9	106	17,8	184	10,3	367	15,8	250

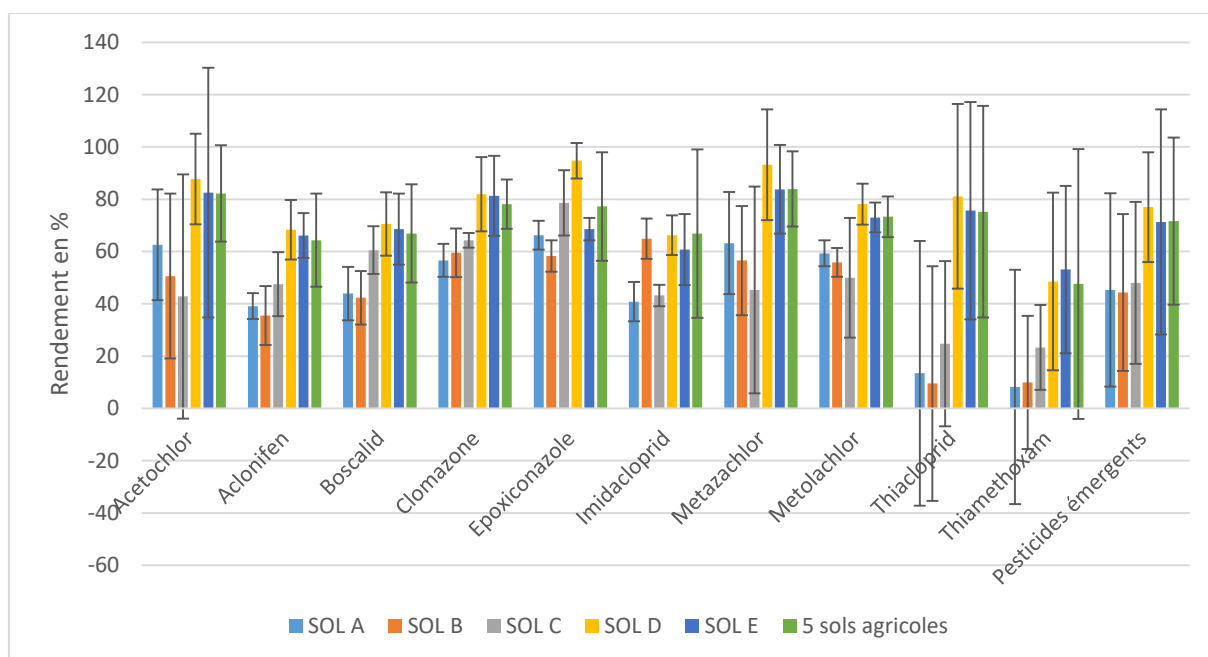
Annexe 10 : Graphe des résultats PLE pour les phénylurées (acétone, 150°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)



Annexe 11 : Résultats d'extraction PLE pour les PPP émergents (acétone, 150°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

Pesticides émergents Résultats en %	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		5 sols agricoles	
	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV
Acetochlor	39,5	33,0	62,6	21,2	50,6	31,5	42,8	46,7	63,1	17,3	44,5	47,8	52,7	18,4
Aclonifen	56,2	30,8	39,1	5,0	35,5	11,3	47,5	12,2	40,1	11,4	28,9	8,6	38,2	17,8
Boscalid	71,7	32,6	43,9	10,2	42,3	10,2	60,5	9,1	46,7	12,1	37,4	13,6	46,2	18,8
Clomazone	57,0	11,7	56,6	6,3	59,5	9,3	64,3	2,8	59,6	14,2	49,5	15,3	57,9	9,4
Epoxiconazole	77,6	22,2	66,2	5,5	58,3	6,0	78,6	12,5	77,1	6,8	46,0	4,3	65,3	20,8
Imidacloprid	72,9	15,3	40,8	7,5	64,9	7,7	43,2	4,1	43,9	7,6	25,4	13,6	43,7	32,2
Metazachlor	55,6	10,1	63,2	19,5	56,5	20,9	45,3	39,6	66,2	21,2	54,0	16,9	57,1	14,4
Metolachlor	59,0	9,8	59,3	5,0	55,8	5,5	49,9	22,9	59,2	7,8	51,7	5,7	55,2	7,8
Thiacloprid	62,4	58,8	13,4	50,6	9,5	44,9	24,7	31,6	18,8	35,3	10,9	41,6	15,4	40,5
Thiamethoxam	42,0	50,7	8,2	44,8	9,9	25,5	23,3	16,2	14,4	34,0	7,4	32,0	12,6	51,6
Pesticides émergents	59,4	29	45,3	37	44,3	30	48,0	31	48,9	21	35,6	43	44,4	32

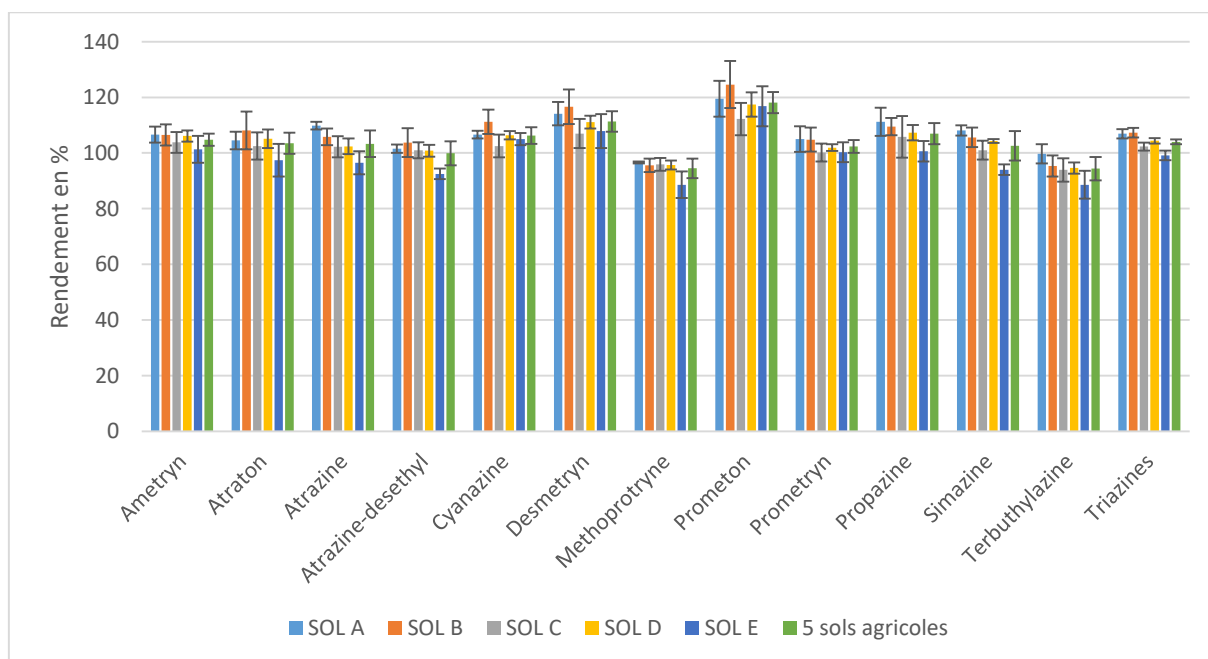
Annexe 12 : Graphe des résultats PLE pour les PPP émergents (acétone, 150°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)



Annexe 13 : Résultats d'extraction PLE pour les triazines (méthanol, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

Triazines Résultats en %	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		5 sols agricoles	
	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV
<b>Ametryn</b>	112,2	4,7	106,6	2,9	106,5	3,8	103,8	3,7	106,1	2,0	101,3	4,8	104,8	2,2
<b>Atraton</b>	86,8	7,2	104,5	3,2	108,1	6,8	102,5	4,9	105,1	3,3	97,4	5,9	103,5	3,8
<b>Atrazine</b>	82,1	8,1	109,8	1,4	105,8	3,0	102,2	3,8	102,4	2,8	96,5	4,1	103,3	4,8
<b>Atrazine-desethyl</b>	99,2	6,8	101,5	1,5	103,7	5,2	101,0	2,9	100,8	2,1	92,5	1,9	99,9	4,3
<b>Cyanazine</b>	-	-	106,6	1,4	111,2	4,4	102,5	4,1	106,4	1,5	105,0	2,2	106,3	3,0
<b>Desmetryn</b>	90,5	4,0	114,1	4,2	116,6	6,2	107,0	5,2	111,1	2,3	107,9	6,1	111,3	3,7
<b>Methoprotryne</b>	82,9	4,1	96,6	0,4	95,6	2,4	95,9	2,3	95,7	1,6	88,6	4,8	94,5	3,5
<b>Prometon</b>	95,5	2,2	119,5	6,4	124,6	8,5	112,2	5,8	117,4	4,4	116,8	7,2	118,1	3,8
<b>Prometryn</b>	95,5	2,2	105,0	4,6	104,8	4,3	100,2	3,2	101,9	1,2	100,3	3,6	102,4	2,3
<b>Propazine</b>	88,9	4,6	111,2	5,1	109,5	3,1	105,8	7,5	107,3	2,8	100,6	3,7	106,9	3,8
<b>Simazine</b>	98,8	3,9	108,1	1,8	105,6	3,5	101,0	3,4	104,3	0,7	94,0	1,9	102,6	5,3
<b>Terbutylazine</b>	86,3	17,0	99,7	3,4	95,3	3,8	93,9	4,2	94,6	2,0	88,6	5,0	94,4	4,2
<b>Triazines</b>	85,5	4,8	106,9	1,7	107,3	1,7	102,3	1,4	104,4	1,0	99,1	1,7	104,0	0,9

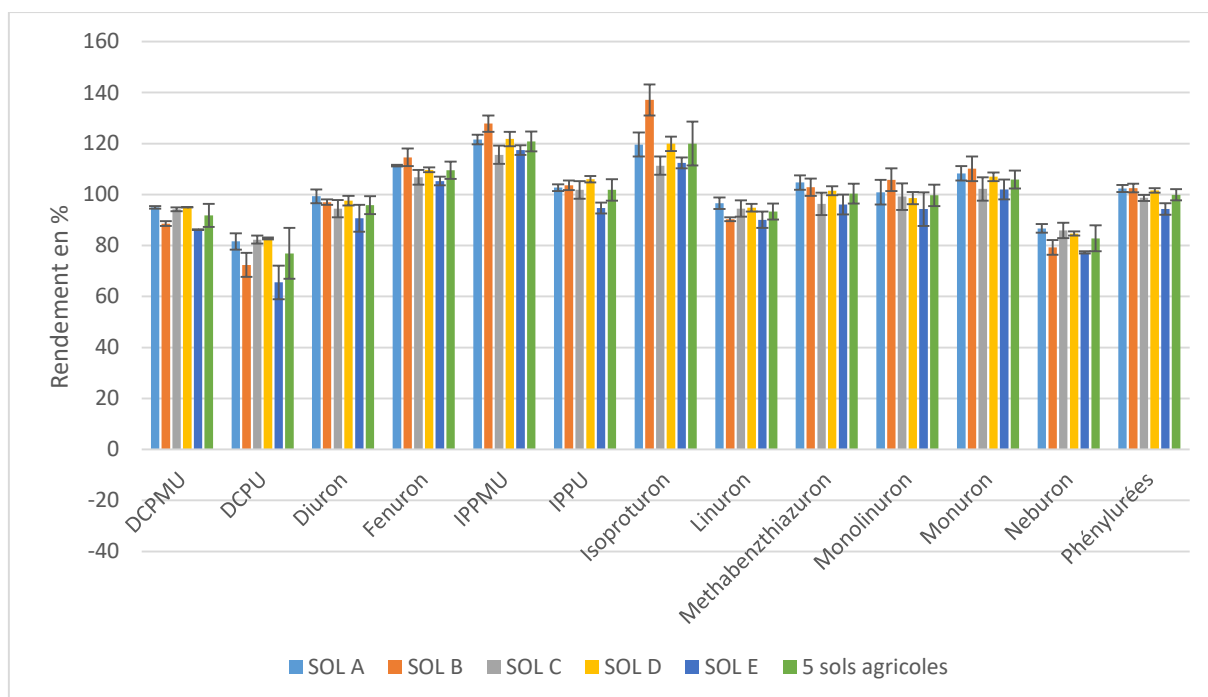
Annexe 14 : Graphe des résultats PLE pour les triazines (méthanol, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)



Annexe 15 : Résultats d'extraction PLE pour les phénylurées (méthanol, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

Phénylurées Résultats en %	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		5 sols agricoles	
	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV
<b>DCPMU</b>	94,6	3,8	95,0	0,5	88,6	0,9	94,2	0,8	95,0	0,1	86,2	0,1	91,8	4,5
<b>DCPU</b>	98,5	1,5	81,6	3,2	72,4	4,7	82,3	1,6	82,8	0,4	65,5	6,6	76,9	10,0
<b>Diuron</b>	91,0	7,1	99,3	2,7	97,0	1,1	94,5	3,4	97,6	1,9	90,7	5,3	95,8	3,5
<b>Fenuron</b>	90,3	10,7	111,3	0,3	114,6	3,4	106,8	2,9	109,7	0,9	105,3	1,7	109,5	3,4
<b>IPPMU</b>	113,1	1,7	121,6	1,9	127,8	3,2	115,6	3,6	121,8	2,8	117,4	1,9	120,8	3,9
<b>IPPU</b>	105,0	1,7	102,7	1,3	103,6	1,9	101,8	3,5	106,0	1,3	94,7	2,1	101,8	4,2
<b>Isoproturon</b>	130,4	7,1	119,6	4,7	137,1	6,1	111,3	3,6	119,9	2,8	112,4	2,1	120,0	8,6
<b>Linuron</b>	81,4	16,1	96,6	2,3	90,3	0,8	94,5	3,2	94,8	1,5	90,1	3,2	93,3	3,1
<b>Methabenzthiazuron</b>	98,3	4,1	104,7	2,8	102,9	3,4	96,3	4,4	101,5	1,8	96,1	3,9	100,3	3,9
<b>Monolinuron</b>	102,1	0,2	100,9	4,8	105,8	4,5	99,2	5,2	98,6	2,4	94,3	6,6	99,7	4,2
<b>Monuron</b>	91,1	6,3	108,3	2,8	110,1	4,8	102,2	4,6	107,0	1,7	102,0	3,9	105,9	3,5
<b>Neburon</b>	109,8	3,9	86,7	1,7	79,3	2,9	85,9	3,0	84,7	0,8	77,3	0,4	82,8	5,1
<b>Phénylurées</b>	100,5	4,5	102,4	1,4	102,5	1,7	98,7	1,2	101,6	0,9	94,3	2,3	99,9	2,2

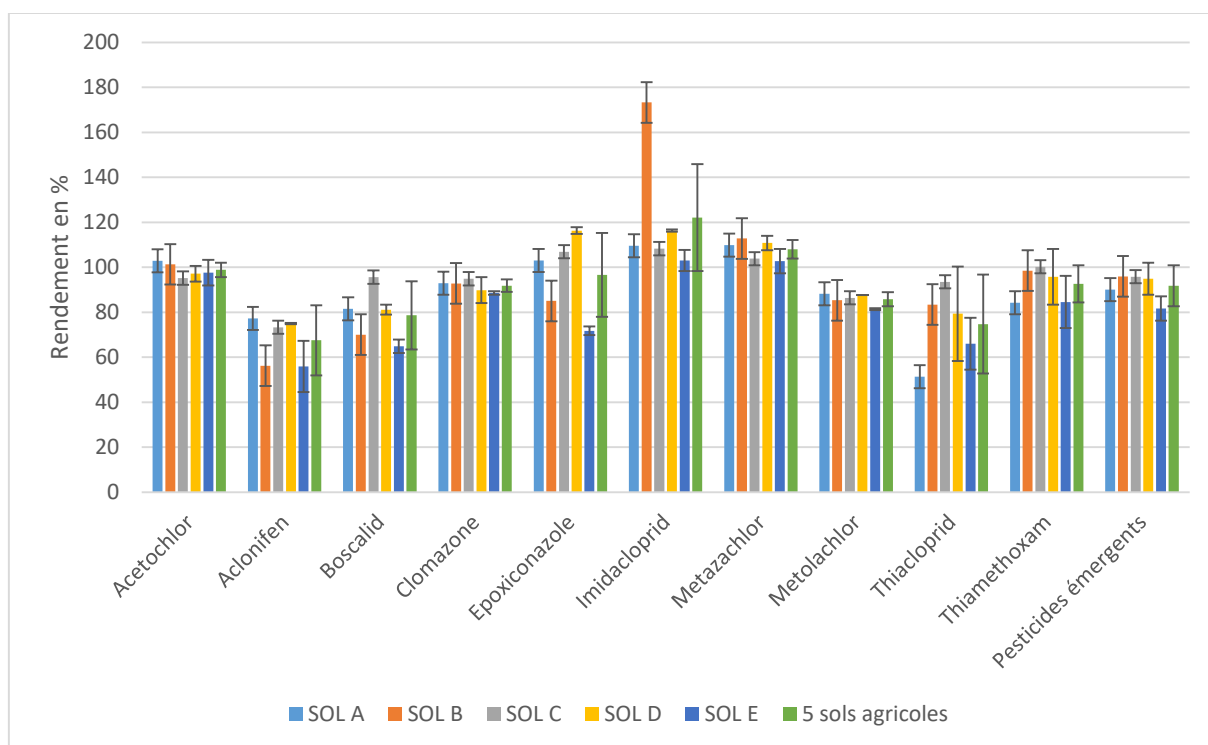
Annexe 16 : Graphe des résultats PLE pour les phénylurées (méthanol, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)



Annexe 17 : Résultats d'extraction PLE pour les PPP émergents (méthanol, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

Pesticides émergents Résultats en %	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		5 sols agricoles	
	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV
Acetochlor	76,3	21,1	102,8	2,4	101,3	3,3	95,2	6,8	97,1	3,5	97,6	5,7	98,8	3,2
Aclonifen	99,3	0,7	77,2	6,2	56,2	8,8	73,3	1,4	74,9	0,3	55,9	11,4	67,5	15,6
Boscalid	96,9	2,3	81,5	6,9	70,0	10,2	95,6	0,8	81,1	2,2	64,8	3,0	78,6	15,2
Clomazone	83,5	3,1	92,9	5,1	92,8	1,5	94,9	4,3	89,8	5,8	88,6	0,8	91,8	2,8
Epoxiconazole	84,4	19,7	103,0	2,9	85,0	4,0	106,9	4,6	116,3	1,5	71,7	1,9	96,6	18,6
Imidacloprid	117,6	12,0	109,6	1,9	173,3	4,3	108,3	2,1	116,3	0,5	103,0	4,7	122,1	23,8
Metazachlor	97,6	3,2	109,8	2,9	112,8	5,4	103,8	7,6	110,8	3,2	102,7	5,4	108,0	4,1
Metolachlor	69,5	25,3	88,2	2,8	85,3	0,9	86,4	2,4	87,6	0,0	81,4	0,4	85,8	3,1
Thiacloprid	114,4	0,7	51,3	2,1	83,4	5,7	93,5	4,8	79,3	21,0	66,0	11,5	74,7	22,0
Thiamethoxam	98,5	7,8	84,2	2,3	98,5	7,0	100,2	6,8	95,7	12,4	84,5	11,6	92,6	8,3
Pesticides émergents	93,8	10,0	90,1	2,0	95,9	3,1	95,8	2,5	94,9	7,1	81,6	5,4	91,7	9,1

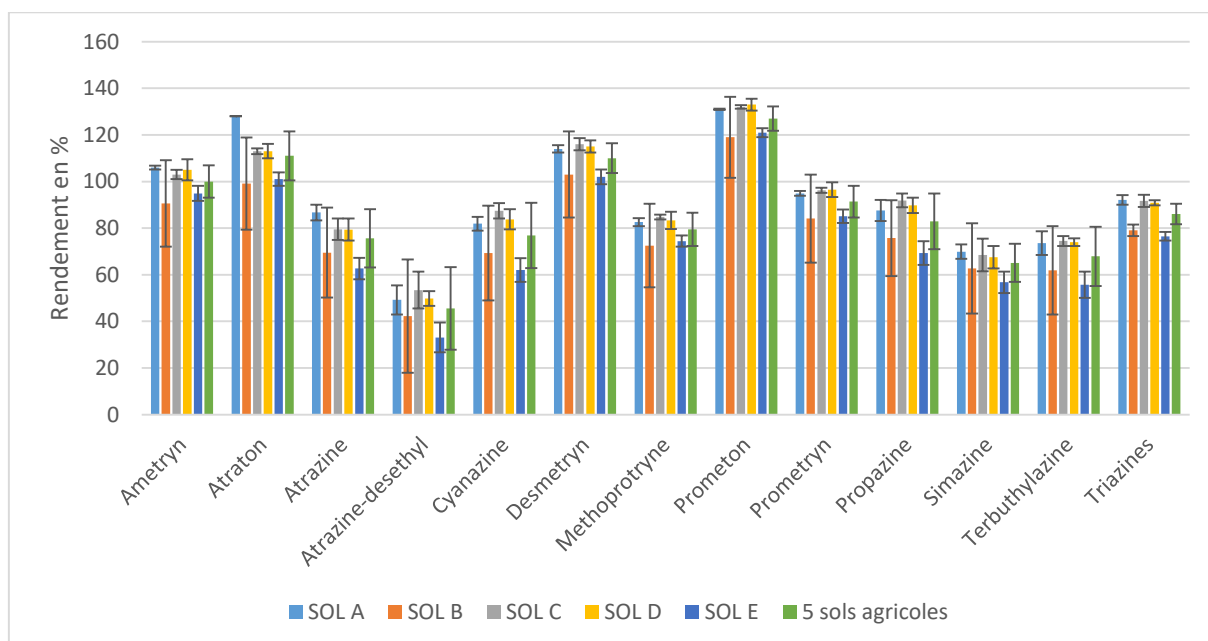
Annexe 18 : Graphe des résultats PLE pour les PPP émergents (méthanol, 60°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)



Annexe 19 : Résultats d'extraction PLE pour les triazines (méthanol, 150°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

Triazines Résultats en %	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		5 sols agricoles	
	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV
<b>Ametryn</b>	81,5	46,3	106	0,8	90,6	18,5	103	2,0	105	4,5	94,9	3,2	100	6,9
<b>Atraton</b>	68,3	48,8	128	0,1	99,1	19,8	113	1,2	113	3,1	101	2,9	111	10,5
<b>Atrazine</b>	58,1	51,2	86,7	3,4	69,5	19,3	79,5	4,6	79,4	4,7	62,7	4,6	75,6	12,5
<b>Atrazine-desethyl</b>	65,8	37,9	49,2	6,2	42,3	24,3	53,4	7,9	49,8	3,1	33,1	6,4	45,6	17,7
<b>Cyanazine</b>	-	-	81,9	3,0	69,3	20,3	87,4	3,3	83,8	4,3	62,0	5,1	76,9	14,0
<b>Desmetryn</b>	63,8	39,8	114	1,6	103	18,5	116	2,6	115	2,6	102	3,1	110	6,4
<b>Methoprotryne</b>	66,3	48,9	82,6	1,7	72,5	17,9	84,8	1,0	83,3	3,7	74,4	2,4	79,5	7,1
<b>Prometon</b>	74,7	45,4	131	0,3	119	17,4	132	0,8	133	2,5	121	1,9	127	5,2
<b>Prometryn</b>	74,7	45,4	94,9	1,0	84,1	18,9	96,2	1,1	96,5	3,2	85,1	2,9	91,4	6,8
<b>Propazine</b>	68,0	48,7	87,6	4,5	75,7	16,3	91,9	2,9	89,8	3,3	69,3	5,1	82,9	11,9
<b>Simazine</b>	83,0	20,1	69,9	3,1	62,7	19,4	68,5	7,0	67,5	4,8	56,8	4,6	65,1	8,2
<b>Terbutylazine</b>	65,1	40,6	73,6	5,1	61,9	18,9	74,5	2,1	74,0	1,6	55,7	5,6	67,9	12,7
<b>Triazines</b>	69,9	12,4	92,1	2,1	79,1	2,5	91,7	2,6	90,9	1,1	76,5	1,9	86,1	4,4

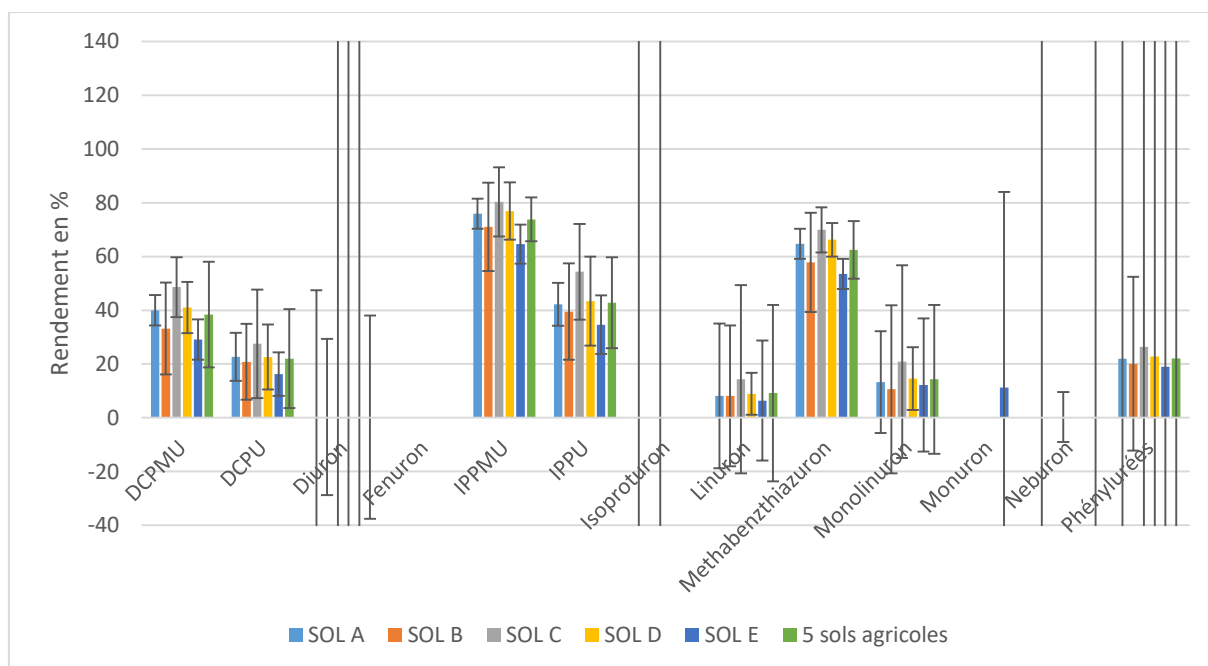
Annexe 20 : Graphe des résultats PLE pour les triazines (méthanol, 150°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)



Annexe 21 : Résultats d'extraction PLE pour les phénylurées (méthanol, 150°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

Phénylurées Résultats en %	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		5 sols agricoles	
	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV
DCPMU	46,3	33,8	40,0	5,6	33,2	17,1	48,6	11,1	41,0	9,5	29,1	7,5	38,4	19,6
DCPU	75,9	50,8	22,7	8,9	20,8	14,1	27,5	20,2	22,6	12,1	16,2	8,1	22,0	18,4
Diuron	71,5	41,6	0,3	47,1	0,3	29,1	0,3	141	0,1	141	0,1	141	0,2	37,8
Fenuron	23,1	101	nd		nd		nd		nd		nd		-	
IPPMU	63,0	43,7	75,9	5,6	71,0	16,4	80,3	12,8	76,9	10,7	64,6	7,3	73,8	8,2
IPPU	58,5	42,6	42,2	8,0	39,5	17,9	54,3	17,8	43,4	16,5	34,6	10,9	42,8	16,9
Isoproturon	-	-	0,2	141	nd		0,2	141	nd		nd		-	
Linuron	68,0	50,8	8,2	26,9	8,2	26,2	14,3	35,0	8,9	7,8	6,4	22,3	9,2	32,8
Methabenzthiazuron	74,9	43,4	64,7	5,6	57,8	18,5	69,9	8,4	66,2	6,2	53,5	5,6	62,4	10,7
Monolinuron	0,3	-	13,3	18,9	10,6	31,2	20,9	35,8	14,6	11,7	12,2	24,8	14,3	27,7
Monuron	0,1	41,9	nd		nd		nd		nd		11,2	72,8	-	
Neburon	79,1	44,8	0,1	141	nd		0,3	9,3	nd		nd		0,1	158
Phénylurées	51,0	37	22	245	20,1	32,3	26,4	199	22,8	203	19,0	240	22,1	335

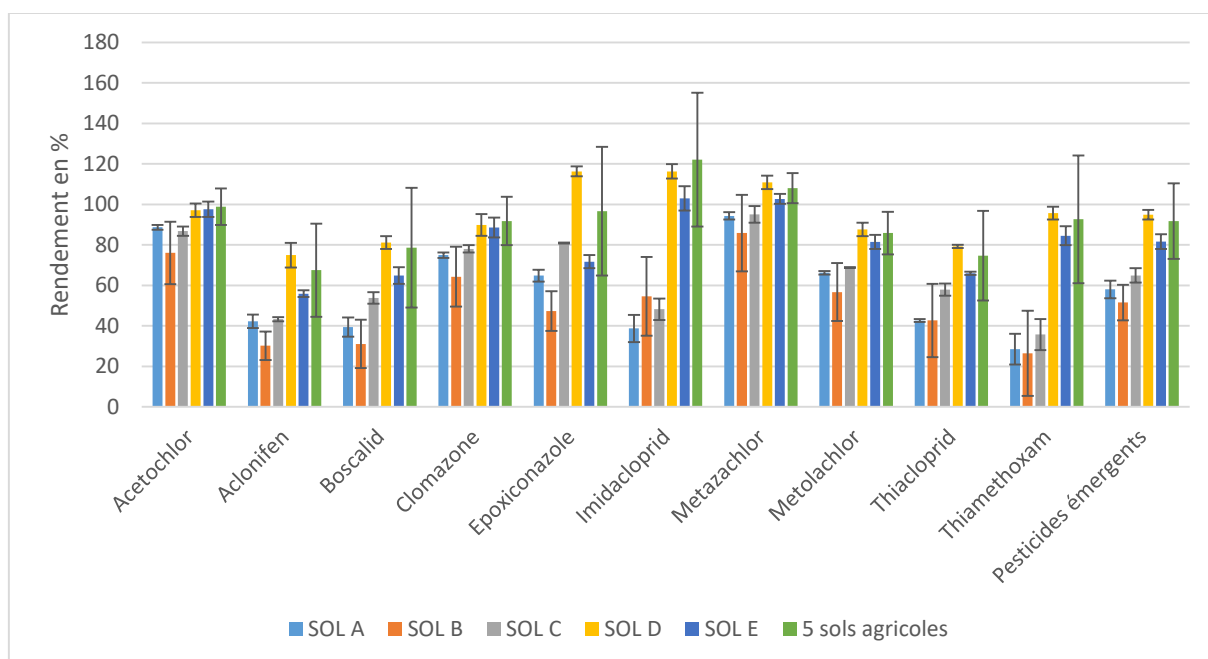
Annexe 22 : Graphe des résultats PLE pour les phénylurées (méthanol, 150°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)



Annexe 23 : Résultats d'extraction PLE pour les PPP émergents (méthanol, 150°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)

Pesticides émergents Résultats en %	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		5 sols agricoles	
	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV	Moy	CV
Acetochlor	56,0	34,0	88,7	1,2	76,0	15,4	86,8	2,3	88,9	3,3	73,3	3,8	82,7	9,0
Aclonifen	76,7	46,5	42,2	3,3	30,2	7,0	43,3	1,0	40,5	6,1	24,5	1,7	36,1	23,0
Boscalid	72,2	46,4	39,4	4,7	31,1	11,9	53,8	2,8	40,0	3,2	24,1	4,1	37,7	29,6
Clomazone	53,9	59,1	74,9	1,3	64,3	14,8	78,0	1,8	73,5	5,4	57,9	4,9	69,7	12,0
Epoxiconazole	49,3	27,7	64,8	2,9	47,3	9,8	80,9	0,3	75,4	2,5	34,9	3,2	60,7	31,8
Imidacloprid	103	24,7	38,7	6,7	54,6	19,5	48,2	5,3	46,4	3,6	19,2	6,0	41,4	33,0
Metazachlor	55,9	47,7	94,3	1,8	85,8	18,9	95,1	4,1	102	3,3	85,3	2,5	92,4	7,4
Metolachlor	39,4	52,5	66,2	0,9	56,7	14,3	68,8	0,2	67,0	3,3	54,3	3,5	62,6	10,5
Thiacloprid	106	16,3	42,6	0,7	42,7	18,1	57,9	3,0	49,6	0,8	31,1	0,8	44,8	22,1
Thiamethoxam	113	10,9	28,5	7,6	26,4	21,0	35,7	7,6	32,8	3,2	13,3	4,7	27,3	31,6
Pesticides émergents	72,5	22,4	58,0	4,3	51,5	8,7	64,9	3,6	61,6	2,4	41,8	3,7	55,5	18,7

Annexe 24 : Graphe des résultats PLE pour les PPP émergents (méthanol, 150°C, 100 et 150 Bars, 2 et 3 cycles)





Annexe 25 : caractéristiques des sols de la région Centre – Val de Loire

N° des sols	usages agricoles	département	argiles	limons	sables	pHeau	N total	CaCO3	COT	Humidité
		nom	g/kg	g/kg	g/kg		g/kg	g/kg	g/kg	%
1	Cultures	Eure-et-Loir	127	425	450	5,79	0,90	0,5	9,09	17,1
2	Cultures	Eure-et-Loir	294	574	133	8,03	1,53	52	15,1	18,1
3	Cultures	Eure-et-Loir	160	771	71	7,22	0,94	1,1	9,11	20,2
4	Cultures	Eure-et-Loir	177	729	96	6,93	1,07	2	10,0	18,6
5	Cultures	Loiret	327	563	112	7,71	1,41	3	12,6	18,7
6	Forêts	Loiret	264	125	612	7,06	3,62	1,3	41,9	26,6
7	Cultures	Loiret	165	671	165	7,07	1,08	2	10,6	17,8
8	Cultures	Loiret	89	119	792	6,76	0,57	1,3	6,08	10,5
9	Cultures	Loiret	172	407	423	7,30	0,95	3	8,94	16,0
10	Cultures	Loiret	55	134	813	6,10	0,50	0,5	4,88	10,6
11	Forêts	Loiret	218	180	603	7,80	1,86	28,0	23,6	17,0
12	Forêts	Loir-et-Cher	219	668	114	4,97	1,53	0,5	18,2	7,1
13	Forêts	Loir-et-Cher	100	224	677	4,18	1,17	0,5	28,4	14,2
14	Cultures	Loiret	142	215	644	6,18	1,36	0,5	13,9	17,4
15	Cultures	Indre-et-Loire	267	454	280	5,90	1,37	2,0	14,5	15,1
16	Forêts	Indre-et-Loire	111	457	433	4,23	0,86	0,5	20,8	12,9
17	Cultures	Loir-et-Cher	202	452	347	7,34	1,14	0,5	11,8	15,4
18	Forêts	Loir-et-Cher	52	117	832	4,45	0,64	0,5	12,9	5,9
19	Forêts	Cher	65	93	844	4,64	2,13	0,5	40,5	17,1
20	Vignes	Indre-et-Loire	69	89	844	6,92	0,66	1,3	7,40	6,6
21	Forêts	Indre-et-Loire	108	505	388	4,00	1,60	0,5	38,5	20,8
22	Forêts	Indre-et-Loire	229	470	302	4,70	2,38	0,5	41,6	6,5
23	Forêts	Cher	545	422	35	7,43	4,32	8,8	64,2	25,8
24	Forêts	Indre-et-Loire	124	591	286	4,22	1,16	0,5	26,5	17,8
25	Cultures	Indre-et-Loire	148	488	365	5,63	1,55	0,5	21,7	16,7
26	Cultures	Indre	151	746	104	6,26	1,12	1	11,9	17,8
27	Cultures	Cher	331	296	375	8,13	1,59	134	16,1	11,2
28	Forêts	Cher	135	240	626	5,11	0,84	0,5	12,7	9,2
29	Forêts	Cher	206	473	323	4,84	1,37	0,5	22,2	17,3
30	Forêts	Indre-et-Loire	92	544	365	3,68	1,16	0,5	40,9	17,2
31	Cultures	Indre	424	221	356	7,96	1,92	8,8	19,2	7,7
32	Pâtures	Cher	180	381	440	6,99	1,75	0,8	19,0	8,7
33	Forêts	Cher	815	95	91	5,52	2,88	0,5	35,8	30,4
34	Cultures	Indre	297	464	241	6,06	1,33	1	13,6	11,6
35	Pâtures	Indre	164	580	257	5,65	1,41	0,5	14,8	19,1
36	Forêts	Indre	528	195	278	7,70	2,50	13,9	33,7	17,9
37	Pâtures	Indre	459	431	110	6,73	5,16	0,5	59,5	12,7
38	Cultures	Cher	131	185	685	4,99	1,01	0,8	11,0	10,8
39	Pâtures	Indre	191	309	501	5,15	1,90	1	24,4	11,0
40	Forêts	Indre	192	289	520	4,78	1,67	0,5	24,5	7,5

Annexe 26 : système de rotations pour des sols de la région Centre – Val de Loire

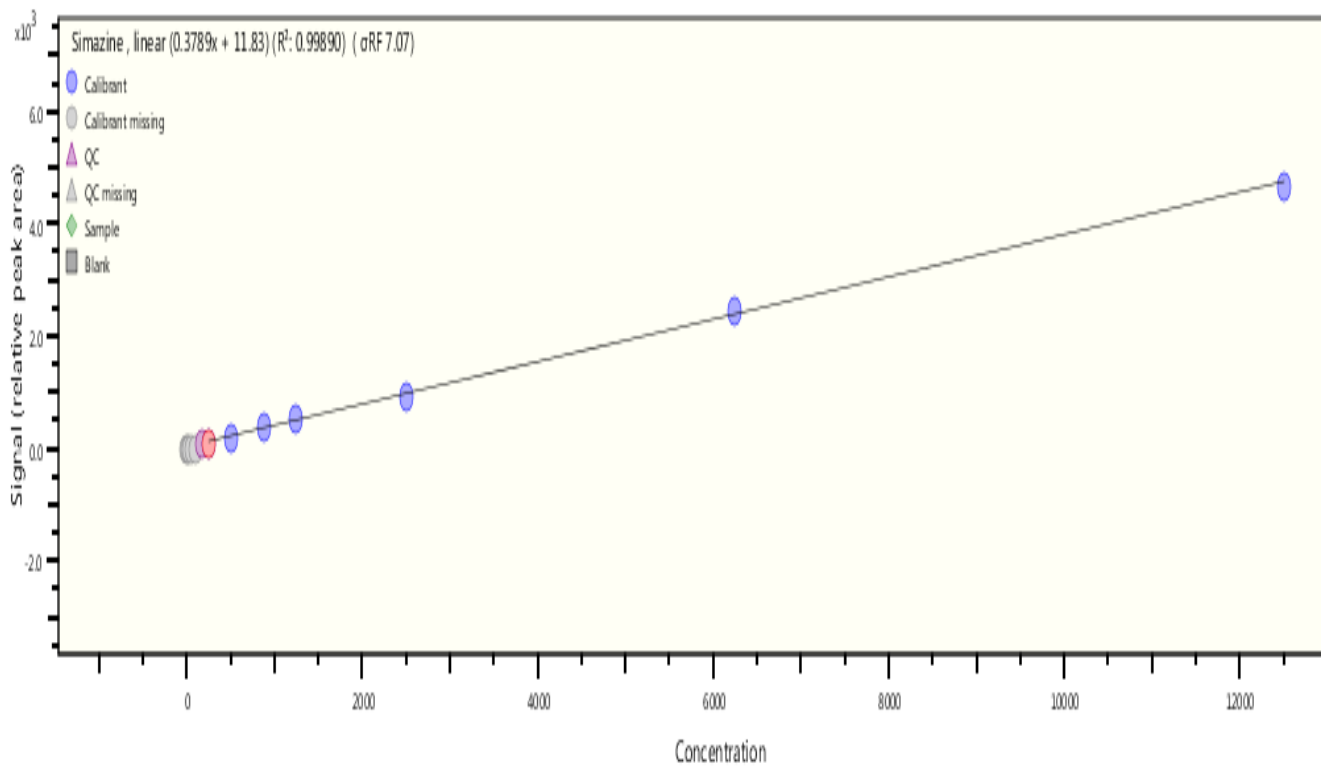
Sols		Système de rotations						
N°	Occupations	1	2	3	4	5	6	7
1	grandes cultures	Blé tendre hiver	Maïs fourrage et ensilage	Colza hiver	Orge et escourgeon hiver	Blé tendre hiver	Pois protéagineux y compris semences	Blé tendre hiver
2	grandes cultures	Blé tendre	jachère	jachère	jachère	jachère		
4	grandes cultures	Blé tendre hiver	Blé dur hiver	colza	Orge et escourgeon hiver	Blé tendre hiver	Blé tendre hiver	colza
31	grandes cultures	Blé tendre hiver	Colza hiver	Blé tendre hiver				
3	système de rotations sans prairie sans interculture	Maïs	Blé dur	Blé dur	Maïs	Blé tendre	Pois protéagineux y compris semences	Blé tendre
7	système de rotations sans prairie sans interculture	Blé	Colza					
8	système de rotations sans prairie sans interculture	Blé tendre	Maïs	Colza	Blé tendre	Blé tendre	Tournesol	
9	système de rotations sans prairie sans interculture	Blé dur	Tournesol	Blé dur	Maïs	Blé dur	Pois protéagineux y compris semences	
10	système de rotations sans prairie sans interculture	Blé tendre	Colza	Blé tendre	Colza	Blé tendre	Colza	
15	système de rotations sans prairie sans interculture	Blé tendre	Colza	Orge et escourgeon	Blé tendre	Blé tendre		
13	système de rotations sans prairie sans interculture	Colza	Blé tendre	Colza	Blé tendre	TOURNE SOL	Blé tendre	
25	système de rotations sans prairie sans interculture	Blé tendre hiver	Colza hiver	Blé tendre hiver	Colza hiver	Blé tendre hiver	Colza hiver	Blé tendre hiver
26	système de rotations sans prairie sans interculture	Blé	Colza	Blé	Colza	Blé		
27	système de rotations sans prairie sans interculture	Tournesol	Orge et escourgeon hiver	Blé tendre hiver	Blé tendre hiver	Tournesol	Orge et escourgeon hiver	Blé tendre hiver
34	système de rotations sans prairie sans interculture	Orge et escourgeon hiver	Blé tendre hiver	Colza hiver	Orge et escourgeon hiver			
5	grandes cultures et prairies courte durée	Maïs	Blé dur	Racines, bulbes et tubercules	Orge et escourgeon	Blé dur	Blé dur	Trèfle violet
14	grandes cultures et prairies courte durée	Ray-grass y compris Italie	Ray-grass y compris Italie	Maïs	Ray-grass y compris Italie	Ray-grass y compris Italie	Maïs	
38	grandes cultures et prairies courte durée	Maïs fourrage et ensilage	Blé tendre hiver	Maïs fourrage et ensilage	Blé tendre hiver	Maïs fourrage et ensilage	Blé tendre hiver	Maïs fourrage et ensilage

Sols		Système de rotations						
N°	Occupations	1	2	3	4	5	6	7
35	Surface toujours en herbe (STH)							
32	STH > 10 ans naturelle ou semée							
37	STH > 10 ans naturelle ou semée	Surface toujours en herbe						
39	STH > 10 ans naturelle ou semée							
24	forêts mixtes							
6	peupleraies							
17	fruits à pépins							

*Annexe 27 : Traitements phytosanitaires pour des sols de la région Centre – Val de Loire*

Sols	Traitements phytosanitaires pour les 7 rotations						
N°	Rotation 1	Rotation 2	Rotation 3	Rotation 4	Rotation 5	Rotation 6	Rotation 7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2		
4	1	1	1	1			
31	1	1	1				
3							
7	1						
8	1		1	1	1	1	
9	1	1	1	1	1	1	1
10	1	1	1	1	1	1	
15	1	1	1	1	1		
13	1	1	1	1	1		
25	1	1	1	1	1	1	1
26	1	1	1	1	1		
27	1	1	1	1	1	1	1
34	1	1	1				
5			1				
14	2	2	1	2	2	1	
38	2	1	1	2	1	1	
35	2						
32	2						
37	2						
39							
24	2						
6	2						
17	1	1	1	1			

Annexe 28 : Courbe d'étalonnage interne de la simazine – bas de gamme (en µg/L)



*Annexe 30 : Comparaison des rendements pour les triazines – Extraction PLE (80°C, 150 Bars, 2 cycles)*

Herbicides 5 sols agricoles	Hexane		Toluène		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		Acétate d'éthyle		CH <sub>3</sub> CN		Méthanol	
	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)
Amétryn	81	30	85	17	17	99	117	3	110	1	101	2
Atraton	68	38	71	27	2	128	109	4	102	2	103	1
Atrazine	75	29	86	8	77	29	108	4	102	4	99	4
Atrazine-deséthyl	51	43	81	11	65	30	97	3	93	4	102	3
Atrazine déisopropyl												
Cyanazine	57	43	92	7	87	22	121	5	113	3	105	1
Desmétryn	69	34	78	19	10	111	116	1	110	2	117	3
Méthoprotryne	75	33	80	17	13	102	107	3	100	2	90	3
Prométon	76	33	82	21	7	112	126	4	119	3	112	4
Prométryn	80	29	86	14	30	77	111	3	103	2	99	1
Propazine	81	29	94	9	90	21	118	2	111	1	112	3
Simazine	72	32	90	11	64	37	108	3	102	5	102	4
Terbutylazine	81	29	93	10	84	21	108	3	101	3	93	4

*Annexe 31 : Comparaison des rendements pour les phénylurées – Extraction PLE (80°C, 150 Bars, 2 cycles)*

Phénylurées 5 sols agricoles	Hexane		Toluène		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		Acétate d'éthyle		CH <sub>3</sub> CN		Méthanol	
	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)
IPPMU	38	57	85	11	34	31	123	3	118	3	116	3
IPPU	8	86	52	21	2	63	83	10	90	3	98	3
DCPMU	22	78	76	10	24	39	103	7	95	4	93	7
DCPU	4	87	41	29	-	-	69	15	70	11	77	13
Diuron	50	42	84	13	55	19	107	1	101	2	95	2
Fénuron	34	55	75	12	33	37	109	2	106	2	101	3
Isoproturon	62	38	92	13	58	26	127	8	120	7	126	7
Linuron	75	28	90	9	86	13	105	4	100	2	86	4
Méthabenzthiazuron	70	32	87	10	53	32	106	2	100	2	101	3
Monolinuron	73	31	93	9	91	15	114	2	108	2	92	1
Monuron	44	47	82	10	50	21	112	2	106	3	107	2
Néburon	64	30	80	12	63	20	99	6	92	5	82	7

*Annexe 32 : Comparaison des rendements pour les PPP émergents – Extraction PLE (80°C, 150 Bars, 2 cycles)*

PPP émergents 5 sols agricoles	Hexane		Toluène		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		Acétate d'éthyle		CH <sub>3</sub> CN		Méthanol	
	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)
Acétochlore	80	26	91	10	82	19	111	1	107	4	104	4
Aclonifen	72	22	68	17	78	29	77	12	73	10	74	18
Boscalide	65	36	79	17	62	26	90	17	87	16	72	19
Clomazone	77	28	90	10	87	15	109	1	102	1	94	3
Epoxiconazole	83	40	95	23	63	49	112	18	107	18	101	21
Imidaclopride	1	103	63	21	14	108	120	14	126	28	123	20
Métazachlore	75	32	91	9	60	31	117	2	110	3	115	3
Métolachlore	78	29	86	10	62	26	101	4	94	4	87	4
Thiaclopride	1	95	61	19	1	124	102	4	104	3	82	11
Thiaméthoxame	-	-	48	28	-	-	93	7	112	2	88	8

*Annexe 33 : Rendements pour les produits pharmaceutiques - Extraction PLE (méthanol, 150 Bars, 2 cycles)*

Produits pharmaceutiques 5 sols agricoles	60°C		80°C		100°C		120°C		150°C	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
Carbamazépine	97,9	5,8	95,8	2,0	97,0	4,3	94,2	6,4	72,1	13,3
Ciprofloxacine	nd		nd		nd		nd		nd	
Danofloxacine	nd		nd		nd		nd		nd	
Diclofénac	16,1	79,8	14,4	93,8	6,5	123	6,1	130	9,6	140
Dicyclanil	87,7	18,5	99,6	16,1	93,1	19,8	76,6	30,3	29,7	34,1
Enrofloxacine	nd		nd		nd		nd		nd	
Florfénicol	102	4,7	102	7,3	95,0	13,9	69,2	24,1	19,0	41,5
Fluoxétine	7,8	208	12,3	221	12,6	209	15,4	199	13,8	117
Gemfibrozil	48,1	56,3	47,9	58,9	49,8	62,7	54,5	60,0	33,6	92,9
Monensine	45,9	39,1	25,7	81,3	12,7	197	6,2	224	0,9	224
Norfloxacine	nd		nd		nd		nd		nd	
Ofloxacine	nd		nd		nd		nd		nd	
Orbifloxacine	nd		nd		nd		nd		nd	
Oxytétracycline	nd		nd		nd		nd		nd	
Phénacétine	111	7,2	113	5,7	123	5,4	147	7,9	100	27,7
Sulfabenzamide	10,1	115	13,7	138	7,2	167	2,0	224	nd	
Sulfadiazine	72,1	23,3	67,0	18,4	59,8	15,0	37,7	58,1	0,2	224
Sulfadiméthoxine	84,2	7,8	75,8	5,8	76,4	15,9	62,1	18,3	32,6	9,6
Sulfamérazine	78,1	11,2	67,7	3,1	60,9	17,2	44,9	24,4	17,3	58,9
Sulfaméthazine	90,4	9,7	77,2	6,1	73,9	16,1	56,8	20,7	23,7	58,4
Sulfaméthoxazole	79,2	9,5	70,5	8,7	64,6	14,6	36,6	58,5	nd	
Sulfanilamide	57,1	37,1	38,3	63,7	5,9	224	14,2	224	nd	
Sulfathiazole	14,5	214	14,6	224	nd		15,2	141	14,1	64,2
Tétracycline	nd		nd		nd		nd		nd	
Triméthoprime	35,0	103	42,9	80,0	41,3	92,2	35,1	97,3	18,4	59,5

*Annexe 34 : Rendements pour les hormones – Extraction PLE (méthanol, 150 Bars, 2 cycles)*

Hormones 5 sols agricoles	60°C		80°C		100°C		120°C		150°C	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
17 $\alpha$ -estradiol	nd		nd		nd		nd		nd	
17 $\alpha$ -éthinyloestradiol	73,4	29,9	93,7	22,9	105	74,6	65,4	88,4	9,4	224
17 $\beta$ -estradiol	394	37,9	319	103	314	27,3	420	63,5	747	40,6
Estriol	53,3	23,1	47,6	25,7	39,8	30,0	27,3	35,0	20,9	46,6
Estrone	66,3	12,8	66,8	15,4	59,9	22,5	52,3	13,0	33,9	34,6
Progestérone	57,5	11,8	61,2	11,9	57,5	14,8	50,0	19,6	30,3	21,6
Testostérone	69,7	11,7	73,4	12,9	69,6	19,5	58,0	20,8	34,6	25,4

*Annexe 35 : Rendements pour les étalons internes – Extraction PLE (méthanol, 150 Bars, 2 cycles)*

Etalons internes 5 sols agricoles	60°C		80°C		100°C		120°C		150°C	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
17 $\alpha$ -estradiol–d2	nd		nd		nd		nd		nd	
17 $\alpha$ -éthynylestradiol–d4	nd		nd		nd		nd		nd	
Carbamazépine–d10	106	4,0	116	2,1	115	3,7	112	7,1	72,2	32,9
Imidaclopride–d4	120	3,7	121	3,9	118	3,3	108	10,0	83,9	4,9
Isoproturon–d6	141	2,6	139	1,2	131	3,0	90,8	5,2	nd	
Simazine-d10	113	4,2	122	1,4	122	3,0	118	8,3	103	16,4
Sulfaméthoxazole–d4	99,8	17,3	111	4,9	101	4,7	71,9	56,3	11,1	224
Testostérone–d3	109	4,4	114	5,1	110	6,3	103	7,1	83,6	6,5
Thiaclopride–d4	106	12,3	128	8,2	126	6,6	125	7,4	86,1	8,4
Thiaméthoxame–d3	138	3,5	133	4,4	128	6,3	119	8,2	104	3,7
Triméthoprim–d9	91,9	23,7	93,1	29,9	90,1	27,0	89,9	23,8	76,0	11,3

*Annexe 36 : Comparaison des rendements pour les produits pharmaceutiques – Extraction PLE (80°C, 150 Bars, 2 cycles)*

Produits pharmaceutiques 5 sols agricoles	Hexane		Toluène		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		Ac. d'éthyle		CH <sub>3</sub> CN		Méthanol	
	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)	Rdt [%]	CV (%)
Carbamazépine	21	74	69	14	7	57	103	4	98	2	96	2
Ciprofloxacine	-		-		-		-		-		-	
Danofloxacine	-		-		-		-		-		-	
Diclofénac	16	17	54	11	-		79	7	49	25	14	94
Dicyclanil	2	101	31	64	-		77	17	62	38	100	16
Enrofloxacine	-		-		-		-		-		-	
Florfénicol	-		42	29	1	92	106	2	99	1	102	7
Fluoxétine	1	106	15	183	-		140	85	153	78	12	221
Gemfibrozil	65	30	77	11	-		104	6	79	9	48	59
Monensine	44	52	42	33	-		54	21	37	39	26	81
Norfloxacine	-		-		-		-		-		-	
Ofloxacine	-		-		2	137	-		-		-	
Orbifloxacine	-		-		-		-		-		-	
Oxytétracycline	-		-		-		-		-		-	
Phénacétine	38	58	84	12	61	19	111	5	107	9	113	6
Sulfabenzamide	-		16	46	-		48	11	46	8	14	138
Sulfadiazine	-		21	30	-		60	20	55	18	67	18
Sulfadiméthoxine	1	96	37	18	2	63	63	5	61	4	76	6
Sulfamérazine	-		28	31	-		58	4	50	6	68	3
Sulfaméthazine	1	100	33	28	1	142	58	6	52	6	77	6
Sulfaméthoxazole	-		32	22	1	154	63	3	60	7	71	9
Sulfanilamide	-		3	224	-		39	19	36	11	38	64
Sulfathiazole	-		-		-		3	224	-		15	224
Tétracycline	-		-		-		-		-		-	
Triméthoprim	-		4	143	-		25	61	32	64	43	80

*Annexe 37 : Comparaison des rendements pour les hormones – Extraction PLE (80°C, 150 Bars, 2 cycles)*

Hormones 5 sols agricoles	Hexane		Toluène		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		Ac. d'éthyle		CH <sub>3</sub> CN		Méthanol	
	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)
17 $\alpha$ -estradiol	-		-		-		-		-		-	
17 $\alpha$ -éthynylestradiol	36	37	68	16	53	27	75	24	77	15	94	23
17 $\beta$ -estradiol	-		-		55	107	-		-		319	103
Estriol	-		30	37	-		63	29	55	21	48	26
Estrone	43	36	65	15	47	29	76	11	71	13	67	15
Progestérone	68	34	73	13	16	45	87	8	83	6	61	12
Testostérone	50	46	73	14	11	61	86	8	84	6	73	13

*Annexe 38 : Comparaison des rendements pour les EI – Extraction PLE (80°C, 150 Bars, 2 cycles)*

Etamons internes 5 sols agricoles	Hexane		Toluène		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		Ac. d'éthyle		CH <sub>3</sub> CN		Méthanol	
	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)	Rdt (%)	CV (%)
17 $\alpha$ -estradiol-d2	-		-		-		-		-		-	
17 $\alpha$ -éthynylestradiol-d4	-		-		-		-		-		-	
Carbamazépine-d10	-		12	98	1	173	26	54	80	13	116	2
Imidaclopride-d4	-		3	224	-		16	17	95	3	121	4
Isoproturon-d6	19	55	29	65	26	48	90	4	94	3	139	1
Simazine-d10	46	50	45	67	43	45	96	3	94	4	122	1
Sulfaméthoxazole-d4	-		1	224	-		23	45	31	22	111	5
Tébuconazole-d6	35	48	43	61	32	50	95	7	83	14	-	
Testostérone-d3	15	75	25	73	7	142	77	8	81	7	114	5
Thiaclopride-d4	-		2	200	-		2	82	89	4	128	8
Thiaméthoxame-d3	-		-		-		-		77	12	133	4
Triméthoprim-d9	1	63	2	16	6	12	4	34	5	31	93	30

*Annexe 39 : Rendements pour les triazines – Etude de fidélité intermédiaire – 40  $\mu$ g/kg*

Triazines	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		6 matrices		5 sols agricoles	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
Amétryne	102	4,4	124	8,0	121	8,3	117	26,1	115	7,8	118	8,9	116	6,6	119	2,9
Atraton	99,0	6,5	113	9,2	109	12,0	115	29,2	114	9,0	80,6	11,8	105	12,8	107	13,8
Atrazine	99,6	6,8	119	9,8	120	9,5	117	27,7	112	9,6	122	9,7	115	7,2	118	3,3
Atrazine-deséthyl	95,4	5,6	111	8,6	109	8,7	109	23,5	106	7,8	109	6,5	107	5,5	109	1,9
Atrazine-déisopropyl	90,4	5,5	101	9,1	101	9,7	101	23,2	96,1	6,8	96,8	6,9	97,7	4,3	99,1	2,5
Cyanazine	82,2	6,1	109	8,5	110	7,7	101	31,8	99,2	7,6	116	7,7	103	11,5	107	6,4
Desmétryne	91,2	5,4	120	8,7	115	9,4	110	30,9	110	9,3	98,9	9,3	107	9,8	111	7,0
Méthoprotryne	99,6	6,8	121	8,6	119	9,6	117	27,7	112	9,6	122	9,7	115	7,2	118	3,3
Prométon	96,0	7,5	129	10,1	128	10,7	116	32,4	118	9,2	130	11,4	120	10,7	124	5,1
Prométryne	106	5,1	129	9,2	126	8,4	121	26,7	118	8,8	131	9,9	122	7,6	125	4,4
Propazine	97,0	6,1	125	8,4	123	9,2	117	27,9	115	7,8	129	8,6	118	9,5	122	4,6
Simazine	99,0	6,5	115	9,8	106	9,5	115	29,2	114	9,0	80,6	11,8	105	12,8	107	13,8
Terbutylazine	93,8	6,1	111	8,7	110	8,1	109	28,2	104	8,5	112	8,5	107	6,5	109	2,9



*Annexe 40 : Rendements pour les triazines – Etude de fidélité intermédiaire – 10 µg/kg*

Triazines	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		6 matrices		5 sols agricoles	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
Amétryne	107	4,9	125	6,4	124	7,1	114	9,2	124	3,6	122	7,7	119	6,0	122	3,5
Atraton	104	4,8	106	10,9	97,9	12,9	109	9,2	122	3,0	64,3	36,0	100	19,3	99,8	21,6
Atrazine	114	5,5	126	5,4	132	7,1	120	9,7	130	3,0	144	5,1	128	8,1	131	6,8
Atrazine-deséthyl	119	5,6	126	7,4	126	8,5	123	8,5	131	4,4	137	6,7	127	4,8	128	4,2
Atrazine-déisopropyl	109	5,6	112	6,7	118	7,1	109	7,3	116	4,1	121	6,0	114	4,4	115	4,2
Cyanazine	92,4	4,4	118	6,4	122	7,4	101	9,4	115	4,2	137	5,2	114	13,7	119	10,8
Desmétryne	95,6	4,6	122	9,4	118	9,1	105	10,9	121	4,7	94,5	21,9	109	11,5	112	10,6
Méthoprotryne	106	3,9	120	6,4	121	6,9	113	9,3	120	3,1	119	7,1	116	5,0	118	2,7
Prométon	102	4,8	128	7,0	132	7,2	111	10,1	126	3,2	132	7,9	122	10,5	126	7,1
Prométryne	108	5,2	125	6,6	126	7,0	116	8,7	123	4,1	137	4,5	123	8,0	126	6,0
Propazine	107	5,7	130	7,8	131	7,6	116	9,2	127	3,6	146	5,8	126	10,9	130	8,4
Simazine	112	4,5	126	5,8	90,4	7,0	119	9,1	130	4,2	142	4,5	120	14,7	121	15,9
Terbutylazine	108	4,4	122	6,6	125	6,8	116	8,9	122	2,8	134	4,5	121	7,0	123	5,3

*Annexe 41 : Rendements pour les triazines – Etude de fidélité intermédiaire – 1 µg/kg*

Triazines	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		6 matrices		5 sols agricoles	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
Amétryne	42,4	7,9	47,9	7,2	53,3	2,2	45,6	6,0	50,0	1,5	39,6	7,5	46,5	10,8	47,3	10,9
Atraton	42,5	6,8	46,3	9,5	45,2	4,6	48,7	6,4	52,0	1,6	25,6	15,4	43,4	21,4	43,6	23,8
Atrazine	47,6	7,3	6,3	7,9	31,6	6,8	44,0	6,3	58,4	5,0	49,8	1,2	39,6	46,8	38,0	53,3
Atrazine-deséthyl	50,3	1,4	45,9	5,6	58,9	19,2	50,7	7,0	59,5	8,0	56,6	14,0	53,7	10,2	54,3	10,8
Atrazine-déisopropyl	47,4	3,9	43,4	7,4	55,7	4,2	48,5	7,1	50,5	2,5	53,2	6,8	49,8	8,8	50,2	9,3
Cyanazine	43,8	3,5	58,2	6,9	55,5	2,8	48,2	4,2	54,9	9,3	53,0	5,0	52,3	10,1	54,0	6,9
Desmétryne	40,9	2,3	54,9	3,1	46,2	6,8	45,8	9,5	54,2	8,1	35,8	15,5	46,3	16,0	47,4	16,4
Méthoprotryne	42,8	4,2	48,1	2,2	51,5	4,7	46,9	5,3	45,2	4,6	42,3	10,2	46,1	7,5	46,8	7,3
Prométon	46,3	5,7	61,0	5,6	64,3	4,1	50,7	6,2	61,3	6,2	57,0	6,0	56,8	12,3	58,9	8,9
Prométryne	42,2	2,3	47,9	5,8	53,2	3,6	47,3	6,2	49,6	6,1	52,3	0,8	49,4	8,5	50,8	5,0
Propazine	43,5	3,1	66,9	13,1	67,1	12,8	51,8	9,7	60,4	4,3	78,5	6,3	61,3	20,2	64,9	15,1
Simazine	46,3	4,9	29,1	7,8	61,3	2,8	52,1	4,5	57,2	6,4	56,2	1,2	50,4	23,0	51,2	24,9
Terbutylazine	44,1	5,0	43,3	4,7	51,9	2,1	47,0	7,0	47,4	7,8	51,7	2,9	47,6	7,6	48,3	7,5

*Annexe 42 : Rendements pour les phénylurées - Etude de fidélité intermédiaire – 40 µg/kg*

Phénylurées	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		6 matrices		5 sols agricoles	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
DCPMU	85,8	5,0	95,1	8,3	88,4	7,6	94,6	28,7	92,9	7,8	96,3	7,9	92,2	4,5	93,5	3,3
DCPU	85,3	6,6	44,5	29,9	38,6	24,1	36,1	37,9	43,3	25,4	39,5	16,3	47,9	38,8	40,4	8,5
Diuron	92,9	6,0	109	9,0	74,0	8,4	104	28,7	102	8,6	110	9,7	98,5	13,6	99,6	14,7
Fénuron	90,5	5,4	114	9,3	116	8,3	110	32,7	107	9,4	116	8,0	109	8,8	112	3,5
IPPMU	104	5,5	121	9,7	121	9,2	115	26,2	116	8,7	131	10,4	118	7,6	121	5,3
IPPU	91,5	5,8	53,1	29,1	62,8	20,5	66,4	38,7	59,5	22,8	59,0	15,9	65,4	20,7	60,2	8,3
Isoproturon	96,5	6,2	125	8,3	134	7,4	119	28,9	117	8,9	133	8,7	121	11,4	126	6,2
Linuron	90,0	7,1	104	9,8	102	8,0	104	28,4	98,6	8,5	106	9,3	101	5,7	103	2,7
Méthabenzthiazuron	96,9	6,6	116	9,0	114	8,8	108	25,1	108	9,0	120	8,6	111	7,5	113	4,8
Monolinuron	91,8	6,8	118	9,4	118	8,5	112	28,3	110	8,7	124	9,3	112	10,0	117	4,9
Monuron	91,8	6,5	114	9,5	114	8,6	109	32,5	106	9,9	118	9,9	109	8,6	112	4,2
Néburon	91,5	6,7	95,9	8,4	92,3	7,1	99,8	28,4	90,2	8,2	95,3	8,4	94,2	3,7	94,7	3,8

*Annexe 43 : Rendements pour les phénylurées – Etude de fidélité intermédiaire – 10 µg/kg*

Phénylurées	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		6 matrices		5 sols agricoles	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
DCPMU	110	3,1	102	9,7	96,9	7,8	104	8,9	111	5,1	117	6,8	107	6,7	106	7,4
DCPU	101	8,8	39,0	41,7	32,2	55,7	32,6	49,8	35,1	60,5	34,6	43,6	45,7	59,3	34,7	7,8
Diuron	107	5,2	118	6,7	120	6,9	111	8,8	119	3,9	134	5,9	118	7,8	120	6,9
Fénuron	97,9	6,0	118	9,2	127	7,9	106	11,8	121	4,6	137	6,6	118	11,9	122	9,2
IPPMU	122	4,4	131	10,3	136	7,9	129	9,2	142	5,4	161	7,5	137	10,1	140	9,4
IPPU	110	7,4	44,6	47,8	49,0	44,4	60,4	34,5	48,7	60,0	54,3	47,9	61,2	40,3	51,4	11,9
Isoproturon	109	4,2	128	7,3	112	7,1	115	9,2	129	3,0	153	5,6	124	13,2	127	12,7
Linuron	107	5,1	118	6,0	119	7,8	113	8,4	120	4,3	131	5,4	118	6,9	120	5,7
Méthabenzthiazuron	113	5,1	133	7,8	132	7,3	116	10,5	130	3,6	146	5,8	128	9,4	131	8,2
Monolinuron	108	6,3	130	7,2	124	8,3	117	8,9	131	3,8	147	4,9	126	10,7	130	8,7
Monuron	103	4,4	124	8,8	128	7,7	111	10,3	124	4,0	139	5,3	121	10,6	125	8,1
Néburon	106	4,3	106	6,5	105	7,3	106	7,7	107	4,2	114	5,0	107	2,9	108	3,2

*Annexe 44 : Rendements pour les phénylurées – Etude de fidélité intermédiaire – 1 µg/kg*

Phénylurées	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		6 matrices		5 sols agricoles	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
DCPMU	43,0	3,1	42,3	6,7	40,6	2,8	34,6	7,3	46,6	9,6	43,2	9,6	41,7	9,6	41,5	10,6
DCPU	46,4	5,9	65,8	72,2	nd	nd	29,1	14,0	23,7	13,7	nd	nd	50,3	51,8	51,3	58,5
Diuron	42,5	4,7	43,1	8,5	46,9	3,9	39,7	3,0	44,6	7,3	49,0	2,4	44,3	7,5	44,6	8,0
Fénuron	41,3	3,2	49,1	2,2	54,1	3,8	45,5	7,5	52,2	3,2	42,4	8,7	47,4	11,1	48,6	9,9
IPPMU	51,8	2,7	34,1	6,9	nd	nd	45,8	3,8	48,1	3,9	61,3	8,3	38,7	64,5	36,1	74,8
IPPU	49,4	3,0	40,9	48,1	26,1	41,0	29,9	11,9	32,8	12,0	nd	nd	32,6	35,3	29,2	30,6
Isoproturon	46,8	3,8	nd	nd	nd	nd	25,0	5,2	32,8	4,3	58,4	2,3	40,8	36,4	38,7	45,1
Linuron	44,4	4,8	30,9	6,4	49,4	4,0	42,0	4,8	49,6	3,5	51,0	2,0	44,5	16,9	44,6	18,8
Méthabenzthiazuron	49,1	2,6	56,1	3,0	61,0	3,9	50,9	9,7	55,2	4,2	58,6	4,0	55,2	8,2	56,4	6,8
Monolinuron	43,7	7,2	45,6	4,1	nd	nd	37,3	7,5	42,8	8,0	44,3	11,7	42,7	7,5	42,5	8,6
Monuron	42,2	2,8	54,4	5,2	54,2	1,7	47,3	6,7	56,2	3,6	55,6	3,2	51,6	10,9	53,5	6,7
Néburon	41,8	4,2	45,3	7,4	39,8	7,4	30,5	6,2	40,6	8,4	40,7	4,7	39,8	12,4	39,4	13,7

*Annexe 45 : Rendements des PPP émergents – Etude de fidélité intermédiaire – 40 µg/kg*

PPP émergents	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		6 matrices		5 sols agricoles	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
Acétochlore	81,3	7,8	112	8,0	112	6,7	101	27,6	102	8,1	115	7,3	104	12,0	108	6,1
Aclonifen	108	4,3	98,1	10,8	90,5	10,6	112	28,4	97,6	8,6	90,0	7,8	99,4	9,0	97,6	9,0
Boscalide	99,3	5,2	99,1	8,6	90,5	8,1	105	18,2	94,6	7,6	91,2	6,3	96,6	5,8	96,1	6,3
Clomazone	83,3	9,9	96,1	12,3	105	10,4	97,5	35,0	93,8	10,9	106	9,9	96,9	8,5	99,6	5,5
Epoxiconazole	96,0	4,8	101	7,4	83,1	14,8	95,0	7,5	96,2	6,6	96,7	5,3	94,6	6,3	94,4	7,0
Imidaclopride	91,9	8,3	110	10,4	131	9,7	106	34,1	104	9,4	113	10,2	109	11,9	113	9,7
Métazachlore	96,9	5,5	124	8,6	122	8,9	109	24,3	113	7,5	127	8,9	115	9,8	119	6,3
Métolachlore	90,5	6,2	101	9,1	102	7,5	102	29,9	95,6	8,7	102	8,7	98,8	4,8	101	2,7
Thiaclopride	96,2	6,1	112	8,6	113	9,2	110	28,4	106	9,1	112	8,0	108	5,9	111	2,5
Thiaméthoxame	102	5,8	100	8,1	110	10,7	113	29,2	105	8,0	112	8,8	107	4,8	108	4,7

*Annexe 46 : Rendements des PPP émergents – Etude de fidélité intermédiaire – 10 µg/kg*

PPP émergents	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		6 matrices		5 sols agricoles	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
Acétochlore	99,1	6,9	122	7,8	124	7,0	107	10,3	119	3,5	136	5,6	118	11,0	121	8,4
Aclonifen	127	10,9	92,1	9,7	93,1	5,1	118	10,2	114	6,7	103	11,0	108	13,2	104	11,4
Boscalide	117	4,1	116	5,5	104	8,0	114	8,1	117	3,6	116	6,0	114	4,3	113	4,7
Clomazone	97,0	8,4	107	9,7	114	6,4	104	10,6	109	5,2	126	4,8	109	8,8	112	7,5
Epoxiconazole	118	4,5	122	4,4	117	3,4	111	5,0	122	4,4	126	4,7	119	4,4	119	4,9
Imidaclopride	99,7	3,8	103	5,0	163	4,3	96,4	8,7	109	2,8	127	6,4	116	21,8	120	22,5
Métazachlore	110	6,1	135	6,2	141	6,3	117	8,1	131	3,8	153	4,9	131	11,9	135	9,8
Métolachlore	101	4,8	107	6,7	108	6,3	104	8,5	107	3,3	115	5,1	107	4,5	108	4,0
Thiaclopride	112	3,7	126	7,7	130	6,7	118	10,3	127	3,2	136	4,8	125	6,9	127	5,2
Thiaméthoxame	119	5,4	98,5	15,6	110	12,3	121	8,7	119	7,5	126	8,2	116	8,5	115	9,4

*Annexe 47 : Rendements pour les PPP émergents – Etude de fidélité intermédiaire – 1 µg/kg*

PPP émergents	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		6 matrices		5 sols agricoles	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
Acétochlore	43,9	7,1	54,0	7,7	63,3	4,3	48,3	6,2	53,2	8,0	59,3	5,7	53,7	13,2	55,6	10,4
Aclonifen	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-
Boscalide	43,6	6,3	44,2	11,6	43,5	5,0	56,5	5,6	42,4	9,1	45,8	5,4	46,0	11,4	46,5	12,3
Clomazone	41,1	10,4	36,2	5,0	47,4	4,6	42,4	5,6	44,4	7,9	49,9	5,4	43,6	11,1	44,0	11,9
Epoxiconazole	49,6	3,7	17,1	6,5	20,6	2,3	22,5	4,6	66,9	4,0	45,3	4,9	37,0	54,1	34,5	61,7
Imidaclopride	49,3	5,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	37,3	13,5	43,3	19,6	-	-
Métazachlore	48,0	4,5	64,1	12,2	49,1	27,8	49,0	5,3	51,9	4,2	57,0	10,0	53,2	11,8	54,2	11,8
Métolachlore	41,4	4,4	43,9	4,6	47,6	2,3	43,7	5,5	44,4	2,6	46,5	1,7	44,6	4,9	45,2	3,8
Thiaclopride	44,2	3,0	44,9	3,3	54,0	5,2	47,0	5,1	50,3	3,1	50,2	3,2	48,4	7,7	49,3	7,0
Thiaméthoxame	47,1	3,2	44,9	8,4	48,6	6,6	49,0	8,0	52,3	7,7	45,0	9,6	47,8	5,9	47,9	6,5

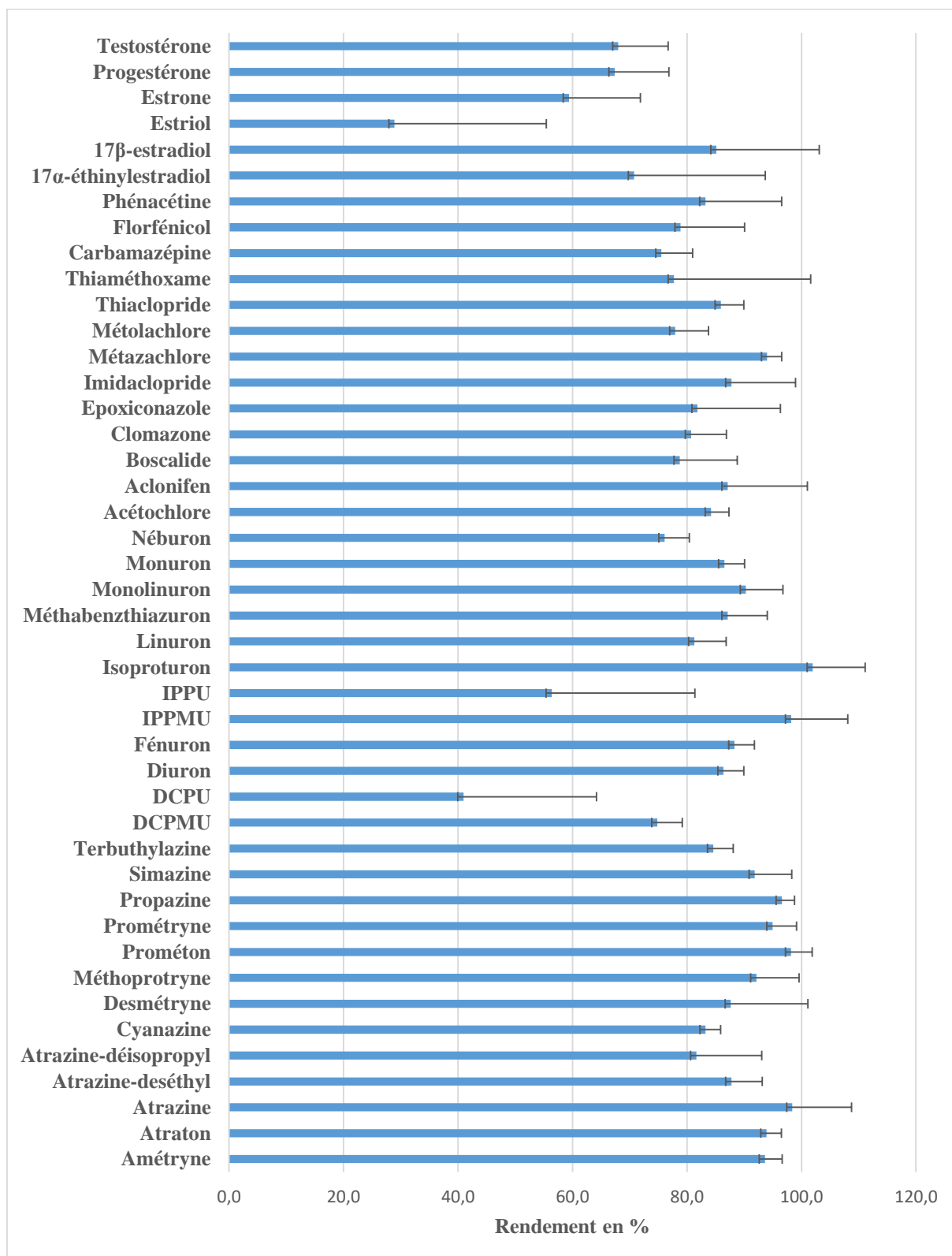
*Annexe 48 : Rendements pour les produits pharmaceutiques – Etude de fidélité intermédiaire – 40 µg/kg*

Produits pharmaceutiques	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		6 matrices		5 sols agricoles	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
Carbamazépine	94,6	5,2	90,0	8,2	95,8	10,5	94,4	27,1	95,6	8,1	95,0	10,1	94,2	2,3	94,2	2,5
Ciprofloxacine	nd		nd		nd		nd		nd		nd		-		-	
Danofloxacine	nd		nd		nd		nd		nd		nd		-		-	
Diclofénac	nd		nd		nd		nd		nd		nd		-		-	
Dicyclanil	102	5,5	16,1	67,2	10,1	41,9	65,1	29,7	41,7	34,6	nd		-		-	
Enrofloxacine	nd		nd		nd		nd		nd		nd		-		-	
Florfénicol	89,0	11,9	109	9,0	106	9,1	101	29,7	100	8,6	111	9,2	103	7,8	106	4,6
Fluoxétine	66,6	27,8	2,7	72,9	4,6	60,8	0,4	72,7	0,7	14,2	nd		-		-	
Gemfibrozil	nd		nd		nd		nd		nd		nd		-		-	
Monensine	9,6	126	1,9	77,4	2,5	85,5	4,9	89,6	3,5	82,4	2,2	61,1	4,1	71,3	3,0	40,7
Norfloxacine	nd		nd		nd		nd		nd		nd		-		-	
Ofloxacine	nd		nd		nd		nd		nd		nd		-		-	
Orbifloxacine	nd		nd		nd		nd		nd		nd		-		-	
Oxytétracycline	nd		nd		nd		nd		nd		nd		-		-	
Phénacétine	92,6	6,1	126	17,8	121	8,5	112	29,4	109	8,9	118	8,8	113	10,4	117	5,9
Sulfabenzamide	5,2	36,7	12,2	40,9	15,7	33,3	nd		nd		22,5	29,0	-		-	
Sulfadiazine	5,3	8,0	31,5	31,5	29,9	31,0	12,2	43,5	21,5	36,0	40,2	25,4	23,4	55,5	27,1	39,2
Sulfadiméthoxine	6,3	62,8	50,3	16,4	46,7	25,6	27,9	41,8	39,3	14,4	50,5	25,0	36,8	46,8	42,9	22,3
Sulfamérazine	6,4	24,4	35,0	26,5	32,7	27,3	18,2	43,9	27,7	25,7	33,5	24,8	25,6	43,9	29,4	23,2
Sulfaméthazine	9,0	42,4	41,4	22,4	40,5	26,7	26,3	44,3	35,7	16,7	46,8	25,5	33,3	41,3	38,1	20,2
Sulfaméthoxazole	9,9	16,0	47,3	19,1	45,9	25,7	26,4	40,2	37,2	15,2	45,7	23,7	35,4	41,7	40,5	21,8
Sulfanilamide	59,8	6,9	48,6	14,7	40,1	15,2	40,6	34,5	43,3	9,3	187	17,0	70,0	82,9	72,0	89,7
Sulfathiazole	10,2	14,4	16,6	22,7	13,8	24,4	9,9	14,0	14,2	23,7	14,1	18,6	13,1	19,8	13,7	17,7
Tétracycline	nd		nd		nd		nd		nd		nd		-		-	
Triméthoprime	63,8	10,6	10,9	85,6	12,6	63,7	0,5	86,7	1,0	32,8	nd		-		-	

*Annexe 49 : Rendements pour les hormones – Etude de fidélité intermédiaire – 40 µg/kg*

Hormones	Sable		Sol A		Sol B		Sol C		Sol D		Sol E		6 matrices		5 sols agricoles	
	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)	Moy (%)	CV (%)
17α-estradiol	96,9	15,5	60,7	20,2	37,3	16,2	77,9	26,9	59,8	15,5	nd		-		-	
17α-éthynylestradiol	113	16,7	98,0	28,9	81,6	31,6	110	24,6	101	20,1	118	28,7	104	12,6	102	13,5
17β-estradiol	191	21,5	172	12,7	115	17,5	149	32,3	189	15,8	130	16,6	158	19,9	151	19,8
Estriol	86,4	8,4	42,1	21,2	30,7	22,4	40,1	29,4	39,9	21,0	33,5	16,9	45,5	45,2	37,3	13,2
Estrone	91,8	6,0	85,5	8,9	72,2	9,4	85,6	23,2	81,1	8,7	75,4	10,3	81,9	8,8	80,0	7,5
Progestérone	90,7	6,3	82,5	9,1	68,3	7,8	88,3	26,5	82,9	8,9	79,4	7,0	82,0	9,6	80,3	9,2
Testostérone	89,7	6,9	90,6	9,2	86,1	7,4	89,6	25,3	86,2	8,0	84,3	8,2	87,7	2,9	87,3	3,0

Annexe 50 : Rendement des CTO pour les sols d'humidité à 20 %



*Annexe 51 : Comparaison extraction PLE acétonitrile/eau ultrapure*

Extraction PLE	5 sols - CH3CN		5 sols - eau ultrapure	
	Analytes	Rdt moyen %	CV %	Rdt moyen %
IPPMU	86,3	2,9	83,4	12,4
IPPU	46,9	34,3	79,8	12,0
17 $\alpha$ -éthinyloestradiol	66,6	23,5	74,8	23,7
Atrazine déséthyl	78,4	5,5	72,6	10,4
Carbamazépine	69,7	9,8	70,8	11,5
DCPU	37,9	50,4	39,8	39,7
Diclofénac	5,1	27,9	60,6	10,0
Dicyclanil	36,5	91,3	66,8	13,0
Estriol	31,6	64,4	24,4	30,1
Estrone	59,0	18,4	36,8	33,7
Florfénicol	75,3	2,4	69,6	15,9
Gemfibrozil	5,4	77,8	64,8	8,3
Monensine	3,1	94,6	23,0	54,6
Phenacétine	83,1	5,2	82,4	6,5
Sulfabenzamide	9,4	46,6	28,6	24,6
Sulfadiméthoxine	25,8	46,0	69,6	14,5
Sulfaméthazine	23,4	40,0	51,2	32,1
Sulfanilamide	30,2	38,3	25,6	16,9
Sulfathiazole	5,3	37,7	35,2	51,9
Triméthoprime	16,0	160,1	53,6	31,2

*Annexe 52 : Amplitude des analytes de score global 4+ dans les sols*

Analytes	Détection	Amplitude des pics		
	Nombre	Minimale	Maximale	Moyenne
Thiaclopride	5	11702	176061559	35264144
Melamine	16	113447	366307546	24075079
Nicotinamide	40	516640	638268459	23656301
Propyzamide (Pronamide)	18	6880	413325635	23126100
Adénine	40	1342403	445850606	21227999
Testostérone	13	11100	157168932	12228411
Simazine 2-Hydroxy	21	4547	188869894	9540108
Adénosine	40	143742	249165501	8874224
Hymexazol	7	9477	55543162	8156193
Fluxapyroxad	24	6956	147121738	7398871
Imidaclopride	22	7566	147766359	7071112
Atrazine 2-Hydroxy	35	16209	215803544	7021721
Bixafen	17	6485	67507149	4701045
DEET (Diéthyltoluamide)	40	16166	64805904	4543015
Harman	9	228153	33545520	4356979
Boscalide	28	9327	100338855	4234326
Pyraclostrobin	15	5065	61766616	4173734
Tebuconazole	18	11659	59434056	3733389
Alachlor Fragm 238	6	29244	19742899	3430451
Pyrethrin I	12	7838	18239759	2882357

Analytes	Détection	Amplitude des pics		
	Nombre	Minimale	Maximale	Moyenne
Diflufenican	17	45674	43583004	2817575
5-Aminosalicylic acid	10	1141	25130274	2597807
Fenpropidine	25	7757	60853078	2533124
Prosulfocarb	11	9630	16916869	2300017
Chlorotoluron	19	16216	16189241	1899705
Epoxiconazole	31	7318	29174994	1823765
Flufenacet	15	5384	23586710	1672654
Carvone	18	11719	23665104	1455384
Pethoxamid	1	1326101	1326101	1326101
Triallate	2	275311	2240183	1257747
Piperazine	1	1195358	1195358	1195358
Fluoxastrobin	9	9769	8198991	1087208
Napropamide	16	5626	9358280	1072997
BTS 44595 (metabolite prochloraz)	32	3820	6819813	931862
Fluopyram	25	5208	8089409	917223
Methabenzthiazuron	12	11436	2633435	854707
1.2.3.6-Tetrahydrophthalimide (cis-)	5	45201	3051712	697591
Cotinine	24	413	11498752	590038
Benomyl (decomposed to Carbendazim) Fragm 192	31	10753	6629074	533537
Carbendazim	31	10753	6629074	533537
Azoxystrobin	22	4481	3860905	502276
2-hydroxyterbutylazine	11	20240	1461146	428965
Pendimethalin Fragm 212	13	17583	2881055	407158
Pyrethrins: Cinerin I	15	21807	2659165	404568
Acetochlor Fragm 224	6	6511	1377611	396334
Metazachlor Fragm 210	14	10609	2776660	390985
Cyprodinil	13	11624	1334026	379068
Metolachlor	34	4569	6882681	377683
Isoxaben	8	11309	2431587	351715
Prochloraz	16	5210	4001110	345734
BTS 40348 (metabolite prochloraz)	24	8933	1400898	343422
Flusilazole	19	5007	1870015	333366
Linuron	13	5842	3631736	312763
Chlorantraniliprole	2	9420	583323	296372
Norverapamil	1	247310	247310	247310
Propiconazole	17	12154	2531881	241390
THC-COOH. 11-COOH-THC. 11-nor-9-Carboxy-THC	9	9429	935563	226729
Telmisartan	2	106774	337080	221927
Monensine (NH4)	2	72189	366031	219110
Tetraconazole	6	4981	528342	207808
Hordenine	2	29969	357974	193971
Metconazole	12	8211	1245403	176412
Methoثرin	6	7028	643125	170813
Cyproconazole	15	8211	864718	160706
Pirimicarb	6	22544	715673	156851
Chloridazone	5	4277	750329	156677
Ethofumesate	4	19775	481586	149556
Pirimicarb Desmethyl	1	146672	146672	146672
DCPMU	34	1218	3626950	143205
THC	5	27021	289227	138630

Analytes	Détection	Amplitude des pics		
	Nombre	Minimale	Maximale	Moyenne
Dimethenamid	13	7675	868239	135320
Thiabendazole	4	15705	230428	128777
Bromuconazole	8	9386	447239	126741
Metrafenone	5	29474	302835	121586
Tebutame	8	13911	530745	114576
Diuron	6	5563	550913	113650
THC-OH. 11-OH-THC	18	11546	524575	107727
Neburon	20	4096	522583	106917
Flurtamone	8	14228	359931	104893
Dimoxystrobin	3	27386	163775	98143
Flurochloridone	8	8603	308668	96175
Spiroxamine	8	8784	271345	93788
Prothioconazole desthio	16	3735	516241	92478
Difenoconazole	14	5631	529110	90209
Flecainide	3	10246	188465	82092
Phosalone	1	81693	81693	81693
Clomazone (Command)	12	5557	443451	69285
Triphenylphosphate	4	22994	144300	67052
2-Phenethylamine	15	22166	127058	64727
Icaridin	13	6243	665309	61602
Atrazine	23	14241	300321	60238
Flutriafol	12	6594	208681	59018
Piperonylbutoxide Fragm 177	15	9046	594885	56746
Aclonifen	6	20322	80631	53952
Furathiocarb	3	8295	107640	44357
Salicylamide	24	2012	161172	43429
Pyrethrins: Cinerin II	18	4860	309319	39891
Quinmerac	6	7297	146494	38419
Progesterone	29	2613	119432	37425
Beflubutamid	4	10078	79756	37240
Dimethylphthalate	18	53	273575	35572
Griseofulvin	19	3846	248222	35521
Terbutryn	6	12865	58048	31205
Prometryn	5	6152	58048	30389
Trifloxystrobin	5	4024	111501	28515
Methamphetamine	5	6311	41445	27951
Fluvalinate (tau-)	2	15890	38004	26947
Chlorpropham Fragm 172	5	4839	39213	25246
Carbetamide Fragm 192	6	5734	40205	20258
Chlormethoxyfen	5	3994	31839	15162
Picoxystrobin	6	4793	54140	14597
Triclocarban	1	11959	11959	11959
Ethion	1	8895	8895	8895



Annexe 53 : Composés organiques détectés dans les sols français

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
1	Ac+ H <sub>2</sub> O+	12 1	1-(4-isopropylphenyl)-3methyl-urea	PPP	phénylurées	herbicide	X	
2	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 33	1.2.3.6-Tetrahydrophthalimide (cis-)	PPP	phthalimides	fongicide	X	
3	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 12	17 $\alpha$ -estradiol	hormone	stéroïde	oestrogène		
4	Ac+ H <sub>2</sub> O+	11 6	17 $\alpha$ -éthynylestradiol	hormone	stéroïde	oestrogène		
5	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 2	17 $\alpha$ -Methyltestosterone	hormone	stéroïde	androgène		
6	Ac+ H <sub>2</sub> O+	37 34	17 $\beta$ -estradiol	hormone	stéroïde	oestrogène		
7	Ac+ H <sub>2</sub> O+	17 3	1-Naphthylaceticacid (NH4)	hormone	auxine	régulateur de croissance		
8	H <sub>2</sub> O+	10	1-Pipéronylpipérazine	Drogue				
9	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 6	2-5-DMA (2,5-diméthoxyamphétamine)	drogue	amphétamine			
10	Ac+ H <sub>2</sub> O+	13 10	2-Benzyltetronic acid	médicament	adjuvant			
11	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	2C-D (2,5-Diméthoxy-4-méthyl-phénéthylamine ou 1-(2,5-diméthoxy-4-méthylphényl)-2-aminoéthane	drogue	phényléthylamine	psychotrope		
12	Ac+	2	2C-E [1-(2,5-Diméthoxy-4-ethylphényl)-2-aminoéthane]	drogue	aminoéthane	psychotrope		
13	H <sub>2</sub> O+	1	2C-H [2,5-diméthoxyphénéthylamine]	Drogue	phényléthylamine	psychotrope		
14	Ac+	1	2C-P [2-(2,5-diméthoxy-4-propylphényl)ethanamine]	drogue	phényléthylamine	psychotrope		
15	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 13	2-Hydroxyibuprofen ou [2,4'-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)phénylpropionic acid]	médicament		métabolite	X	
16	Ac+ H <sub>2</sub> O+	11 10	2-hydroxyterbutylazine	PPP	triazine	herbicide	X	
17	Ac+ H <sub>2</sub> O+	15 12	2-Phenethylamine	drogue	amphétamine	psychotrope		
18	H <sub>2</sub> O+	1	4-Aminoantipyrine (4-AAP)	médicament			X	
19	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	4-Benzamidosalicylic acid	médicament	bactéricide			
20	Ac- H <sub>2</sub> O-	4 6	4-Chlorophenoxyacetic acid (4-CPA)	PPP		herbicide		
21	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 2	4-Formylaminoantipyrine (4-FAA)	médicament	4-aminophénazone	métabolite		
22	H <sub>2</sub> O+	2	4-F-Methcathinone (Flephedrone)	drogue	cathinone	psychotrope		
23	Ac+	1	4-MEC (4-méthylethylcathinone ou 4-méthyl-N-ethylcathinone)	drogue	cathinone	psychotrope		
24	Ac+ H <sub>2</sub> O+	15 12	4-MePPP [4'-Méthyl- $\alpha$ -pyrrolidinopropiophenone ]	drogue	cathinone	psychotrope		
25	Ac+ H <sub>2</sub> O+	14 14	4-Methoxy-1.3-phenylenediamine	produit industriel	amine aromatique	colorant azoïque		
26	Ac+	2	4-Methylbuphedrone	drogue	cathinone	psychotrope		
27	H <sub>2</sub> O+	3	4-MTA	drogue				
28	Ac+ H <sub>2</sub> O+	10 6	5-Aminosalicylic acid ou mésalamine ou mésalazine	médicament	acide carboxylique	anti-inflammatoire		
29	Ac+ H <sub>2</sub> O+	11 16	5-APB [5-(2-aminopropyl)benzofuran]	drogue	amphétamine	stimulant		
30	Ac+	1	5-MeO-AMT (5-méthoxy- $\alpha$ -méthyltryptamine)	drogue	tryptamine	psychotrope		
31	H <sub>2</sub> O+	5	5-MeOT (5-méthoxytryptamine)	Drogue	tryptamine	psychotrope		
32	Ac+ H <sub>2</sub> O+	10 16	6-APB [6-(2-Aminopropyl)benzofurane]	drogue	amphétamine	stimulant		
33	H <sub>2</sub> O+	1	6-méthyl-2-thiouracil	médicament				
34	H <sub>2</sub> O+	4	6-phényl-2-thiouracil	médicament				

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
35	Ac+ H <sub>2</sub> O-	1 2	6-propyl-2-thiouracil	médicament	thiourée	antithyroïdien		
36	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Acebutolol	médicament		B-bloquant		
37	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 4	Aceclidine	médicament		collyre		
38	Ac-	1	Acéclofénac	médicament				
39	Ac+	1	Acequinocyl	PPP	coumarine	insecticide		
40	Ac+	1	Acetaminodantrolène	médicament	dantrolène			
41	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Acetamidrid	PPP	néonicotinoïde	insecticide		X
42	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 7	Acetochlor Fragm 224	PPP	chloroacétamide	herbicide		
43	Ac+	6	Aclonifen	PPP	diphényléther	herbicide		
44	Ac+ H <sub>2</sub> O+	40 40	Adénine	produit naturel	purine	base azotée		
45	Ac+ H <sub>2</sub> O+	40 40	Adénosine	produit naturel	nucléoside	médicament également		
46	H <sub>2</sub> O+	1	Ajmaline	médicament				
47	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 3	Alachlor Fragm 238	PPP	chloroacétamide	herbicide		X
48	Ac+	1	Alanycarb Fragm 238	PPP	neurotoxique	insecticide		
49	Ac+	1	Albendazole oxide	médicament	benzimidazole			
50	H <sub>2</sub> O+	2	Aldicarbe-sulfone	PPP	carbamate	insecticide	X	
51	Ac+	1	Aldicarb-sulfoxide Fragm 132	PPP	carbamate	insecticide	X	
52	Ac+ H <sub>2</sub> O+	24 16	Allethrin I	PPP	pyréthrianoïde	insecticide		
53	Ac+ H <sub>2</sub> O+	17 3	Allethrin II	PPP	pyréthrianoïde	insecticide		
54	Ac+	1	Almitrine	médicament	pipérazine			
55	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 2	α-ET ou α-Ethyltryptamine	drogue	tryptamine			
56	Ac+	1	α-PPP	drogue				
57	Ac+	2	α-PVP	drogue	cathinone			
58	H <sub>2</sub> O+	4	Alprénolol	médicament		β-bloquant		
59	Ac+	2	Altretamine ou hexaméthylmélatamine	médicament				
60	Ac+ H <sub>2</sub> O+	31 2	Ametryn	PPP	triazine	herbicide		X
61	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 3	Amfepromone	médicament	amphétamine	coupe-faim		X
62	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Amidephrine	médicament				
63	H <sub>2</sub> O+	5	Aminocarb (Metacil)	PPP		insecticide		
64	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 2	Aminoglutéthimide	médicament				
65	Ac+ H <sub>2</sub> O+	8 15	Aminorex Isomer 1	drogue		psychoactif	X	
66	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 18	Aminorex Isomer 2	médicament		stimulant		
67	Ac+	1	Amiodarone	médicament				
68	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Amisulpiride	médicament				
69	Ac+	9	Amitrole	PPP	triazole	herbicide		
70	Ac+ H <sub>2</sub> O+	10 3	Amphétamine	drogue	amphétamine	psychoactif		
71	Ac+ H <sub>2</sub> O+	12 17	Amrinone	médicament				

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
72	Ac+ H <sub>2</sub> O+	22 25	AMT . $\alpha$ -Methyltryptamine	drogue	tryptamine	psychoactif		
73	Ac+	7	Anilofos	PPP	organophosphoré	herbicide		
74	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 6	Apophedrin (Phenylethanolamine)	médicament	phenethylamine			
75	Ac+	1	Apronalide	médicament	uréide			X
76	Ac+ H <sub>2</sub> O+	14 36	Arecoline	médicament		vétérinaire		
77	Ac+	1	Asenapine	Médicament	psycholeptique	antipsychotique		
78	Ac+	4	Asulam	PPP	carbamate	herbicide		
79	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Atraton	PPP	triazine	herbicide		
80	Ac+ H <sub>2</sub> O+	23 2	Atrazine	PPP	triazine	herbicide		X
81	Ac+ H <sub>2</sub> O+	35 29	Atrazine 2-Hydroxy	PPP	triazine	herbicide	X	
82	Ac+ H <sub>2</sub> O+ H <sub>2</sub> O-	17 2 2	Atrazine-desethyl	PPP	triazine	herbicide	X	
83	Ac+ H <sub>2</sub> O+	15 10	Atrazine-desisopropyl	PPP	triazine	herbicide	X	
84	H <sub>2</sub> O+	1	Atropine	médicament				
85	Ac+	2	AvermectinB1a (Abamectin) (NH4)	PPP		insecticide		
86	Ac+	2	AvermectinB1b (Abamectin) (NH4)	PPP		insecticide		
87	Ac+	1	Axeen Isomer 1 (Proxabarbal. Proxibarbital)	médicament				
88	Ac+	1	Azinphos-methyl (Guthion) Fragn 160	PPP	organophosphoré	insecticide		
89	Ac+ Ac-	4 1	Aziprotryne	PPP	triazine	herbicide		
90	Ac+	10	Aziprotryne	PPP	triazine	herbicide		
91	H <sub>2</sub> O+	1	Azithromycin	médicament				
92	Ac+ H <sub>2</sub> O+	22 15	Azoxystrobin	PPP	strobilurine	fongicide		
93	Ac+	5	Baclofen	médicament		antispasmodique		
94	Ac-	1	Barbital	médicament				
95	H <sub>2</sub> O+	1	BB-22	drogue		stimulant		
96	Ac+ H <sub>2</sub> O+	17 18	BDB	drogue		stimulant		
97	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	Beclamide	médicament	anti-convulsif	sédatif		
98	Ac+ Ac-	4 2	Beflubutamid	PPP		herbicide		
99	Ac+	1	Benalaxyl	PPP	phenylamide	fongicide		X
100	Ac+ H <sub>2</sub> O+	31 39	Benomyl (decomposed to Carbendazim) Fragn 192	PPP	carbamate	fongicide		X
101	Ac+	1	Benoxacor	PPP	chloroacétamide	herbicide		
102	Ac+	2	Benzethonium	médicament		antiseptique		
103	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 5	Benzocaine	médicament		anesthésique		
104	Ac+	4	Benzododecinium	médicament		antiseptique		
105	Ac+	1	Benzoxonium	médicament		antiseptique		
106	Ac+	2	Benzoyllecgonine	drogue		cocaine		
107	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 1	Benzthiazuron	PPP		herbicide		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
108	Ac+	1	β-methasone 17-valerate	médicament		crème		
109	Ac+	1	Bethanidine	médicament	guanidine			
110	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	Bifenazate Fragm 198	PPP		insecticide		
111	Ac+	1	Bifenox	PPP	diphényl-éther	herbicide		
112	Ac+ H <sub>2</sub> O+	14 2	Bioallethrin	PPP		insecticide		
113	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 2	Bioresmethrin	PPP	pyréthrianoïde	insecticide		
114	Ac+	7	Bisoprolol	médicament		B-bloquant		
115	Ac+	1	Bitertanol	PPP	triazole	fongicide		
116	Ac+ H <sub>2</sub> O+	17 18	Bixafen	PPP		fongicide		
117	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 1	bk-MDDMA	drogue	amphétamine	psychotique		
118	Ac+ H <sub>2</sub> O+	20 4	Boldenone	médicament	stéroïde	anabolisant		
119	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	28 15 13 13	Boscalide	PPP	carboxamide	fongicide		
120	Ac+	2	Bromobutide	PPP	amide	herbicide		
121	Ac+ H <sub>2</sub> O+	8 8	Bromuconazole 1	PPP	triazole	fongicide		X
122	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 4	Bromuconazole 2	PPP	triazole	fongicide		X
123	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Brucine	médicament	alcaloïde			
124	Ac+ H <sub>2</sub> O+	24 13	BTS 40348 (metabolite prochloraz)	PPP	imidazole	fongicide	X	
125	Ac+ H <sub>2</sub> O+	32 32	BTS 44595 (metabolite prochloraz)	PPP	imidazole	fongicide	X	
126	Ac+ Ac- H <sub>2</sub> O-	11 21 1	BTS 44596 (metabolite prochloraz)	PPP	imidazole	fongicide	X	
127	Ac+	3	Budesonide	médicament		anti-inflammatoire		
128	Ac+	2	Bufexamac	médicament		anti-inflammatoire		
129	H <sub>2</sub> O+	1	Bunitrolol	médicament		β-bloquant		
130	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 19	Buphedrone	drogue	amphétamine	stimulant		
131	Ac+	4	Bupirimate	PPP		fongicide		
132	Ac+	1	Buprofezine	PPP	thiadiazine	insecticide		X
133	Ac+	1	Buspirone	médicament				
134	Ac+	1	Butocarboxim-sulfoxid Fragm 132	PPP	carbamate	insecticide	X	
135	Ac+	1	Butoxycaine	médicament				
136	Ac+	1	Buturon	PPP		herbicide		
137	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 3	Butylone	drogue		stimulant		
138	Ac+	4	Cadusafos	PPP	organophosphoré	insecticide		X
139	Ac+ H <sub>2</sub> O+	18 13	Caffeine	Produit naturel	alcaloïde	stimulant		
140	Ac- H <sub>2</sub> O-	3 1	Cambendazol	médicament	humain	vétérinaire		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
141	Ac+ H <sub>2</sub> O+	9 2	Cannabidiol	drogue	cannabinoïde	CBD		
142	Ac+	2	Cannabinol	drogue		stimulant		
143	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 2	Canrenone	médicament	stéroïde	diurétique	X	
144	Ac+ H <sub>2</sub> O+	9 10	Caproylresorcinol	PPP	répulsif	insecticide		
145	Ac+	1	Capsaïcine	médicament	alcaloïde	anesthésiant		
146	H <sub>2</sub> O+	1	Captopril	médicament				
147	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 38	Carbachol	médicament				
148	Ac+	2	Carbamazépine	médicament				
149	H <sub>2</sub> O+	1	Carbamazépine-10.11-époxyde	médicament			X	
150	Ac+	4	Carbaryl	PPP	carbamate	insecticide		X
151	Ac+ H <sub>2</sub> O+	8 1	Carbaryl Fragm 145	PPP	carbamate	insecticide		X
152	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	31 39 3 1	Carbendazim	PPP	carbamate	fongicide		X
153	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac-	6 3 6	Carbetamide Fragm 192	PPP	carbamate	herbicide		
154	Ac+ H <sub>2</sub> O+	9 11	Carbofuran	PPP	carbamate	insecticide		X
155	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	9 1 10 8	Carbofuran 3-keto-	PPP	carbamate	insecticide	X	
156	Ac+ H <sub>2</sub> O+	14 1	Carbofuran-3-hydroxy	PPP	carbamate	insecticide	X	
157	Ac+	1	Carbosulfan	PPP	carbamate	insecticide		X
158	Ac+	1	Carboxin	PPP	anilide	fongicide		
159	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Carboxyibuprofen	médicament				
160	H <sub>2</sub> O+	2	Carbutérol	médicament				
161	Ac+	2	Carisoprodol	médicament				
162	Ac+ H <sub>2</sub> O+	19 5	Carvone	produit naturel	terpènes			
163	H <sub>2</sub> O+	2	Cathine	drogue				
164	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 8	Cathinone	drogue	amphétamine	alcaloïde		
165	Ac+	1	CC-2201	drogue				
166	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Cetirizine	médicament				
167	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac-	3 3 2	CGA 321113 (Trifloxystrobin Metabolite)	PPP		fongicide	X	
168	Ac+	5	Chlorméthoxyfen	PPP		herbicide		
169	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 3	Chlorantraniliprole	PPP		insecticide		
170	Ac+	2	Chlorantraniliprole	PPP		insecticide		
171	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 1	Chlorazanyl	médicament	quinone	anticancéreux		
172	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 2	Chlordimeform	PPP	organochloré	insecticide		X

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
173	Ac+	2	Chlorfenprop-methyl	PPP		herbicide		X
174	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	5 2 2 1	Chloridazone	PPP		herbicide		X
175	Ac+ H <sub>2</sub> O+	21 26	Chlormequat	PPP	ammonium quaternaire	herbicide		
176	Ac+	1	Chloropyramine	médicament	pyribenzamine	antihistaminique		
177	Ac+ H <sub>2</sub> O+	19 18	Chlorotoluron	PPP	phénylurées	herbicide		
178	Ac+	1	Chlorphenethazine	médicament	phénothiazine	dexaméthasone		
179	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 1	Chlorpropham Fragm 172	PPP	carbamate	herbicide		
180	Ac+	6	Chlorpyriphos	PPP	organophosphoré	insecticide		
181	Ac+	7	Chromafenozide Fragm 175	PPP		insecticide		
182	Ac+	1	Cimetidine	médicament				
183	Ac+	1	Cinnarizine	médicament				
184	Ac+	1	Ciprofloxacine	médicament	quinolone	antibiotique		
185	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Citalopram	médicament				
186	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 1	Climbazole	médicament		antifongique		
187	Ac+	1	Clobenzorex	médicament	amphétamine	stimulant		
188	Ac- H <sub>2</sub> O-	21 22	Clofibrac acid	médicament			X	
189	Ac+ H <sub>2</sub> O+	12 2	Clomazone (Command)	PPP		herbicide		
190	Ac- H <sub>2</sub> O-	20 23	Cloprop	PPP		herbicide		X
191	Ac+	1	Cloquintocet-1-methyl-hexyl ester	PPP	quinoline	herbicide		
192	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	5 3 5 4	Clothianidine	PPP	néonicotinoïde	insecticide	X	X
193	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 2	Corticosterone	hormone	corticostéroïde	cortex surrénal		
194	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 3	Cortison	médicament	corticoïde	métabolite	X	
195	Ac+	3	Cortisone	médicament	corticoïde	métabolite	X	
196	Ac+ H <sub>2</sub> O+	24 25	Cotinine	drogue	alcaloïde	métabolite	X	
197	Ac+ H <sub>2</sub> O+	10 5	Coumatetralyl	PPP	coumarine	rodenticide		
198	Ac+	11	CP 47-497	drogue	cannabinoïde	psychoactif		
199	Ac+	10	CP 47-497-C8	drogue	cannabinoïde	psychoactif		
200	Ac+	8	CP 55-940	drogue	cannabinoïde	psychoactif		
201	Ac+	2	Croconazole	PPP		fongicide		
202	Ac+	3	Cyanazine	PPP	triazine	herbicide		X
203	Ac+	1	Cyclizine	médicament				
204	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 2	Cycloheximide Peak 1	médicament		antibiotique		
205	Ac+	4	Cycloheximide Peak 2	médicament		antibiotique		
206	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Cyclovalone	médicament				
207	Ac+	2	Cycluron	PPP		herbicide		
208	Ac+	1	Cyflufenamid	PPP		fongicide		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
209	Ac+	1	Cyhalofop butyl	PPP		herbicide		
210	Ac+	2	Cyhalothrin (lambda-) (NH4)	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		
211	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 1	Cymiazole	médicament		vétérinaire		
212	Ac+	1	Cypermethrin I	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		
213	Ac+	1	Cypermethrin II	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		
214	Ac+	1	Cypermethrin III	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		
215	Ac+	2	Cyprazin	PPP		herbicide		
216	Ac+ H <sub>2</sub> O+	15 13	Cyproconazole Peak 1	PPP	triazole	fongicide		
217	Ac+ H <sub>2</sub> O+	15 13	Cyproconazole Peak 2	PPP	triazole	fongicide		
218	Ac+ H <sub>2</sub> O+	13 13	Cyprodinil	PPP	pyrimidine	fongicide		
219	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 22	Cyromazine	PPP	triazine	insecticide		
220	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Daimuron (Dymron)	PPP		herbicide		
221	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Dapsone	médicament		antibiotique		
222	Ac+ H <sub>2</sub> O+	34 1	DCPMU (1-(3,4-DICHLOROPHENYL)-3-METHYL UREA)(Monomethyldiuron)	PPP	phénylurées	herbicide	X	
223	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	DCPU (1.3.4-dichlorophenyl-urea)	PPP	phénylurées	herbicide	X	
224	Ac-	1	DDA (2.2-bis(4-chlorophenyl)-acetic acid)	PPP		insecticide	X	
225	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 1	Debrisoquine	médicament		antidépresseur		
226	Ac+ H <sub>2</sub> O+	40 40	DEET (Diethyltoluamide)	PPP		insecticide		
227	Ac-	18	δ-THC	drogue				X
228	Ac+	1	Deschloroetizolam	médicament	thiénodiazépine	thiénalprazolam		
229	H <sub>2</sub> O+	1	Deséthyl-hydroxychloroquine	médicament			X	
230	Ac+ Ac-	5 1	Desmedipham	PPP	Phényl-carbamates	herbicide		
231	H <sub>2</sub> O+	1	Desmetryne	PPP	triazine	herbicide		
232	Ac+	3	Desoxycortone 21-(3-phenylpropionate)	hormone		corticoïde		
233	Ac+	24	Desoxycortone enantate	médicament		corticoïde		
234	H <sub>2</sub> O+	1	Dexfenfluramine	médicament				X
235	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 15	Diaveridine	PPP	aminopyridine	insecticide		
236	Ac+	1	Diazinon-O-analog	PPP		insecticide	X	
237	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 2	Dibutylone	médicament		stimulant		
238	Ac-	2	Dichlorophen	PPP		herbicide		X
239	Ac+	24	Dicyclanil	PPP		insecticide		
240	Ac+	2	Dienogest	médicament	nortestostérone	hormone		
241	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 15	Diethofencarb	PPP		fongicide		
242	Ac+ H <sub>2</sub> O+	14 8	Difenoconazole Peak 1	PPP	triazole	fongicide		
243	Ac+ H <sub>2</sub> O+	14 8	Difenoconazole Peak 2	PPP	triazole	fongicide		
244	Ac+	2	Difenofoxuron	PPP	sulfonylurée	herbicide		
245	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Difenzoquat (Ion 1+)	PPP	pyrazole	herbicide		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
246	Ac+ Ac-	1 1	Diflubenzuron (Na)	PPP	benzoylurée	insecticide		
247	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	17 15 15 2	Diflufenican	PPP	organofluorée	herbicide		
248	H <sub>2</sub> O+	1	Diflufenzopyr	PPP		herbicide		
249	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac-	5 3 1	Dimefuron	PPP	oxadiazole	herbicide		
250	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 2	Dimethachlor	PPP		herbicide		
251	Ac+ H <sub>2</sub> O+	13 7	Dimethenamid	PPP	chloroacétamide	herbicide		
252	Ac+ H <sub>2</sub> O+ H <sub>2</sub> O-	3 4 1	Dimethirimol	PPP	pyrimidine	fongicide		X
253	H <sub>2</sub> O+	3	Diméthomorphe Peak 1	PPP		fongicide		
254	Ac+ H <sub>2</sub> O+	17 8	Dimethylanilin (N.N-)	produit industriel		colorant		
255	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 7	Dimethylcathinone	drogue	amphétamine	métamfépramone		
256	Ac+ H <sub>2</sub> O+	18 7	Dimethylphthalate	PPP	répulsif	insecticide		
257	Ac+ H <sub>2</sub> O+	7 6	Dimetridazole	médicament	nitriminidazole	vétérinaire		X
258	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac-	3 4 1	Dimoxystrobin	PPP		fongicide		
259	H <sub>2</sub> O+	1	Dinocap (NH <sub>4</sub> )	PPP		fongicide		X
260	H <sub>2</sub> O+	1	Dinortramadol	médicament			X	
261	Ac+	1	Dinotefuran	PPP	néonicotinoïde	insecticide		
262	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 4	Dioxacarb	PPP	carbamate	insecticide		
263	Ac+	1	Diphenamid	PPP		herbicide		
264	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Diphenylamine	PPP		fongicide		
265	H <sub>2</sub> O+	1	Disopyramide	médicament				
266	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	6 2 4 5	Diuron	PPP	phénylurées	herbicide		
267	Ac+	2	DMAA Fragm 57	médicament				X
268	Ac+	1	DMT. Dimethyltryptamine	drogue				
269	Ac+	2	Dodine (Ion1+)	PPP		fongicide		
270	Ac+	2	DOET	drogue				
271	Ac+	1	Drofenine	médicament				
272	H <sub>2</sub> O+	10	Dropropizine	médicament				
273	Ac+	4	Ebastine	médicament		antihistaminique		
274	Ac+ H <sub>2</sub> O+	16 9	Ecgonine methyl ester	drogue		cocaine	X	
275	Ac+	1	EG-018	drogue	cannabinoïde	psychoactif		
276	Ac+	9	Embutramide	médicament		anesthésiant		
277	Ac-	9	Endosulfan-sulfate	PPP		insecticide	X	
278	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac-	11 8 11	Endothal Peak 1	PPP	acide carboxylique	herbicide		



Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
279	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac-	11 8 11	Endothal Peak 2	PPP	acide carboxylique	herbicide		
280	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Ephedrine	médicament	amphétamine	alcaloïde		
281	Ac+ H <sub>2</sub> O+	31 32	Epoxiconazole	PPP	triazole	fongicide		
282	Ac+	1	Esbiothrine (NH4)	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		X
283	Ac+	1	Esbiothrine (NH4)	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		X
284	Ac+	1	Esbiothrine (NH4)	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		X
285	Ac+	1	Esbiothrine (NH4)	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		X
286	Ac+	2	Esbiothrine (NH4)	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		X
287	Ac+	2	Esbiothrine (NH4)	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		X
288	Ac+	3	Esbiothrine (NH4)	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		X
289	Ac+ H <sub>2</sub> O+	10 4	Esbiothrine (NH4)	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		X
290	H <sub>2</sub> O+	3	Esculin	produit naturel				
291	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 6	Esprocarb	PPP		herbicide		
292	Ac+ H <sub>2</sub> O+	13 6	Estriol	hormone		oestrogène		
293	Ac+ H <sub>2</sub> O+	39 13	Estrone	hormone		oestrogène		
294	Ac+	1	Etaconazole Peak 1	PPP	triazole	fongicide		X
295	Ac+	1	Etaconazole Peak 2	PPP	triazole	fongicide		X
296	Ac-	22	EtG (Ethylglucuronide)	produit naturel		humain	X	
297	Ac+	1	Ethaboxam	PPP	thiazole	fongicide		
298	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 12	Ethenzamide	médicament		analgésique		
299	Ac+ H <sub>2</sub> O+	7 5	Ethiofencarb	PPP	carbamate	insecticide		
300	Ac+	2	Ethiofencarb-sulfoxide	PPP	carbamate	insecticide	X	
301	Ac+	1	Ethion	PPP	organophosphate	insecticide		
302	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 4	Ethirimol	PPP	aminopyrimidine	fongicide		X
303	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 2	Ethofumesate	PPP		herbicide		
304	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 5	Ethoprophos. Ethoprop	PPP	organophosphoré	insecticide		X
305	Ac+	5	Ethoxyquin	PPP	additif	antioxydant		X
306	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 4	Ethylcathinone	drogue		stimulant		X
307	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Ethylone	drogue		stimulant		X
308	H <sub>2</sub> O+	1	Ethylphénidate	drogue		stimulant		
309	H <sub>2</sub> O+	3	Etiléfrine	médicament				
310	Ac+	9	Etofenprox (NH4)	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		
311	Ac+	1	Etoxazole	PPP	triazole	insecticide		
312	Ac+	4	EtS (NH4)	autres				
313	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 1	Exemestane	médicament				
314	Ac+	1	Famphur	PPP	organophosphoré	insecticide		
315	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 6	Fenbuconazole	PPP	triazole	fongicide		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
316	Ac+	3	Fenfuram	PPP		fongicide		
317	Ac+	1	Fenhexamid	PPP		fongicide		
318	Ac+	1	Fenobucarb	PPP	carbamate	insecticide		
319	Ac+	1	Fenofibrate	médicament	fibrate			
320	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Fenoterol	médicament				
321	Ac+	2	Fenoxanil Peak 1	PPP		fongicide		
322	Ac+	6	Fenoxanil Peak 2	PPP		fongicide		
323	Ac+	25	Fenpropidine	PPP	pipéridine	fongicide		
324	Ac+	15	Fenpropimorph	PPP	morpholine	fongicide		
325	Ac+	1	Fenproporex (NARL)	médicament	amphétamine			X
326	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Fenthion-oxon	PPP	organophosphoré	insecticide		X
327	Ac+	2	Fenticonazole	médicament		antifongique		
328	Ac+ H <sub>2</sub> O+	14 3	Fenuron	PPP	phénylurées	herbicide		
329	Ac+ H <sub>2</sub> O+	11 12	Ferimzone	PPP	pyrimidine	fongicide		X
330	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Fexofenadine	médicament		antihistaminique	X	
331	Ac-	4	Fipronil	PPP		insecticide		X
332	Ac- H <sub>2</sub> O-	2 1	Fipronil-sulfide	PPP		insecticide	X	
333	Ac+ Ac- H <sub>2</sub> O-	2 6 6	Fipronilsulfone (NH <sub>4</sub> )	PPP		insecticide		
334	Ac+	1	Flamprop-isopropyl	PPP	arylalanine	herbicide		
335	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	Flecainide	médicament				
336	Ac+	1	Flocoumafén Peak 1	PPP		rodenticide		
337	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 2	Flonicamid	PPP		insecticide		
338	Ac+ H <sub>2</sub> O+	30 26	Fluacrypyrim Fragm 205	PPP		insecticide		
339	Ac-	10	Fluazinam	PPP		fongicide		
340	Ac+	3	Flubendazole	médicament	benzimidazolé	antiparasitaire		
341	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 1	Flubenzimine	PPP		insecticide		
342	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	9 1 14 9	Fludioxonil (NH <sub>4</sub> )	PPP		fongicide		
343	Ac+	1	Fludrocortisone	médicament	corticoïde			
344	Ac+ H <sub>2</sub> O+	15 10	Flufenacet	PPP	oxycétanilide	herbicide		
345	Ac+ Ac-	1 1	Flufenoxuron (Na)	PPP	benzoyurée	insecticide		X
346	Ac+	1	Flumequine	médicament	quinolone	antibiotique		
347	Ac+	1	Fluometuron	PPP		herbicide		
348	Ac+	2	Fluopicolide	PPP		fongicide		
349	Ac+ H <sub>2</sub> O+	25 15	Fluopyram	PPP		fongicide		
350	Ac+	1	Fluotrimazole Fragm 311	PPP	triazole	fongicide		
351	Ac+ H <sub>2</sub> O+	9 6	Fluoxastrobin	PPP		fongicide		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
352	Ac+	1	Fluoxetin	médicament		psychotrope		
353	Ac+	3	Fluquinconazole	PPP		fongicide		
354	Ac+ H <sub>2</sub> O+	8 4	Flurochloridone	PPP	pyrrolidone	herbicide		
355	Ac+	1	Flurprimidol	PPP		herbicide		
356	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	8 6 5 4	Flurtamone	PPP	furane	herbicide		X
357	Ac+ H <sub>2</sub> O+	19 18	Flusilazole	PPP	triazole	fongicide		
358	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac-	12 9 1	Flutriafol	PPP	triazole	fongicide		
359	Ac+	2	Fluvalinate (tau-)	PPP	pyréthrianoïde	insecticide		
360	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	24 20 23 19	Fluxapyroxad	PPP		fongicide		
361	Ac- H <sub>2</sub> O-	2 1	Fomesafen	PPP		herbicide		
362	Ac+	1	Formoterol	médicament	β-2 adrénérique	bronchodilatateur		
363	Ac+	7	Furametpyr	PPP		fongicide		
364	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	Furathiocarb	PPP	carbamate	insecticide		X
365	Ac+	1	Furilazole Fragn 220	PPP		herbicide		
366	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 1	Furosemide Fragn 81	médicament	sulfamide			
367	Ac+ H <sub>2</sub> O+	9 2	Gemfibrozil	médicament	fibrate	hypolipémiant		
368	Ac+ Ac-	1 1	GHB Fragn 87	drogue		stimulant		
369	Ac- H <sub>2</sub> O-	5 2	Gibberellic acid	phytohormone				
370	Ac+	3	Glufosinate	PPP		herbicide		
371	Ac+ H <sub>2</sub> O+	19 7	Griseofulvin	médicament		antibiotique		
372	Ac+ H <sub>2</sub> O+	26 30	Guaiifenesin	médicament	hypnotique	expectorant		
373	Ac+ H <sub>2</sub> O+	7 3	Halofenozide Fragn 105	PPP		insecticide		
374	Ac+ H <sub>2</sub> O+	9 11	Harman	drogue	alcaloïde	psychoactif		
375	Ac+ H <sub>2</sub> O+	9 3	Hexaconazole	PPP	triazole	fongicide		
376	H <sub>2</sub> O-	4	Hexaflumuron	PPP		insecticide		
377	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 38	Histamine	produit naturel	cytokine	amine		
378	Ac+ H <sub>2</sub> O+	18 40	Histidine	produit naturel		acide aminé		
379	Ac+	2	HMA	drogue				
380	Ac+	1	HMMA	drogue	amphétamine			
381	H <sub>2</sub> O+	1	Homatropine	médicament				
382	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 12	Hordenine	médicament		alcaloïde		
383	Ac+	6	HU-210	drogue	cannabinoïde			
384	Ac+	1	Hydrarméthylnon	PPP		insecticide		
385	Ac+	1	Hydrocortisone	médicament		hormone		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
386	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Hydrocortisone 21-acetate	médicament				
387	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 3	Hydrocortisone butyrate	médicament				
388	Ac+	6	Hydrocortisone valerate	médicament				
389	H <sub>2</sub> O+	1	Hydroxychloroquine	médicament				
390	Ac+ H <sub>2</sub> O+	32 31	Hydroxycotinine	drogue	nicotine	métabolite	X	
391	Ac+	1	Hydroxyzine	Médicament	pipérazine	anxiolytique		
392	Ac+	7	Hymexazol	PPP		fongicide		
393	Ac+ H <sub>2</sub> O+	13 3	Icaridin	PPP	répulsif	insecticide		
394	Ac+	1	Imazalil	PPP	imidazole	fongicide		
395	Ac+	5	Imazamethabenz-methyl	PPP	imidazolinone	herbicide		X
396	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Imazamox	PPP		herbicide		
397	Ac+	1	Imazosulfuron	PPP		herbicide		
398	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	22 15 14 7	Imidaclopride	PPP	néonicotinoïde	insecticide		X
399	H <sub>2</sub> O+	1	Indanazoline	médicament				
400	Ac+	1	Iponazole	PPP	triazole	fongicide		
401	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Ipratropium	médicament				
402	Ac+	1	Iprobenfos	PPP	organophosphoré	fongicide		
403	H <sub>2</sub> O+	1	Irbésartan	médicament				
404	Ac+	1	Isazophos	PPP	nématicide	insecticide		
405	Ac+	2	Isoaminile Peak 1	médicament				
406	Ac+	2	Isoaminile Peak 2	médicament				
407	Ac+	7	Isocarbophos	PPP	organophosphoré	insecticide		
408	Ac+	2	Isocarbophos Fragn 273	PPP	organophosphoré	fongicide		
409	Ac+	2	Isoconazole	médicament		antibiotique		
410	Ac+	1	Isofenphos Fragn 245	PPP	organophosphoré	insecticide		
411	Ac+	1	Isoniazide	médicament		antibiotique		
412	Ac+ H <sub>2</sub> O+	7 7	Isoprocab	PPP		herbicide		
413	Ac+	1	Isoprothiolane	PPP		fongicide		
414	Ac+ H <sub>2</sub> O+	16 2	Isoproturon	PPP	phénylurées	herbicide		
415	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Isopyrazam	PPP	phénylamide	fongicide		
416	Ac+ H <sub>2</sub> O+	8 4	Isoxaben	PPP	benzamide	herbicide		
417	Ac+	6	Isoxadifen-ethyl	PPP		herbicide		
418	Ac+	1	JWH-007	drogue		stimulant		
419	Ac+	1	JWH-018	drogue				
420	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 6	JWH-018-Adamantoyl. AB-001	drogue				
421	Ac+	1	JWH-018-M-4-OH-Ind	drogue				
422	Ac+	1	JWH-019	drogue				
423	Ac+	1	JWH-073	drogue				

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
424	Ac+	1	JWH-073-2-Methyl	drogue				
425	Ac+	1	JWH-073-3-Methyl	drogue				
426	Ac+	1	JWH-073-M-7-OH-Ind	drogue				
427	Ac+	1	JWH-180	drogue				
428	Ac+	1	JWH-201	drogue				
429	Ac+	4	JWH-250	drogue				
430	Ac+	1	JWH-251	drogue				
431	Ac+	1	JWH-302	drogue				
432	Ac+ H <sub>2</sub> O+	7 2	Kavain	médicament		antiépileptique		
433	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Ketobemidone	médicament		analgésique		
434	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	5 1 1 2	Ketoprofen	médicament				
435	Ac+	2	Ketorolac	médicament				
436	Ac+	1	KIF-3535-M-31 (metabolite of Mepanipyrim)	PPP		fongicide	X	
437	Ac+	1	Kresoxim-methyl	PPP		fongicide		
438	H <sub>2</sub> O+	1	Labétalol	médicament				
439	Ac+	1	Lasalocid (NH <sub>4</sub> )	médicament	vétérinaire	antibiotique		
440	Ac+	1	Laudanosine	médicament			X	
441	Ac+	3	Lethane 384	PPP		insecticide		
442	Ac+	4	Levetiracetam	médicament				
443	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Levobunolol	médicament		B-bloquant		
444	Ac+ H <sub>2</sub> O+	13 2	Linuron	PPP	phénylurées	herbicide		X
445	Ac+	1	Lopinavir	médicament		antiviral VIH		
446	Ac+	5	Lovastatin	médicament				
447	Ac+	1	Lycopsamine	PPP		insecticide		
448	Ac+	1	Malathion	PPP	organophosphoré	insecticide		
449	Ac+	38	Maleic Hydrazide	PPP		herbicide		
450	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 2	Marbofloxacin	médicament	fluoroquinolone	antibiotique		
451	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 3	MBDB	drogue	phényléthylamine	stimulant		
452	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 1	m-CPP	drogue	pipérazine	stimulant		
453	Ac+	6	MDA	drogue				
454	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 3	MDAI	drogue				
455	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 2	MDAT	drogue				
456	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	MDDMA	drogue				
457	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 3	MDEA	drogue				
458	Ac+ H <sub>2</sub> O+	7 18	MDMA	drogue	amphétamine	ecstasy		
459	H <sub>2</sub> O+	2	MDPBP	drogue				
460	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	MDPPP	drogue		ecstasy		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
461	Ac+	1	MDPV	drogue	cathinone			
462	Ac+	2	Mebendazole	médicament	benzimidazoles	antihelminthique		
463	Ac+	1	Medazepam	médicament	benzodiazépine			
464	Ac+	4	Medroxyprogesterone 17-acetate	médicament				
465	Ac+	1	Mefenacet	PPP		herbicide		
466	Ac+	1	Mefenpyr-diethyl	PPP		herbicide		
467	Ac+	16	Melamine	produit industriel	métabolite	additif	X	
468	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 1	Mephedrone	drogue	amphétamine			
469	Ac+	1	Mephosfolan	PPP	organophosphoré	insecticide		
470	Ac+	4	Meptazinol	médicament		analgésique		
471	Ac-	1	Mercaptobenzothiazole	produit industriel		additif		
472	Ac+	1	Merphos	PPP	organophosphoré	herbicide		X
473	Ac+	1	Merphos	PPP	organophosphoré	herbicide		X
474	Ac+	1	Merphos	PPP	organophosphoré	herbicide		X
475	Ac+	1	Merphos	PPP	organophosphoré	herbicide		X
476	Ac+	2	Merphos	PPP	organophosphoré	herbicide		X
477	Ac+	7	Merphos	PPP	organophosphoré	herbicide		X
478	Ac+	16	Merphos	PPP	organophosphoré	herbicide		X
479	Ac+	27	Merphos	PPP	organophosphoré	herbicide		X
480	Ac+ H <sub>2</sub> O+	31 40	Merphos	PPP	organophosphoré	herbicide		X
481	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 5	Mescaline	drogue				
482	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 1	Mesosulfuron-methyl	PPP	sulfonylurée	herbicide		
483	H <sub>2</sub> O+	1	Mésotrione	PPP		herbicide		
484	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 2	Metalaxyl	PPP		fongicide		
485	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac-	3 3 1	Metamitron	PPP		herbicide		
486	Ac+ H <sub>2</sub> O+	14 3	Metazachlor Fragm 210	PPP		herbicide		
487	Ac+ H <sub>2</sub> O+	12 10	Metconazole	PPP	triazole	fongicide		
488	Ac+ H <sub>2</sub> O+	13 1	Metenolone acetate	médicament	androgène et stéroïde	anabolisant		
489	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 2	Metformin	médicament	biguanide			
490	Ac+ H <sub>2</sub> O+	12 5	Methabenzthiazuron	PPP	phénylurées	herbicide		
491	Ac+	1	Methadone	médicament	opioïde	analgésique		
492	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 1	Methamphetamine	drogue				
493	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 6	Methcathinone	drogue				
494	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 21	Methedrone	drogue				
495	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 3	Methfuroxam	PPP		fongicide		
496	Ac+	4	Methiocarb (Mercaptodimethur)	PPP		insecticide		
497	Ac+	1	Methiocarb-sulfone	PPP		insecticide	X	

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
498	H <sub>2</sub> O+	1	Méthocarbamol	médicament				
499	Ac+	3	Methomyl Fragm 88	PPP	carbamate	insecticide		X
500	Ac+ H <sub>2</sub> O+	38 9	Methoprene Peak 1 Fragm 279	PPP	ester carboxylique	insecticide		
501	Ac+ H <sub>2</sub> O+	36 9	Methoprene Peak 2 Fragm 279	PPP	ester carboxylique	insecticide		
502	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Methoprotrotyne	PPP	triazine	herbicide		
503	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 1	Methothrin	PPP		insecticide		
504	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 3	Methoxetamine	drogue				
505	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	Methoxyphenamine	médicament	amphétamine			
506	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 2	Methylone (MDMC)	drogue		stimulant		
507	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 2	Methylphenidate	médicament		stimulant		
508	Ac+	3	Methylprednisolone	médicament		anti-inflammatoire		
509	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 3	Methyltestosterone	médicament		anabolisant		
510	H <sub>2</sub> O+	1	Métipranolol	médicament				
511	Ac+	1	Metoclopramide	médicament		neuroleptique		
512	Ac+ H <sub>2</sub> O+	34 9	Metolachlor	PPP	organochloré	herbicide		X
513	Ac+ H <sub>2</sub> O+	28 25	Metolcarb Fragm 109	PPP	carbamate	insecticide		
514	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 3	Metrafenone	PPP	benzophénone	fongicide		
515	Ac+ H <sub>2</sub> O+	30 34	Mevinphos Peak 2	PPP	organophosphoré	insecticide		
516	Ac+	2	Mexiletine	médicament				
517	Ac+	3	MGK-264 Peak 2	PPP	additif	insecticide		
518	H <sub>2</sub> O+	1	Minoxidil	médicament				
519	Ac+	1	MN-25	drogue				
520	Ac+	1	Modafinil	médicament				
521	Ac+ Ac-	2 1	Monensin (NH <sub>4</sub> )	médicament	vétérinaire	antibiotique		
522	H <sub>2</sub> O+	1	Monocrotaline-N-oxide	produit naturel		alcaloïde	X	
523	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Monolinuron	PPP	phénylurées	herbicide		
524	Ac+	3	Monuron	PPP	phénylurées	herbicide		
525	Ac+	1	Moxaverine	médicament				
526	Ac+ H <sub>2</sub> O+	9 3	Moxisylyte	médicament				
527	Ac+ H <sub>2</sub> O+	14 8	N.N-Diethyl-m-toluamide. DEET	PPP		insecticide		
528	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 4	N-2-4-Dimethylphenylformamide (DMF. Metabolite Amitraz)	PPP	métabolite	insecticide	X	
529	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 2	Nabumetone	médicament		anti-inflammatoire		
530	Ac+ H <sub>2</sub> O+	15 7	Nandrolone	médicament	stéroïde	anabolisant		
531	Ac+	7	Nandrolone phenylpropionate	médicament	stéroïde	anabolisant		
532	Ac+	7	Nandrolone Phenylpropionate	médicament	stéroïde	anabolisant		
533	Ac+ H <sub>2</sub> O+	21 9	Naphthalene acetamide	hormone		régulateur de croissance		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
534	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Naproanilide	PPP		herbicide		
535	Ac+ H <sub>2</sub> O+	16 12	Napropamide	PPP	acétamide	herbicide		
536	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 2	Naproxen	médicament				
537	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Naptalam (N-1-Naphthylphthalamicacid)	PPP		herbicide		
538	Ac-	18	Narasin	médicament		vétérinaire		
539	Ac+	2	n-Butyl Tadalafil	médicament				
540	Ac+	1	N-Desmethylpentadol	médicament		métabolite	X	
541	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	20 4 13 9	Neburon	PPP	phénylurées	herbicide		
542	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 7	Neospiramycin I (M+2H+MeOH)	médicament	macrolide	antibiotique		
543	Ac+ H <sub>2</sub> O+	10 6	N-Ethylamphetamine	drogue	amphétamine	stimulant		
544	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 3	Nicosulfuron	PPP	sulfonylurée	herbicide		
545	Ac+ H <sub>2</sub> O+	40 40	Nicotinamide	médicament		vitamine PP ou B3		
546	Ac+ H <sub>2</sub> O+	7 11	Nicotine	drogue	alcaloïde	psychotrope		
547	Ac+	5	Nifedipine	médicament				
548	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Nifenazone	médicament				
549	Ac+	2	Niflumic acid	médicament				
550	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac-	4 2 3	Nigericin (NH <sub>4</sub> )	médicament		antibiotique		
551	H <sub>2</sub> O+	14	Nikéthamide	médicament				
552	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 3	N-Isopropylsalicylamide	médicament		analgésique		
553	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	Norcocain	drogue			X	
554	Ac+	1	Norcodeine	médicament	analgésique	métabolite	X	
555	H <sub>2</sub> O+	2	Noréphédrine (Cathin. Phénylpropanolamine)	médicament				
556	Ac+ H <sub>2</sub> O+	10 5	Norethisterone	hormone	oestrogène	progestatif		
557	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 7	Norethisterone acetate	médicament		progestatif		
558	Ac+ H <sub>2</sub> O+	7 26	Norfenefrine	médicament				
559	H <sub>2</sub> O+	4	Norfentanyl	drogue			X	
560	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 2	Normethadone	médicament		analgésique		
561	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 7	Nortramadol	médicament		analgésique	X	
562	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Norverapamil	médicament			X	
563	Ac+	5	N-Propylamphetamine	drogue				
564	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 1	Octhilinone	PPP		fongicide		
565	H <sub>2</sub> O+	2	O-Desméthyl-dinortramadol	médicament		analgésique	X	
566	H <sub>2</sub> O+	1	O-Desméthyl-nortramadol	médicament		analgésique	X	
567	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	O-Desmethyltramadol	médicament		analgésique	X	
568	Ac+	1	Ofloxacin	médicament	fluoroquinolone	antibiotique		



Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
569	Ac+	6	Ofurace	PPP		fongicide		
570	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 6	Ormetoprim	médicament	antibiotique	vétérinaire		
571	Ac+	1	Oryzalin	PPP		herbicide		
572	Ac+	4	Oxabetrinil	PPP		herbicide		
573	Ac+	1	Oxadiazon	PPP		herbicide		
574	Ac+	4	Oxadixyl	PPP		fongicide		X
575	Ac+	1	Oxamyl Fragm 90	PPP	carbamate	insecticide		
576	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 2	Oxamyl oxime	PPP	métabolite	insecticide	X	
577	H <sub>2</sub> O+	1	Oxcarbazépine	médicament				
578	Ac+	1	Oxprenolol	médicament		B-bloquant		X
579	Ac+	4	Oxycarboxin	PPP		fongicide		
580	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Pacloutrazole	PPP		herbicide		
581	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	10 23 3 1	Paracetamol	médicament		antalgique		
582	Ac+ H <sub>2</sub> O+	8 1	Paraoxon	PPP	organophosphoré	insecticide	X	X
583	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 1	Pemoline	drogue		stimulant		X
584	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Penconazole	PPP		fongicide		
585	Ac+ H <sub>2</sub> O+	13 3	Pendimethalin Fragm 212	PPP		herbicide		
586	Ac+	1	Pentdrone	drogue	amphétamine	alcaloïde		X
587	Ac+	1	Permethrin Peak 3 (NH4)	PPP	répulsif	insecticide		X
588	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Pethoxamid	PPP		herbicide		
589	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Phenacetin	médicament		analgésique		X
590	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 8	Phenazone	médicament		analgésique		
591	Ac+	1	Phendimetrazine	médicament		coupe-faim		
592	Ac+	1	Phenelzine	médicament		anxiolytique		
593	Ac+	2	Phenformin	médicament				
594	H <sub>2</sub> O+	1	Phéniramine	médicament				
595	Ac+ Ac-	8 1	Phenmedipham	PPP	carbamate	herbicide		
596	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 12	Phenmetrazine	drogue		stimulant		
597	Ac+	21	Phenothrin (tech) Peak 1	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		
598	H <sub>2</sub> O+	1	Phenprocoumon	médicament				
599	Ac+	3	Phentermine	médicament	amphétamine	coupe-faim		X
600	Ac+	1	Phenyltoloxamine	médicament		antihistaminique		
601	H <sub>2</sub> O+	5	Pholédrine	médicament				
602	Ac+	1	Phosalone	PPP		insecticide		
603	Ac+	1	Phosmet	PPP		insecticide		X
604	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Phosmet-oxon	PPP	métabolite	insecticide	X	
605	Ac+	1	Phoxim	PPP	organophosphoré	insecticide		X

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
606	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	P-hydroxyamphétamine	drogue	amphétamine		X	
607	Ac+	8	P-hydroxyamphétamine	drogue	amphétamine		X	
608	Ac+	1	P-Hydroxymesocarb	médicament		métabolite	X	
609	H <sub>2</sub> O+	5	P-Hydroxy-méthamphétamine	drogue			X	
610	Ac+	1	Picolinafen	PPP		herbicide		
611	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 1	Picoxystrobin	PPP		fongicide		
612	H <sub>2</sub> O+	1	Pilocarpine	médicament				
613	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Pindolol	médicament		B-bloquant		
614	Ac+	1	Piperazine	médicament		antihelminthique		
615	H <sub>2</sub> O+	1	Pipéridacétildénafil	médicament				
616	Ac+ H <sub>2</sub> O+	15 1	Piperonylbutoxide Fragm 177	PPP	synergisant	insecticide		
617	H <sub>2</sub> O+	1	Pipradrol	médicament				X
618	Ac+ H <sub>2</sub> O+	9 5	Pirenzepine	médicament				
619	Ac+	1	Piretanide	médicament				
620	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 6	Pirimicarb	PPP		insecticide		
621	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Pirimicarb Desmethyl	PPP		insecticide	X	
622	Ac+	1	Pirimicarb Desmethylformamido-	PPP		insecticide	X	
623	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 4	PMA	autres				
624	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	PMMA	produit industriel				
625	Ac+	2	Prednisolone	médicament	stéroïde	anti-inflammatoire		
626	Ac+	1	Prednisone	médicament	stéroïde	anti-inflammatoire		
627	Ac+	2	Pregabalin	médicament				
628	Ac+	1	Primaquine	médicament		antipaludéen		
629	H <sub>2</sub> O+	8	Primidone	médicament				
630	Ac+ H <sub>2</sub> O+	16 14	Prochloraz	PPP		fongicide		
631	Ac+ Ac-	1 1	Procymidone	PPP	dicarboximide	fongicide		
632	Ac+	1	Profoxydim 2	PPP		herbicide		
633	Ac+ H <sub>2</sub> O+	28 1	Progesteron	hormone	stéroïde	féminine		
634	Ac+ H <sub>2</sub> O+	29 1	Progesterone	hormone	stéroïde	féminine		
635	Ac+	1	Proguanil	médicament		antipalludique		
636	Ac-	1	Prohexadione	PPP		herbicide		
637	Ac+	3	Promecarb	PPP		insecticide		
638	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 3	Prometon	PPP	triazine	herbicide		
639	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 3	Prometryn	PPP	triazine	herbicide		
640	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 3	Prometryn (Caparol)	PPP	triazine	herbicide		
641	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Propafenone	médicament				
642	Ac+	1	Propamocarb	PPP		fongicide		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
643	Ac+	3	Propargite (NH4)	PPP		insecticide		
644	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 2	Propazine	PPP	triazine	herbicide		
645	H <sub>2</sub> O+	3	Propham	PPP		herbicide		
646	Ac+ H <sub>2</sub> O+	17 15	Propiconazole I	PPP	triazole	fongicide		
647	Ac+ H <sub>2</sub> O+	17 15	Propiconazole II	PPP	triazole	fongicide		
648	Ac+ H <sub>2</sub> O+	17 15	Propiconazole Peak 1	PPP	triazole	fongicide		
649	Ac+ H <sub>2</sub> O+	16 15	Propiconazole Peak 2	PPP	triazole	fongicide		
650	H <sub>2</sub> O+	1	Propoxur	PPP		insecticide		
651	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Propranolol	médicament		B-bloquant		
652	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	18 8 4 3	Propyzamide (Pronamide)	PPP		herbicide		
653	Ac+ H <sub>2</sub> O+	11 10	Prosulfocarb	PPP	carbamate	herbicide		
654	Ac- H <sub>2</sub> O+ H <sub>2</sub> O-	2 11 11	Prothioconazole	PPP	triazole	fongicide		
655	Ac+ H <sub>2</sub> O+	16 17	Prothioconazole desthio	PPP	triazole	fongicide	X	
656	H <sub>2</sub> O+	1	Pseudoéphédrine	médicament				
657	Ac+	3	Pymetrozine	PPP		insecticide		
658	Ac+ H <sub>2</sub> O+	7 12	Pymetrozine	PPP	pyridine	insecticide		
659	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 4	Pyracarbolid	PPP		fongicide		
660	Ac+	1	Pyraclofos	PPP	organophosphoré	insecticide		
661	Ac+ H <sub>2</sub> O+	15 2	Pyraclostrobin	PPP		fongicide		
662	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 1	Pyranocoumarin	médicament				
663	Ac+	12	Pyrethrin I	PPP	pyréthrinoïde	insecticide		
664	Ac+	2	Pyrethrin II	PPP	pyréthrinoïde	insecticide		
665	Ac+ H <sub>2</sub> O+	15 11	Pyrethrins: Cinerin I	PPP	pyréthrinoïde	insecticide		
666	Ac+ H <sub>2</sub> O+	18 2	Pyrethrins: Cinerin II	PPP	pyréthrinoïde	insecticide		
667	Ac+	30	Pyrethrins: Jasmolin I	PPP	pyréthrinoïde	insecticide		
668	Ac+	5	Pyrethrins: Jasmolin II	PPP	pyréthrinoïde	insecticide		
669	H <sub>2</sub> O+	4	Pyridoxine	médicament				
670	Ac+	3	Pyrifluquinazon	PPP		insecticide		
671	Ac+	1	Pyrifthalid	PPP		herbicide		
672	Ac+ H <sub>2</sub> O+	3 1	Pyrimethanil	PPP		fongicide		
673	Ac+ H <sub>2</sub> O+	10 16	Pyroquilon	PPP		fongicide		
674	H <sub>2</sub> O+	3	Pyrvinium	médicament				
675	Ac+	1	Quinalphos	PPP	organophosphoré	insecticide		
676	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 4	Quinmerac	PPP		herbicide		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
677	Ac+	1	Quinoclamine	PPP		herbicide		
678	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Quinoxiphen	PPP		fongicide		X
679	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Rabenzazole	PPP		insecticide		
680	Ac+	2	RCS-4	drogue	cannabinoïde			
681	Ac+	3	RCS-4-ortho	drogue	cannabinoïde			
682	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 3	Resmethrin Peak 1	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		
683	Ac+ H <sub>2</sub> O+	5 2	Resmethrin Peak 2	PPP	pyréthri-noïde	insecticide		
684	H <sub>2</sub> O+	1	Retrorsine	produit naturel	alcaloïde			
685	Ac+	2	Retrorsine-N-oxide	produit naturel	alcaloïde	métabolite	X	
686	H <sub>2</sub> O+	1	Rilménidine	médicament				
687	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 3	Ritalinic acid	médicament		métabolite	X	
688	H <sub>2</sub> O+	2	Ritodrine	médicament				
689	H <sub>2</sub> O+	1	Rizatriptan	médicament				
690	Ac+	3	Rotenone	PPP		insecticide		
691	Ac+ H <sub>2</sub> O+	24 33	Salicylamide	médicament		analgésique		
692	Ac-	3	Salicylic acid	médicament		humain		
693	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac-	2 2 5	Salinomycin (NH <sub>4</sub> )	médicament	antibiotique	vétérinaire		
694	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 3	Sebuthylazine	PPP	triazine	herbicide		
695	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Selegiline	médicament	amphétamine			
696	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Senecionine	produit naturel	alcaloïde	métabolite	X	
697	Ac+	3	Seneciophylline	produit naturel	alcaloïde	métabolite	X	
698	Ac+	1	Sertindole	médicament		neuroleptique		
699	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Silthiofam	PPP		fongicide		
700	Ac+ H <sub>2</sub> O+	12 2	Simazine	PPP	triazine	herbicide		X
701	Ac+ H <sub>2</sub> O+	21 21	Simazine 2-Hydroxy	PPP	triazine	herbicide	X	
702	H <sub>2</sub> O+	1	Simétryne	PPP		herbicide		
703	Ac+	4	Simvastatin (NH <sub>4</sub> ) ou (Na)	médicament	statine	adduit		
704	Ac+	2	Sotalol	médicament		B-bloquant		
705	Ac+	1	Spinetoram J	PPP		insecticide		
706	Ac+	1	Spinosyn B or K (first of 3-4 peaks)	PPP		insecticide		
707	Ac+	1	Spinosyn B or K (middle of 3-4 peaks)	PPP		insecticide		
708	Ac+	8	Spiromesifen	PPP	kétoénole	insecticide		
709	Ac+	1	Spirotetramate	PPP		insecticide		
710	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Spirotetramate-enol	PPP	métabolite	insecticide	X	
711	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 1	Spirotetramate-mono-hydroxy	PPP	métabolite	insecticide	X	
712	Ac+	8	Spiroxamine Peak 1	PPP	divers	fongicide		
713	Ac+	8	Spiroxamine Peak 2	PPP	divers	fongicide		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
714	Ac+	1	Strychnine	médicament				
715	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 5	Sulfabenzamide	médicament		antibiotique		
716	Ac+	9	Sulfacloamide	médicament		antibiotique		
717	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	Sulfadimidine. Sulfamethazine	médicament		antibiotique		
718	Ac+	1	Sulfadoxine	médicament		antibiotique		
719	H <sub>2</sub> O+	2	Sulfaéthoxyypyridazine	médicament				
720	Ac+	1	Sulfalene	médicament		antibiotique		
721	Ac-	2	Sulfamérazine	médicament	vétérinaire	antibiotique		
722	Ac-	1	Sulfamonométhoxine	médicament	vétérinaire	antibiotique		
723	Ac+	1	Sulfaquinoxaline	médicament	vétérinaire	antibiotique		
724	H <sub>2</sub> O+	1	Sulfisomidine	médicament				
725	Ac- H <sub>2</sub> O-	1 1	Sulfometuron-methyl	PPP		herbicide		
726	Ac+	34	Sulfotepp	PPP		insecticide		
727	H <sub>2</sub> O+	1	Sulindac	médicament				
728	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 29	Synephrine	médicament	alcaloïde	médicament également		
729	Ac+	1	Tacrine	médicament				
730	Ac+	2	Tadalafil	médicament				
731	Ac+ H <sub>2</sub> O+	18 22	Tebuconazole	PPP	triazole	fongicide		
732	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	1 1 1 1	Tebufenozide Fragn 297	PPP	larvicide	insecticide		
733	Ac+	1	Tebufenpyrad	PPP		insecticide		
734	Ac+ H <sub>2</sub> O+	8 5	Tebutame	PPP		herbicide		
735	Ac+	2	Teflubenzuron (Na)	PPP		insecticide		
736	Ac+	3	Tefluthrin (NH <sub>4</sub> )	PPP		insecticide		
737	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 2	Telmisartan	médicament				
738	Ac+	1	Tepraloxym Peak 2	PPP		herbicide		
739	Ac+	1	Terbinafine	médicament		antimycosique		
740	Ac+	2	Terbufos sulfone	PPP	organophosphoré	insecticide	X	
741	Ac+	2	Terbufos-Oxon-sulfone	PPP	organophosphoré	insecticide	X	
742	Ac+ H <sub>2</sub> O+	10 13	Terbufos-Oxon-sulfoxide	PPP	organophosphoré	insecticide	X	
743	Ac+	1	Terbufos-sulfoxid	PPP	organophosphoré	insecticide	X	
744	Ac+	1	Terbutaline	médicament				
745	Ac+ H <sub>2</sub> O+	19 3	Terbutylazine	PPP	triazine	herbicide		X
746	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 3	Terbutryn	PPP	triazine	herbicide		
747	Ac+ H <sub>2</sub> O+	13 7	testosterone	hormone	stéroïde			
748	Ac+	1	Testosterone benzoate	médicament	androgène et stéroïde	anabolisant		
749	Ac+ H <sub>2</sub> O+	23 2	Testosterone propionate	médicament	androgène et stéroïde	anabolisant		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
750	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	6 9 3 5	Tetraconazole	PPP	triazole	fongicide		
751	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Tetroxoprim	médicament				
752	Ac+	1	Tetryzoline	médicament				
753	Ac+	5	THC	drogue	cannabinoïde	psychoactif		
754	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac- H <sub>2</sub> O-	9 3 5 3	THC-COOH, 11-COOH-THC, 11-nor-9-Carboxy-THC	drogue	cannabinoïde	psychoactif	X	
755	Ac+ Ac-	18 1	THC-OH. 11-OH-THC	drogue	cannabinoïde	psychoactif	X	
756	Ac+ H <sub>2</sub> O+	8 1	Theobromine	produit naturel	méthylxanthine			
757	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac-	6 2 1	Theophylline	médicament				
758	Ac+ H <sub>2</sub> O+ Ac-	6 2 1	Theophylline	médicament				
759	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 3	Thiabendazole	PPP		fongicide		
760	Ac+	5	Thiaclopride	PPP	néonicotinoïde	insecticide		X
761	Ac+	4	Thiamethoxam	PPP	néonicotinoïde	insecticide		X
762	Ac+	1	Thidiazuron	hormone	cytokinine	régulateur de croissance		
763	Ac+	4	Thidiazuron	PPP		herbicide		
764	Ac+	2	Thiofanox sulfoxide	PPP	métabolite	insecticide	X	
765	Ac+	2	Thiram (Tetramethylthiuramdisulfide.TMTD) Fragm 88	PPP		fongicide		X
766	Ac+	1	Tiamulin	médicament	vétérinaire	antibiotique		
767	H <sub>2</sub> O+	1	Tiapride	médicament				
768	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Tiemonium	médicament		antispasmodique		
769	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	TMA	drogue	amphétamine			
770	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 3	Tolazoline	médicament		antispasmodique		
771	Ac+	2	Tolbutamide	médicament		hypoglycémique		
772	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 2	Toliprolol	médicament				
773	H <sub>2</sub> O+	1	Tolméfine	médicament				
774	Ac+	2	Tolnaftate	médicament		antifongique		
775	Ac+ H <sub>2</sub> O+	11 37	Tolycaine	médicament	amide	anesthésique		
776	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 2	Tralkoxydim 1 (minor)	PPP		herbicide		
777	Ac+	1	Tralkoxydim 1 (minor)	PPP		herbicide		
778	H <sub>2</sub> O+	1	Tramadol	médicament				
779	Ac+	1	Trandolapril	médicament				
780	Ac+ H <sub>2</sub> O+	7 19	Tranexamic acid	médicament		antihémorragique		
781	Ac+	3	Trapidil	médicament				
782	Ac+	1	Trazodone	médicament				
783	Ac+	3	Trenbolone	hormone		anabolisant		

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
784	Ac+	1	Triadimefon	PPP		fongicide		
785	Ac+ H <sub>2</sub> O+	7 2	Triadimenol I Fragam 70	PPP		fongicide		
786	Ac+ H <sub>2</sub> O+	7 2	Triadimenol II Fragam 70	PPP		fongicide		
787	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 2	Triallate	PPP		herbicide		
788	Ac+	1	Triamcinolone acetonide acetate	hormone		anti-inflammatoire		
789	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Triamterene	médicament		diurétique		
790	Ac-	9	Triazamate	PPP		insecticide		X
791	Ac+	7	Triazoxide	PPP		fongicide		
792	Ac+	2	Tribufos (Merphos oxide. DEF)	PPP	organophosphoré	herbicide		
793	Ac+ Ac-	1 4	Triclocarban	médicament		antiseptique, antifongique		
794	Ac+	1	Trietazine	PPP	triazine	herbicide		
795	Ac+	5	Trifloxystrobin	PPP		fongicide		
796	Ac+	2	Triflumizol	PPP		fongicide		
797	Ac+	2	Triflumizol Metabolite FM-6-1	PPP	métabolite	fongicide	X	
798	Ac+ Ac-	3 3	Triflursulfuron-methyl	PPP		herbicide		
799	H <sub>2</sub> O-	1	Triforine	PPP		fongicide		
800	Ac+ H <sub>2</sub> O+	12 10	Trimethacarb (2.3.5-) Fragam 137	PPP	carbamate	insecticide		
801	Ac+	5	Trimethoprim	médicament	pyrimidine	antibiotique		
802	Ac+	2	Trinexapac-ethyl	PPP	acide carboxylique	herbicide		
803	Ac+ H <sub>2</sub> O+	4 6	Triphenylphosphate	produit industriel				
804	Ac+	1	Tropium	médicament				
805	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 1	Tulobuterol	médicament	patch			X
806	H <sub>2</sub> O+	6	Tyramine	produit naturel				
807	Ac+ H <sub>2</sub> O+	16 11	Uniconazole	PPP	triazole	fongicide		
808	Ac+	1	Vamidothion	PPP	organophosphoré	insecticide		X
809	Ac+	7	Vamidothion Fragam 146	PPP	organophosphoré	insecticide		X
810	H <sub>2</sub> O+	1	Venlafaxine	médicament				
811	Ac+ H <sub>2</sub> O+	38 7	Vigabatrin	médicament		anticonvulsant		
812	H <sub>2</sub> O+	1	Vincamine	médicament				
813	Ac-	4	Warfarin (ou coumaphène)	médicament PPP	Humain	Anticoagulant rodenticide		
814	Ac+	1	WIN-55-212-2	médicament	agoniste	récepteur cannabinoïde		
815	Ac+	1	XLR-12	drogue	cannabinoïde			
816	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	XMC I	PPP		insecticide		
817	Ac+ H <sub>2</sub> O+	2 1	XMC II	PPP		insecticide		
818	Ac+	1	XMC III	PPP		insecticide		
819	Ac+	2	XMC IV	PPP		insecticide		
820	H <sub>2</sub> O+	2	Yohimbine	médicament				

Ref	Extrait	Nombre détection	Analyte	Nature	famille	composé	Métabolite	Interdit ou obsolète
821	Ac+ H <sub>2</sub> O+	6 4	Zeranol	hormone		anabolisant		
822	H <sub>2</sub> O+	1	Zolmitriptan	médicament				
823	Ac+ H <sub>2</sub> O+	1 2	Zonisamide	médicament		antiépileptique		
824	Ac+	2	Zotepine	médicament		antipsychotique		
825	Ac+	2	Zoxamide	PPP		fongicide		

**Annexe 54 : Activité des composés organiques détectés en analyse non ciblée « suspect » dans les sols français**

Analyte	N° CAS	Activité
1-(4-isopropylphenyl)-3methyl-urea	34123-57-4	Métabolite de l'isoproturon.
1.2.3.6-Tetrahydrophthalimide (cis-)	1469-48-3	Métabolite
17 $\alpha$ -estradiol	57-91-0	Hormone féminine (ovaire, placenta)
17 $\alpha$ -ethinylestradiol	57-63-6	Dérivé estradiol à usage contraceptif
17 $\alpha$ -Methyltestosterone	58-18-4	Hormone masculine : traitement puberté retardée, cancer du sein, ménopause, ostéoporose, anémie aplasique, alimentation poisson pour masculinisation de l'élevage
17 $\beta$ -estradiol	50-28-2	Hormone féminine sexuelle (ovaire) pour le maintien de la fertilité chez les femelles.
1-Naphthylacetic acid (NH <sub>4</sub> )	25545-89-5	Phytohormone agissant sur la croissance des plantes
1-Pipéronylpipérazine	32231-06-4	Drogue de synthèse retrouvé dans les pilules d'ecstasy
2-5-DMA (2,5-diméthoxyamphétamine)	2801-68-5	Psychoactif, psychédélique
2-Benzyltetronic acid	3734-22-3	Solubilisant du médicament 4-aminophénazone ou aminopyrine (pyrazolone analgésique, anti-inflammatoire, antipyrétique)
2C-D (2,5-Diméthoxy-4-méthylphénéthylamine ou 1-(2,5-diméthoxy-4-méthylphényl)-2-aminoéthane	24333-19-5	Hallucinogène psychédélique
2C-E [1-(2,5-Diméthoxy-4-ethylphényl)-2-aminoéthane]	71539-34-9	Hallucinogène psychédélique
2C-H	3600-86-0	Hallucinogène psychédélique
2C-P [2-(2,5-diméthoxy-4-propylphényl)ethanamine]	207740-22-5	Hallucinogène psychédélique
2-Hydroxyibuprofen ou [2,4'-(2-Hydroxy-2-méthylpropyl)phényl]propionique acid]	51146-55-5	Métabolite de l'ibuprofène, médicament anti-inflammatoire non stéroïdien et analgésique (arthrite, dysménorrhée primaire, pyrexie)
2-hydroxyterbutylazine	66753-07-9	Métabolite de la terbutylazine (herbicide interdit en France mais autorisé en Espagne, Italie, Belgique, Luxembourg).
2-Phenethylamine	64-04-0	Alcaloïde stimulant du système nerveux (action sur cerveau, libido, humeur) produite par le cerveau lors d'activité sportive, présence dans le chocolat
4-Aminoantipyrine (4-AAP)	83-07-8	Métabolite de l'aminopyrine qui est un médicament analgésique, anti-inflammatoire et antipyrétique
4-Benzamidosalicylic acid	13898-58-3	Traitement de la tuberculose
4-Chlorophenoxyacetic acid (4-CPA)	122-88-3	Herbicide, régulateur de croissance de plantes comme les tomates et la vigne
4-F-Methcathinone ou Flephedrone ou 4 FMC	447-40-5	Drogue osychostimulante.
4-Formylaminoantipyrine (4-FAA)	1672-58-8	Métabolite du médicament 4-aminophénazone ou aminopyrine (pyrazolone analgésique, anti-inflammatoire, antipyrétique)
4-MEC (4-méthylethylcathinone ou 4-méthyl-N-ethylcathinone)	1225617-18-4	Drogue psychostimulante et entactogène classée stupéfiant depuis 2012 (remplacement de la méphédronne)
4-MePPP [4'-Méthyl- $\alpha$ -pyrrolidinopropiophenone ]	28117-80-8	Drogue stimulante
4-Methoxy-1.3-phenylenediamine	615-05-4	Colorant utilisé pour le textile d'habillement



Analyte	N° CAS	Activité
4-Methylbuphedrone	1336911-98-8	Drogue stimulante
4-MTA	14116-06-4	Drogue de synthèse. 4-méthylthioamphétamine
5-Aminosalicilic acid ou méسالamine ou méسالazine	89-57-6	Traitement de maladies inflammatoires du côlon et intestin (rectocolite hémorragique, maladie de Crohn)
5-APB [5-(2-aminopropyl)benzofuran]	286834-81-9	Composé empathogène psychoactif
5-MeO-AMT (5-méthoxy- $\alpha$ -méthyltryptamine)	1137-04-8	Hallucinogène psychédélique puissant.
5-MeOT	608-07-1	Hallucinogène psychédélique puissant.
6-APB [6-(2-Aminopropyl)benzofurane]	286834-85-3	Composé empathogène psychoactif
6-méthyl-2-thiouracil	56-04-2	Traitement de l'hyperthyroïdie
6-phényl-2-thiouracil	36822-11-4	Réactif utilisé dans la synthèse d'agents antifongiques
6-propyl-2-thiouracil	51-52-5	Médicament antithyroïdien pour le traitement de l'hyperthyroïdie et la maladie de Graves-Basedow (sécrétion excessive d'hormone thyroïdienne)
Acebutolol	37517-30-9	Médicament antihypertenseur et antiarythmique (tachycardie, infarctus du myocarde)
Aceclidine	827-61-2	Collyre pour le traitement du glaucome
Acéclofénac	89796-99-6	Antiinflammatoire non stéroïdien pour le traitement de l'arthrose.
Acequinocyl	57960-19-7	Acaricide. Lutte contre les acariens phytophages. Persistance d'action lors d'essais de plein champ
Acetaminodantrolene	41515-09-7	Traitement de l'hyperthermie maligne induite par les anesthésiques halogénés et/ou curare chez l'adulte et l'enfant
Acetamiprid	135410-20-7	Lutte contre les insectes piqueurs-suceurs (thrips, mouche blanche, cicadelles, cochenilles, pucerons) et les mineuses. Utilisation sur les principales cultures maraîchères (tomate, aubergine, courge, melon, poivron, ...). Néonicotinoïde interdit depuis le 01 septembre 2018 (acétamipride, clotianidine, imidaclopride, thiaclopride et thiamétoxame) avec possibilité de dérogation d'utilisation (acétamipride, thiaclopride). Responsable de la forte mortalité des abeilles.
Acetochlor Framg 224	34256-82-1	Désherbage pré-levée du maïs
Aclonifen	74070-46-5	Traitement des cultures oléoprotéagineuses
Adenine	73-24-5	Base nucléique de l'ADN et ARN. Présence dans l'alimentation (levures de bière, pain, thé). Vitamine B4.
Adenosine	58-61-7	Libération par les neurones et cellules gliales. Composition de l'ADN (adénine attachée à un ribose), ATP, ADP, AMPc. Médicament pour la tachycardie (vasodilatateur).
Ajmaline	4360-12-7	Alcaloïde classé comme agent antiarythmique
Alachlor Framg 238	15972-60-8	Interdit depuis le 18 juin 2008. Traitement du maïs et du soja. Souvent en association avec le linuron. Synonyme = métachlore
Alanycarb Framg 238	83130-01-2	Traitement des cultures de fruits, légumes et tabac. Dégradation en un pesticide Méthomyl.
Albendazole oxide	54029-12-8	Agent antihelminthique.
Aldicarb-sulfone	1646-88-4	Métabolite de l'aldicarbe, insecticide interdit depuis 2003.
Aldicarb-sulfoxyde Framg 132	1646-87-3	Métabolite de l'aldicarbe, insecticide interdit depuis 2003.
Allethrin I	584-79-2	Produit synthétique rentrant dans la composition des produits anti-poux. Composé produit naturellement par les chrysanthèmes : 35% pyréthrine I, 33% pyréthrine II, 5% Jasmoline I, 4% Jasmoline II, 10% cinérine I, 14% cinérine II.
Allethrin II	497-92-7	Produit synthétique rentrant dans la composition des produits anti-poux. Composé produit naturellement par les chrysanthèmes : 35% pyréthrine I, 33% pyréthrine II, 5% Jasmoline I, 4% Jasmoline II, 10% cinérine I, 14% cinérine II.
Almitrine	27469-53-0	Traitement des bronchopneumopathies chroniques obstructives
$\alpha$ -ET ou $\alpha$ -Ethyltryptamine	2235-90-7	Drogue de synthèse psychédélique, stimulante et entactogénique.
$\alpha$ -PPP	19134-50-0	Drogue de synthèse entrant dans la composition des pilules d'ecstasy. Psychostimulant.
$\alpha$ -PVP	14530-33-7	Drogue de synthèse apparue en 2010, nommée Flakka, provoquant une vague de crises psychotiques et d'accidents très médiatisés.
Alprénolol	13655-52-2	$\beta$ -bloquant non sélectif pour le traitement de l'angine de poitrine
Altretamine	645-05-6	Agent alkylant indiqué dans le traitement des cancers de l'ovaire et des cancers bronchiques à petites cellules.
Ametryn	834-12-8	Herbicide interdit depuis 2003. Traitement des cultures de cannes à sucre, ananas, bananes.

Analyte	N° CAS	Activité
Amfepramone	134-80-5	Médicament utilisé pour le traitement de l'obésité. Médicament suspendu en 1999 et retiré du marché en 2006 en France.
Amidephrine	37571-84-9	Médicament sympathomimétique indiqué dans le traitement des rhinites aiguës, chroniques, vasomotrices et allergiques.
Aminocarb (Metacil)	2032-59-9	Insecticide
Aminoglutéthimide	125-84-8	Médicament. Traitement des crises, du syndrome de Cushing, du cancer du sein et du cancer de la prostate.
Aminorex	2207-50-3	Métabolite du lévamisole, un vermifuge utilisé pour adultérer la cocaïne.
Amiodarone	1951-25-3	Médicament antiarythmique de classe III selon la classification de Vaughan-Williams. Traitement de nombreux troubles du rythme cardiaque, notamment supraventriculaires et/ou dans un objectif antiangineux.
Amisulpiride	53583-79-2	Neuroleptique, antidépresseur
Amitrole	61-82-5	Traitement des arbres fruitiers, arbres et arbustes d'ornement, du maïs, du coton et de la vigne. Produit d'imprégnation du bois. Fabrication de savons, détergents et produits d'entretien.
Amphetamine	300-62-9	Stimulant sur le psychisme et l'organisme. Classé comme stupéfiant en France depuis 1967.
Amrinone	60719-84-8	Médicament pour le traitement de l'insuffisance cardiaque congestive.
AMT. $\alpha$ -Methyltryptamine	299-26-3	Produit psychédélique, stimulant et entactogène. Molécule commercialisée en URSS comme antidépresseur puis réapparu en 2000 comme drogue.
Anilofos	64249-01-0	Traitement du riz, maïs et blé.
Apophedrin (Phenylethanolamine ou PEOH)	7568-93-6	Médicament vasoconstricteur (action sur l'activité cardiovasculaire).
Apronalide	528-92-7	Médicament hypnotique et sédatif. Retiré du marché (sauf au Japon) car responsable d'un purpura thrombocytopénique.
Arecoline	63-75-2	Utilisé comme vermifuge pour animaux.
Asenapine	65576-45-6	Traitement de la schizophrénie et des troubles bipolaires.
Asulam	3337-71-1	Herbicide pour le traitement des prairies, pâturages et de l'arboriculture.
Atraton	1610-17-9	Herbicide pour le traitement des zones non agricoles (voirie, voie ferrée).
Atrazine	1912-24-9	Traitement des cultures de maïs, blé, sorgho, cannes à sucre. Herbicide interdit depuis 2003 en UE.
Atrazine 2-Hydroxy	2163-68-0	Métabolite de l'atrazine obtenu par hydrolyse.
Atrazine-desethyl	6190-65-4	Métabolite de l'atrazine, herbicide interdit depuis 2003 en Union Européenne.
Atrazine-desisopropyl	1007-28-9	Métabolite de l'herbicide atrazine
Atropine	51-55-8	Antispasmodique. Antidote de gaz de combat neurotoxique
AvermectinB1a (Abamectin) (NH4)	65195-57-5	Propriétés antihelminthiques et insecticides.
AvermectinB1b (Abamectin) (NH4)	65195-57-5	Propriétés antihelminthiques et insecticides.
Axeen Isomer 1 (Proxabarbal. Proxibarbital)	2537-29-3	Médicament contre l'anxiété et les migraines.
Azinphos-methyl (Guthion) Fragn 160	2642-71-9	Insecticide pour le traitement des céréales, pommes de terre, riz, tabac, citron, légumes.
Aziprotryne	4658-28-0	Traitement des cultures de légumes, sorgho, tournesol. Composé des années 1960 devenu obsolète.
Azithromycin	83905-01-5	Antibiotique de la famille des macrolides
Azoxystrobin	131860-33-8	Traitement des cultures de céréales, fruits, légumes, rosier, gazon.
Baclofen	1134-47-0	Relaxant musculaire et antispasmodique. Traitement de la spasticité causée par la sclérose en plaques, lésions ou maladie de la moelle épinière. Traitement de la dépendance à l'alcool.
Barbital	57-44-3	Barbiturique, somnifère
BB-22	1400742-42-8	Cannabinoïde synthétique indolique
BDB	107447-03-0	Drogue 1-(3,4-méthylènedioxyphényl)butane ?
Beclamide	501-68-8	Sédatif et anticonvulsif. Traitement médical passé pour le contrôle des troubles du comportement et la schizophrénie.
Beflubutamid	113614-08-7	Herbicide pour le traitement des céréales.
Benalaxyl	71626-11-4	Fongicide pour les légumes bulbes, aubergines, concombres, melons, poireaux, pommes de terre, vigne et tomates.
Benomyl (decomposed to Carbendazim) Fragn 192	17804-35-2	Interdit en UE et France depuis 2002. Traitement des semences, sols, denrées entreposées contre le botrytis, oïdium, tavelure, ...

Analyte	N° CAS	Activité
Benoxacor	98730-04-2	Herbicide pour la protection des cultures de maïs, millet, sorgho et moha. Composé phytoprotecteur utilisé en combinaison avec l'herbicide métolachlore ou s-métolachlore.
Benzethonium (chloride)	121-54-0	Agent antiseptique présent dans les trousseaux de premier secours, savons et lingettes antibactériennes.
Benzocaïne	94-09-7	Médicament anesthésique topique pour engourdir la peau et les muqueuses (nez, lèvres).
Benzododecinium	7281-04-1	Antiseptique local de faible activité et désinfectant (collyre).
Benzoxonium	19379-90-9	Antiseptique et désinfectant.
Benzoylécgonine	519-09-5	Drogue. Principal métabolite de la cocaïne, catalysée dans le foie et excrétée dans les urines.
Benzthiazuron	1929-88-0	Herbicide pour lutter contre les mauvaises herbes à feuilles larges dans différentes cultures.
β-méthasone 17-valérate	2152-44-5	Médicament pour traiter l'eczéma (crème, pommade, lotion, mousse).
Bethanidine	55-73-2	Médicament. Antagoniste adrénergique et d'agent antihypertenseur.
Bifenazate Fragm 198	149877-41-8	Insecticide, acaricide contre les tétranyques (acariens).
Bifenox	42576-02-3	Herbicide pour cultures de céréales et de graminées fourragères.
Bioallethrin	584-79-2	Insecticide contre les moustiques et répulsif d'insectes.
Bioresmethrin	28434-01-7	Traitement des cultures de blé.
Bisoprolol	66722-44-9	Traitement de l'angine de poitrine.
Bitertanol	55179-31-2	Fongicide pour les cultures de betteraves et les arbres fruitiers.
Bixafen	581809-46-3	Traitement des céréales
bk-MDDMA	109367-07-9	Produit psychotique.
Boldenone	846-48-0	Androgène stimulant fortement l'appétit. Utilisé à l'origine pour améliorer la performance et la stature des chevaux. Utilisé en médecine vétérinaire et en musculation humaine.
Boscalide	188425-85-6	Traitement contre les champignons pathogènes pour les cultures de blé, fruits, légumes et vigne.
Bromobutide	74712-19-9	Protection de la culture du riz au Japon.
Bromuconazole	100-100-949	Fongicide interdit depuis 2008 dans UE.
Brucine	357-57-3	Médicament alcaloïde pour la régulation de la pression sanguine.
BTS 40348 (métabolite prochloraz)	67747-01-7	Métabolite de la prochloraz, fongicide.
BTS 44595 (métabolite prochloraz)	139520-94-8	Métabolite de la prochloraz, fongicide.
BTS 44596 (métabolite prochloraz)	139542-32-8	Métabolite de la prochloraz, fongicide.
Budesonide	51333-22-3	Anti-inflammatoire utilisé pour le traitement de l'asthme, la rhinite non infectieuse, les polypes nasaux et pour soigner la maladie de Crohn.
Bufexamac	2438-72-4	Médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique. Elle était utilisée pour lutter contre les dermatoses, les dermatites de contact, l'eczéma et le prurit.
Bunitrolol	34915-68-9	β-bloquant utilisé pour le rythme cardiaque et la prévention d'infarctus
Buphedrone	408332-79-6	Stimulant non destiné à la consommation humaine mais à la recherche scientifique.
Bupirimate	41483-43-6	Fongicide contre les oïdiums de plusieurs cultures légumières et fruitières.
Buprofezine	953030-84-7	Insecticide interdit depuis 2008 en UE.
Buspirone	36505-84-7	Médicament anxiolytique pour traiter l'anxiété.
Butocarboxim-sulfoxid Fragm 132	34681-24-8	Métabolite du Butocarboxim, insecticide pour traiter les cultures de légumes, arbres fruitiers, agrumes, coton.
Butoxycaine	3772-43-8	Médicament, agent cardiovasculaire, hypnotique, anesthésique et analgésique
Buturon	3766-60-7	Herbicide jamais autorisé en France. Autres usages ? Dérivé d'autres molécules ?
Butylone	17762-90-2	Drogue de synthèse. Psychostimulant antactogène ou empathogène.
Cadusafos	95465-99-9	Insecticide et nématicide interdit depuis le 15 décembre 2008. Utilisé pour le traitement des cultures de légumes, cannes à sucre, agrumes, tabac et bananiers.
Caffeine	58-08-2	Stimulant psychotrope et léger diurétique.
Cambendazol	26097-80-3	Traitement des infections de l'estomac et de l'intestin (antihelminthique). Produit vétérinaire antihelminthique, lutte contre les parasites du tube digestif d'herbivores
Cannabidiol	13956-29-1	Drogue présente dans le cannabis et le chanvre industriel. Produit à effets psychoactifs, de sédation et de somnolence.

Analyte	N° CAS	Activité
Cannabinol	521-35-7	Drogue. Cannabinoïde produit par l'oxydation du tétrahydrocannabinol en présence de lumière et d'air.
Canrenone	976-71-6	Diurétique. Traitement de l'hirsutisme chez les femmes. Egalement métabolite actif de la spironolactone (médicament pour le traitement de l'hypertension).
Caproylesorcinol	3144-54-5	Répulsif d'insectes.
Capsaïcine	404-86-4	Composant actif du piment. Utilisations médicinales et pharmaceutiques sous forme de crème. Soulagement des douleurs articulaires et neuropathies périphériques (dues à un zona, au VIH, neuropathie diabétique), des douleurs inflammatoires (arthrite ou polyarthrite rhumatoïde), arthrose ou rhumatismes. Administrée aussi en hôpitaux et les centres spécialisés dans la prise en charge de la douleur.
Captopril	62571-86-2	Traitement de l'hypertension artérielle
Carbachol	51-83-2	Médicament. Agent parasymphomimétique produisant une constriction de l'iris et du corps ciliaire conduisant à une diminution de la pression intraoculaire.
Carbamazépine	298-46-4	Médicament anticonvulsivant, thymorégulateur et antimaniaque, également indiquée dans le traitement des douleurs neuropathiques.
Carbamazépine-10.11-époxyde	36507-30-9	Métabolite de la carbamazépine utilisée pour le traitement de l'épilepsie
Carbaryl	63-25-2	Protection des cultures pour alimentation animale, graines oléagineuses, plantes à fibres, pelouse, animaux de compagnie et bétail. Carbaryl, produit vétérinaire à base de carbaryl, contre les poux, puces, acariens et tiques interdit en avril 2007.
Carbaryl Fragm 145	63-25-2	Traitement de cultures de fruits.
Carbendazim	10605-21-7	Interdit en UE depuis 2009. Traitement de la vigne.
Carbetamide Fragm 192	16118-49-3	Herbicide utilisé pour la protection des cultures de chicorées, oléagineuses, fruits à noyau, légumineuses, pommier, tournesol et vignes.
Carbofuran	1563-66-2	Insecticide et nématicide interdit depuis le 13 décembre 2008. Traitement des cultures fruitières et maraichères.
Carbofuran 3-keto-	16709-30-1	Métabolite du carbofuran, insecticide et nématicide interdit depuis le 13 décembre 2008. Traitement des cultures fruitières et maraichères.
Carbofuran-3-hydroxy	16655-82-6	Métabolite du carbofuran, insecticide.
Carbosulfan	55285-14-8	Insecticide en France interdit depuis le 13 décembre 2008. Traitement des fruits (fraises), betteraves industrielles et fourragères, maïs, pommes de terre, tournesol.
Carboxin	5234-68-4	Fongicide pour lutter contre les maladies des semences et des semis. (charbon, pourriture, brûlure) sur l'orge, les haricots, le colza, le maïs, le coton, l'avoine, les oignons, les arachides, ...
Carboxybuprofen	15935-54-3	Métabolite de l'ibuprofène, médicament pour soulager les symptômes de l'arthrite, de la dysménorrhée primaire, de la pyrexie et utiliser comme analgésique, spécialement en cas d'inflammation.
Carbutérol	34866-47-2	Traitement de l'asthme bronchique
Carisoprodol	78-44-4	Médicament à action centrale, indiqué principalement pour le traitement de courte durée des lombalgies aiguës.
Carvone	99-49-0	Issu de l'alimentation : cumin, aneth, menthe verte. Utilisé en agriculture aux Pays-Bas pour éviter la germination des pommes de terre.
Cathine	492-39-7	Composé alcaloïde présent à l'état naturel dans l'arbuste Catha edulis (Khat). Principal produit de dégradation de la cathinone.
Cathinone	71031-15-7	Produit issu des feuilles du Khat, arbuste de la corne africaine et de la péninsule arabe.
CC-2201		Drogue de synthèse.
Cetirizine	83881-51-0	Médicament antihistaminique utilisé dans le traitement de l'allergie, du rhume des foies et de l'angioedème.
CGA 321113 (Trifloxystrobin Métabolite)	252913-85-2	Métabolite de la trifloxystrobin, fongicide pour traiter l'oïdium et l'antracnose des fruits et produits agricoles.
Chlométhoxyfen	32861-85-1	Herbicide obsolète autrefois utilisé contre les mauvaises herbes du riz.
Chlorantraniliprole	500008-45-7	Insecticide efficace sur les lépidoptères des cultures fruitières et légumières, contre l'eudémis et la cochylys sur la vigne, contre la pyrale du maïs, et contre le doryphore sur pomme de terre, tomate et aubergine.
Chlorantraniliprole	500008-45-7	Insecticide efficace sur les lépidoptères des cultures fruitières et légumières, contre l'eudémis et la cochylys sur la vigne, contre la pyrale du maïs, et contre le doryphore sur pomme de terre, tomate et aubergine.
Chlorazanyl	118-75-2	Agent chimiothérapeutique anticancéreux.
Chlordimeform	6164-98-3	Insecticide et acaricide, interdit, pour lutter contre les acariens et les tiques. Produit cancérigène.
Chlorfenprop-méthyl	14437-17-3	Herbicide obsolète utilisé pour le traitement de la folle avoine dans les cultures de céréales d'hiver.
Chloridazone	1698-60-8	Herbicide interdit depuis 31/12/2018. Fin d'utilisation au 31/12/2020. Traitement des betteraves.

Analyte	N° CAS	Activité
Chlormequat	7003-89-6	Traitement régulateur de la croissance des céréales, graminées fourragères et gazons.
Chloropyramine	59-32-5	Traitement de la conjonctivite allergique, rhinite allergique, asthme bronchique.
Chlorotoluron	15545-48-9	Herbicide pour le traitement des cultures de blé, orge, triticale, seigle et contre les cultures porte-graine (lupin, dactyle, fétuque, brome).
Chlorphenethazine	2095-24-1	Traitement médical pour les conjonctivite allergique, rhinite allergique, prurit, urticaire, œdème de Quincke.
Chlorpropham Fragm 172	101-21-3	Herbicide employé comme anti-germinatif pour le stockage des pommes de terre.
Chlorpyrifos	2921-88-2	Insecticide et acaricide pour le traitement des cultures de céréales, fruits et légumes (Chlorpyrifos-éthyl).
Chromafenozide Fragm 175	143807-66-3	Traitement des fruits, riz, chou, salade, betterave à sucre, plantes ornementales, thé, coton
Cimetidine	51481-61-9	Médicament antihistaminique indiqué dans le traitement de l'ulcère gastroduodénal et du reflux gastro-œsophagien.
Cinnarizine	298-57-7	Médicament antihistaminique prescrit pour les nausées et vomissements dus au mal des transports ou à d'autres sources telles que la chimiothérapie, les vertiges ou la maladie de Ménière
Ciprofloxacine	85721-33-1	Médicament antibiotique pour traiter les infections génitales, urinaires, intestinales, des oreilles, des poumons et des bronches.
Citalopram	59729-33-8	Médicament antidépresseur utilisé pour le traitement de la dépression, associé ou non à des troubles de l'humeur, et dans l'ensemble des troubles de l'anxiété.
Climbazole	38083-17-9	Médicament, agent antifongique topique couramment utilisé dans le traitement des infections fongiques cutanées humaines telles que les pellicules et l'eczéma.
Clobenzorex	13364-32-4	Médicament stimulant de la classe chimique des amphétamines utilisé comme coupe-faim.
Clofibrac acid	882-09-7	Métabolite actif des médicaments hypolipémiants (régulateur de lipides), retrouvé dans l'environnement comme les lacs suisses (clofibrate, étofibrate, théofibrate)
Clomazone (Command)	81777-89-1	Traitement des haricots, choux, concombres, melons, pois, poivrons, riz, soja, courges, coton.
Cloprop	101-10-0	Herbicide et régulateur de croissance de plantes. Obsolète.
Cloquintocet-1-méthyl-hexyl ester	99607-70-2	Traitement herbicide du blé et de l'orge. Molécule également appelée cloquintocet-mexyl.
Clothianidine	210880-92-5	Lutte contre les insectes piqueurs-suceurs (thrips, mouche blanche, cicadelles, cochenilles, pucerons) et les mineuses. Utilisation sur les cultures de maïs, de colza, de blé, d'orge ou encore d'avoine. Enrobage de semences. Principal métabolite toxique du thiaméthoxame. Néonicotinoïde interdit depuis le 01 septembre 2018 (acétamipride, clotianidine, imidaclopride, thiaclopride et thiaméthoxame) avec possibilité de dérogation d'utilisation (acétamipride, thiaclopride). Responsable de la forte mortalité des abeilles.
Corticostérone	50-22-6	Hormone synthétisée en réaction à un stress chez les humains mais aussi chez les oiseaux (sauvages et volailles).
Cortison	53-06-5	Traitement anti-inflammatoire (douleurs articulaires, affections ORL, bronchite chronique) et immunosuppresseur. Métabolite inactif du cortisol produit dans le foie.
Cortisone	53-06-5	Traitement anti-inflammatoire (douleurs articulaires, affections ORL, bronchite chronique) et immunosuppresseur. Métabolite inactif du cortisol produit dans le foie.
Cotinine	486-56-6	Produit de dégradation de la nicotine dans le foie.
Coumatétralyl	5836-29-3	Le coumatétralyl, est un anticoagulant de la famille chimique des hydroxy-4-coumarines qui provoque des hémorragies internes apparaissant progressivement mais de manière fatale pour les rats.
CP 47-497	70434-82-1	Effets analgésiques et utilisé en recherche scientifique
CP 47-497-C8	70434-92-3	Effets analgésiques et utilisé en recherche scientifique
CP 55-940	83002-04-4	Produit psychoactif et stimulant.
Croconazole	77175-51-0	Médicament antifongique pour le traitement des dermatomycoses et des candidoses.
Cyanazine	21725-46-2	Herbicide, interdit depuis 2003, de certaines graminées et de certaines dicotylédones et sélectif des cultures de pois et de maïs.
Cyclizine	82-92-8	Médicament antihistaminique utilisé contre la nausée, les vomissements et les étourdissements associés à la cinétose, au vertige et aux suites d'une anesthésie générale et à l'administration d'opioïdes.
Cycloheximide	66-81-9	Composé produit par la bactérie Streptomyces griseus avec des activités neuroprotectrices, fongicides et anticoronavirales. Utilisé uniquement dans des applications de recherche in vitro.
Cyclovalone	579-23-7	Médicament pour le traitement symptomatique des troubles dyspeptiques : ballonnements épigastriques, lenteur à la digestion, éructations, flatulences, états nauséux.

Analyte	N° CAS	Activité
Cycluron	2163-69-1	Herbicide de certaines graminées et de rares dicotylédones et assez peu sélectif des cultures de carottes, épinard et tournesol.
Cyflufenamid	180409-60-3	Fongicide qui permet de lutter contre l'oïdium de la vigne et des arbres fruitiers.
Cyhalofop butyl	122008-85-9	Herbicide utilisé dans le contrôle en post-levée des mauvaises herbes dans les champs de riz.
Cyhalothrin (lambda-) (NH4)	68085-85-8	Insecticide très toxique pour les abeilles.
Cymiazole	61676-87-7	Médicament vétérinaire utilisé comme ectoparasiticide, également utilisé pour lutter contre les acariens Varroa chez les abeilles.
Cypermethrin	52315-07-8	Insecticide pour les grandes cultures, cultures maraîchères, culture des baies et contre l'attaque du bois rond par le bostryche liséré et les dermestoides.
Cyprazin	22936-86-3	Herbicide pour le traitement du maïs.
Cyproconazole	94361-06-5	Traitement des cultures de blé.
Cyprodinil	121552-61-2	Traitement contre les champignons pathogènes tels que le Piétin-verse et l'oïdium du blé.
Cyromazine	66215-27-8	Insecticide et acaricide. Effet larvicide et contre les diptères. Traitement des tomates et herbes aromatiques. Traitement des élevages contre les mouches.
Daimuron (Dymron)	42609-52-9	Herbicide pour le contrôle des mauvaises herbes et graminées annuelles dans le riz paddy.
Dapsone	80-08-0	Médicament antibiotique pour le traitement des dermatoses, de dermatites bulleuses auto-immunes et de la lèpre.,
DCPMU (1-(3,4-Dichlorophenyl)-3-methylurea) Ou (Monomethyl-diuron)	3567-62-2	Métabolite de l'herbicide diuron
DCPU (1.3.4-dichlorophenyl-urea)	2327-02-8	Métabolite du diuron, herbicide
DDA (2.2-bis(4-chlorophenyl)-acetic acid)	83-05-6	Métabolite de l'insecticide interdit o,p'-DDT
Debrisoquine	1131-64-2	Médicament antidépresseur.
DEET (Diethyltoluamide)	134-62-3	Répulsif contre les insectes (moustiques, tiques, puces, mouches piquantes des étalles, aoûtats). Utilisé sous forme de spray ou de crèmes cutanées.
δ-9-THC	1972-08-3	Substance psychotrope interdite depuis 1970 en France.
Deschloroetizolam	40054-73-7	Anxiolytique pour le traitement de l'anxiété.
Deséthyl-hydroxychloroquine	4298-15-1	Métabolite de l'hydroxychloroquine, médicament administré préventivement contre le paludisme
Desmedipham	13684-56-5	Herbicide.
Desmetryne	1014-69-3	Herbicide
Desoxycortone 21-(3-phenylpropionate)	14007-50-2	Hormone corticoïde.
Desoxycortone enantate	1420-68-4	Traitement de la maladie d'Addison, insuffisance corticosurrénale (humain et chien).
Desmetryne	1014-69-3	Herbicide
Dexfenfluramine	3239-44-9	Médicament aux propriétés anorexigènes (coupe-faim) interdit depuis les années 1990
Diaveridine	5355-16-8	Médicament vétérinaire antiparasitaire et coccidiostatique.
Diazinon-O-analog	962-58-3	Métabolite du diazinon, insecticide organophosphoré non systémique autrefois utilisé pour contrôler l'invasion des cancrelats, du poisson d'argent, des fourmis et des puces dans les constructions résidentielles non-alimentaires.
Dibutylone	802286-83-5	Médicament stimulant des classes de médicaments amphétamine, phénéthylamine et cathinone.
Dichlorophen	97-23-4	Herbicide interdit en UE depuis 2005.
Dicyclanil	112636-83-6	Régulateur de croissance des insectes dans le milieu de l'élevage.
Dienogest	65928-58-7	Progestatif utilisé dans les pilules contraceptives et dans le traitement de l'endométriose. Il est également utilisé dans le traitement hormonal de la ménopause et pour traiter les règles abondantes
Diethofencarb	87130-20-9	Fongicide contre le botrytis
Difenoconazole	119446-68-3	Fongicide pour le traitement de la vigne, des cultures légumières et arboricoles.
Difenoxyuron	14214-32-5	Herbicide pour le traitement des cultures de sorgho, asperges, coton, canne à sucre.
Difenzoquat (Ion I+)	49866-87-7	Herbicide pour les folles-avoines et l'orge de printemps.
Diflubenzuron (Na)	35367-38-5	Insecticide utilisé contre les poux du saumon d'élevage.
Diflufenican	83164-33-4	Herbicide pour le traitement des céréales (blé, orge, seigle), avoine, vigne, arbres, arbustes, voies (non agricoles).



Analyte	N° CAS	Activité
Diflufenzopyr	109293-97-2	Herbicide appliqué dans les pâturages et les sites non cultivés, comme les voies ferroviaires, les emprises de services publics, les pipelines, les emprises d'autoroutes, les passages à niveau, les bords de routes et les aéroports.
Dimefuron	34205-21-5	Herbicide pour le traitement du colza
Dimethachlor	50563-36-5	Herbicide pour le traitement des cultures de colza.
Dimethenamid	87674-68-8	Herbicide pour le traitement des cultures de maïs et betteraves à sucre.
Dimethirimol	5221-53-4	Fongicide commercialisé à partir de 1970 pour lutter contre l'oïdium mais plus homologué en Union Européenne.
Diméthomorphe	110488-70-5	Fongicide contre le mildiou.
Dimethylanilin (N.N-)	121-69-7	Utilisée dans la réticulation de résines polyester et vinyl ester. Précurseur important de la chimie des colorants, (vert malachite, violet de gentiane ou hélianthine).
Dimethylcathinone	10105-90-5	Produit coupe-faim et contre l'hypotension. Drogue récréative en Israël jusqu'en 2006.
Dimethylphthalate	131-11-3	Répulsif contre les insectes. C'est aussi un plastifiant.
Dimetridazole	551-92-8	Médicament vétérinaire. Traitement des infections à protozoaires. Ajouté dans l'alimentation de volailles. Il est interdit dans l'alimentation animale par l'Union Européenne.
Dimoxystrobin	149961-52-4	Fongicide pour le traitement des céréales.
Dinocap (NH4)	39300-45-3	Fongicide interdit depuis 2009.
Dinortramadol	931115-27-4	Métabolite du tramadol, antalgique
Dinotefuran	165252-70-0	Insecticide nicotinoïde pour les cultures de légumes à feuilles, les gazons professionnels et les bâtiments résidentiels et commerciaux.
Dioxacarb	6988-21-2	Insecticide contre les doryphores et les pucerons verts du pêcher.
Diphenamid	957-51-7	Herbicide pour traiter les légumes, le soja, le tabac, les fruits, les pépinières forestières et les plantes ornementales.
Diphenylamine	122-39-4	Fongicide contre de nombreux champignons parasites des fruits (pommes et poires) entreposés.
Disopyramide	3737-09-5	Médicament antiarythmique cardiaque.
Diuron	330-54-1	Herbicide utilisé pour désherber en viticulture notamment, interdit en 2003 en France et 2007 en Union européenne
DMAA Fragm 57 ou méthylhexanamine	105-41-9	Médicament interdit pour la décongestion nasale et surtout utilisé ensuite pour le gain de masse musculaire, l'amélioration des performances athlétiques ou l'aide à la perte de poids
DMT. Dimethyltryptamine	61-50-7	Drogue de synthèse, substance psychotrope puissante (présente de façon naturelle dans plusieurs plantes dont les Psychotria ou Anadenanthera, mais existant aussi sous forme synthétique). Elle est considérée comme un stupéfiant dans certains pays.
Dodine (IonI+) ou doguadine	2439-10-3	Fongicide contre les tavelures du pommier et du poirier, l'antracnose du cerisier et la septoriose du céleri.
DOET	22004-32-6	Drogue de synthèse, hallucinogène psychédélique de la classe des amphétamines.
Drofenine	1679-76-1	Médicament, antispasmodique antimuscarinique utilisé pour détendre les muscles lisses, traitant ainsi des conditions telles que la dysménorrhée et la douleur dans le tractus gastro-intestinal, les voies biliaires et le tractus urogénital.
Dropropizine	17692-31-8	Médicament pour le traitement de la toux causée par des allergies ou un rhume
Ebastine	90729-43-4	Médicament antihistaminique antiallergique.
Ecgonine methyl ester	7143-09-1	Métabolite de la cocaïne.
EG-018	2219320-91-7	Produit psychotrope.
Embutramide	15687-14-6	Anesthésique général rapide. Produit à usage vétérinaire utilisé pour l'euthanasie des équins, bovins, caprins, porcins, volailles, lapins, chiens et chats.
Endosulfan-sulfate	115-29-7	Métabolite de l'insecticide Endosulfan
Endothal	145-73-3	Herbicide sélectif de contact employé contre les plantes tant terrestres qu'aquatiques (algues). Utilisé comme défanant sur les pommes de terre, le houblon, le cotonnier, le trèfle et la luzerne. Biocide pour maîtriser les mollusques et les algues dans les tours de refroidissement.
Ephedrine	299-42-3	Médicament utilisé pour le traitement de l'asthme, de l'obésité ou lors d'interventions chirurgicales pour maintenir une pression artérielle haute.
Epoxiconazole	133855-98-8	Fongicide pour le traitement des cultures de céréales (blé, orge, seigle, triticale), soja, riz, navets, betteraves à sucre, betteraves rouges, bananes, café
Esbiothrine (NH4)	84030-86-4	Biocide utilisé comme insecticide domestique contre les moustiques et mouches piqueuses. Produit non autorisé comme biocide par l'Union Européenne depuis le 22 janvier 2021.
Esculin	531-75-9	Composé aromatique présent dans l'écorce de différentes espèces d'arbres (marronnier commun)
Esprocarb	85785-20-2	Herbicide pour le traitement des rizières.

Analyte	N° CAS	Activité
Estriol	50-27-1	Hormone produite par la femme au cours de la grossesse.
Estrone	53-16-7	En association à la progestérone, l'estrone est utilisée dans la prise en charge d'aménorrhées. L'œstrone ou estrone, est une hormone œstrogène sécrétée par l'ovaire chez la femme non ménopausée, par le placenta en phase de grossesse, et dans une moindre mesure, par les tissus adipeux chez l'homme et la femme ménopausée.
Etaconazole	60207-93-4	Fongicide obsolète utilisé pour lutter contre l'oïdium sur les fruits et autres cultures.
EtG (Ethylglucuronide)	17685-04-0	Métabolite de l'éthanol produit par le foie humain, marqueur de l'alcoolisme.
Ethaboxam	162650-77-3	Fongicide pour le traitement des cultures de céréales, légumes et vignes.
Ethenzamide	938-73-8	Médicament analgésique et un anti-inflammatoire commun utilisé dans le traitement de la fièvre, des maux de tête et d'autres maux et douleurs mineurs. Composé présent dans de nombreux traitements du rhume et de nombreuses prescriptions d'analgésiques.
Ethiofencarb	29973-13-5	Insecticide carbamate utilisé pour lutter contre les pucerons sur les fruits durs et mous et certains légumes.
Ethiofencarb-sulfoxide	53380-22-6	Métabolite de l'insecticide carbamate Ethiofencarb.
Ethion	563-12-2	Insecticide organophosphate et acaricide utilisé sur les cultures en serre, les pelouses, les cultures d'agrumes et de pommes ; également utilisé sur le bétail et les arbres dormants.
Ethirimol	23947-60-6	Fongicide interdit en UE utilisé comme traitement de semences pour des maladies telles que la fonte des semis.
Ethofumesate	26225-79-6	Herbicide benzofurane utilisé sur de nombreuses graminées et de certaines dicotylédones et sélectif des cultures de betteraves.
Ethoprophos. Ethoprop	13194-48-4	Insecticide et nématicide interdit en France depuis 2019 utilisé sur les plantes ornementales, les pommes de terre, les fruits, les noix et autres cultures.
Ethoxyquin	91-53-2	Additif de l'alimentation animale (élevage porcine, aquaculture, aviculture, animaux de compagnie). Interdit depuis le 28 mars 2018 en UE.
Ethylcathinone	18259-37-5	Drogue psychostimulante, ingrédient de « party pills » et d'ecstasy.
Ethylone	1112937-64-0	Drogue psychostimulante entactogène ou empathogène, généralement considéré comme un nouveau produit de synthèse.
Ethylphénidate	57413-43-1	Psychostimulant. Produit interdit depuis 2015
Etiléfrine	709-55-7	Stimulant cardiaque utilisé comme antihypertenseur
Etufenprox (NH4)	80844-07-1	Traitement des cultures de fruits et légumes.
Etoazole	153233-91-1	Traitement insecticide et acaricide pour les fruits à pépins, légumes et le coton.
EtS (NH4)		
Exemestane	107868-30-4	Médicament de la classe des inhibiteurs de l'aromatase utilisé dans le traitement du cancer du sein.
Famphur	52-85-7	Insecticide vétérinaire utilisé contre les larves et les poux.
Fenbuconazole	114369-43-6	Fongicide utilisé à la fois en agriculture, horticulture et viticulture pour contrôler certaines maladies fongiques telles que le mildiou, la pourriture noire et la tavelure.
Fenfuram	24691-80-3	Fongicide systémique, en traitement de semences, contre de nombreux champignons parasites.
Fenhexamid	126833-17-8	Fongicide préventif contre Botrytis cinerea, l'agent de la pourriture grise. Traitement des vignes.
Fenobucarb	3766-81-2	Insecticide carbamate (BPMC) utilisé pour le contrôle des ravageurs hémiptères, sur le riz et le coton.
Fenofibrate	49562-28-9	Médicament indiqué dans le traitement de l'excès de cholestérol et des triglycérides chez les personnes ayant un risque de maladie cardiaque et n'ayant pas réussi à les faire baisser par un régime.
Fenoterol	130156-24-0	Médicament pour l'asthme bronchodilatateur inhalé.
Fenoxanil	115852-48-7	Fongicide utilisé principalement pour le contrôle de la culture du riz.
Fenpropidine	67306-00-7	Fongicide pour traiter des céréales à paille contre l'oïdium du blé et de l'orge.
Fenpropimorph	67564-91-4	Fongicide pour lutter contre l'oïdium et la rouille dans les cultures de céréales.
Fenproporex (NARL)	16397-28-7	Médicament coupe-faim pour le traitement de l'obésité. Retiré du marché en avril 2020 en Union Européenne.
Fenthion-oxon	6552-12-1	Métabolite du fenthion, insecticide, avicide et acaricide.
Fenticonazole	86386-73-4	Médicament d'action locale contient un antifongique de la famille des imidazolés. Utilisé dans le traitement de certaines maladies de la peau, des ongles et des muqueuses dues à des champignons microscopiques (mycoses) : candidose, pityriasis versicolor, dermatophyties...
Fenuron	101-42-8	Herbicide pour le désherbage des zones non cultivées.
Ferimzone	89269-64-7	Fongicide pour le traitement du blé et du riz. Produit interdit en France mais retrouvé dans l'alimentation d'origine extra-européenne.



Analyte	N° CAS	Activité
Fexofenadine	83799-24-0	Médicament antihistaminique utilisé dans le traitement du rhume des foins, des rhinites allergiques, urticaire idiopathique chronique. Métabolite actif de la terféfadine.
Fipronil	120068-37-3	Insecticide pour le traitement des poux chez animaux. Enrobage de semences (maïs). Interdit en UE en 2013 car présentant un risque élevé de survie des abeilles.
Fipronil-sulfide	120067-83-6	Métabolite du fipronil, insecticide et acaricide, écotoxique pour les abeilles d'où interdiction d'usage pour le traitement du maïs depuis juillet 2013.
Fipronilsulfone (NH <sub>4</sub> )	120068-36-2	Métabolite du fipronil, insecticide et acaricide, écotoxique pour les abeilles d'où interdiction d'usage pour le traitement du maïs depuis juillet 2013.
Flamprop-isopropyl	52756-22-6	Herbicide utilisé pour lutter contre la folle avoine.
Flecainide	54143-55-4	Médicament, agent antiarythmique, utilisé pour supprimer certains troubles du rythme cardiaque en régulant le rythme cardiaque.
Flocoumafen	90035-08-8	Rodenticide utilisé pour la dératisation.
Flonicamid	158062-67-0	Insecticide et aphicide systémique, efficace contre certaines autres espèces d'insectes piqueurs-suceurs et permettant de lutter contre les pucerons sur une longue période.
Fluacrypyrim Fragm 205	229977-93-9	Insecticide pour le traitement des cultures légumières, fruitières et fourragères contre les pucerons, sauterelles, cicadelles, vers gris, chenilles. Acaricide également contre les acariens et les tiques.
Fluazinam	79622-59-6	Fongicide. Traitement pommes de terre, vignes, fruits
Flubendazole	31430-15-6	Médicament antihelminthique intestinal à large spectre appartenant à la classe des benzimidazolés. Actif sur les nématodes : oxyures, ascaris, trichocéphales, ankylostomes, par blocage des mécanismes d'absorption nutritive des vers.
Flubenzimine	37893-02-0	Acaricide pour lutter contre toutes les formes d'acariens, mais principalement les larves, d'un grand nombre d'espèces.
Fludioxonil (NH <sub>4</sub> )	131341-86-1	Fongicide pour le traitement des cultures de riz et des fourrages., des semences, des champignons et des fruits.
Fludrocortisone	127-31-1	Médicament pour le traitement de l'insuffisance corticosurrénale, de l'hypotension orthostatique neurogène.
Flufenacet	142459-58-3	Herbicide pour le traitement de l'orge
Flufenoxuron (Na)	101463-69-8	Insecticide pour la protection des animaux d'élevage et des cultures. Elimination des larves et des œufs dans les vignes. Interdit à la vente en 2012 en Union Européenne du fait de sa forte bioaccumulation.
Flumequine	42835-25-6	Médicament antibiotique utilisé dans la prise en charge de cystites.
Fluometuron	2164-17-2	Herbicide de certaines graminées et de certaines dicotylédones et utilisable dans les cultures de blé et de coton. Uniquement approuvé depuis 1986 sur le coton
Fluopicolide	239110-15-7	Fongicide utilisé en agriculture pour contrôler les maladies causées par les oomycètes comme le mildiou de la pomme de terre.
Fluopyram	658066-35-4	Fongicide pour le traitement des cultures des légumes, fruits et la vigne.
Fluotrimazole Fragm 311	57381-79-0	Fongicide pour lutter contre le mildiou dans les cultures de céréales.
Fluoxastrobin	361377-29-9	Fongicide pour le traitement des céréales.
Fluoxetin	54910-89-3	Médicament psychotrope pour le traitement de la dépression de type sévère, des troubles obsessionnels compulsifs, de la boulimie nerveuse, des troubles dysphoriques prémenstruels.
Fluquinconazole	136426-54-5	Fongicide contre nombre de champignons parasites des feuilles et des épis des cultures de blé.
Flurochloridone	61213-25-0	Herbicide pour le traitement des cultures de tournesol, plantes aromatiques, tomates, pommes de terre, graines protéagineuses.
Flurprimidol	56425-91-3	Herbicide régulateur de croissance des plantes. Inhibiteur synthétique de la synthèse gibbérelline.
Flurtamone	96525-23-4	Herbicide interdit depuis 2018 en UE et fin d'utilisation en 2019 en France. Traitement des cultures de céréales d'hiver (blé tendre, orge, escourgeon).
Flusilazole	85509-19-9	Fongicide pour le traitement des fruits et légumes.
Flutriafol	76674-21-0	Fongicide pour le traitement de betteraves, maïs, céréales diverses, ...).
Fluvalinate (tau-)	102851-06-9	Insecticide et acaricide pour le traitement des fruits.
Fluxapyroxad	907204-31-3	Fongicide pour le traitement des céréales.
Fomesafen	72178-02-0	Herbicide pour le traitement des cultures de soja et légumes (haricots).
Formoterol	73573-87-2	Médicament agoniste sélectif avec un effet bronchodilatateur de longue durée. Traitement de fond de l'asthme et de la bronchite chronique.
Furametpyr	123572-88-3	Fongicide pour le traitement du riz.
Furathiocarb	65907-30-4	Insecticide, interdit en UE, systémique du sol pour le maïs, le colza, le sorgho, la betterave à sucre, le tournesol et les légumes.

Analyte	N° CAS	Activité
Furilazole Fragm 220	121776-33-8	Herbicide phytoprotecteur utilisé en combinaison avec l'herbicide acétochlore sur les cultures céréalières
Furosemide Fragm 81	54-31-9	Médicament diurétique de la famille des diurétiques de l'anse, utilisé dans le traitement de l'hypertension artérielle et des œdèmes liés à une insuffisance cardiaque, hépatique ou rénale.
Gemfibrozil	25812-30-0	Médicament pour le traitement des hypertriglycéridémies et dyslipidémies.
GHB Fragm 87	591-81-1	Drogue psychotrope, très puissant dépresseur du système nerveux central, utilisé à des fins médicales ou à des fins détournées.
Gibberellic acid	77-06-5	Régulateur de croissance des plantes, phytohormone
Glufosinate	77182-82-2	Herbicide non sélectif utilisé en agriculture en pulvérisation sur vignes, vergers, légumes et pommes de terre.
Griseofulvin	126-07-8	Antifongique utilisé par voie orale chez les humains et les animaux pour traiter les dermatophytoses sur la peau et les phanères.
Guafenesin	93-14-1	Traitement pour faciliter l'expectoration des glaires en cas d'infection aiguë des voies respiratoires. Sédatif, hypnotique et analgésique. Médicament vétérinaire utilisé pour endormir l'animal avant la narcose par inhalation.
Halofenozide Fragm 105	112226-61-6	Insecticide régulateur de croissance des insectes (moustiques).
Harman		Stupéfiant issu de plantes (harmel).
Hexaconazole	79983-71-4	Fongicide pour le traitement des cultures du blé et de l'orge.
Hexaflumuron	86479-06-3	Insecticide, lutte contre les arthropodes
Histamine	51-45-6	Méiateur chimique synthétisé par les animaux dans de nombreux organes. Activation de la réponse immunitaire.
Histidine	4998-57-6	Constituant des protéines humaines et végétales (soja).
HMA	1428-95-1	5-(N,N-Hexaméthylène)amiloride. Produit antiviral (contre VIH et Coronavirus) utilisé uniquement en recherche.
HMMA	117652-28-5	4-hydroxy-3-méthoxyméthamphétamine, métabolite actif de la 3,4-méthylènedioxyméthamphétamine. Stimulant légèrement plus puissant que la MDMA.
Homatropine	80-49-9	Médicament anti-inflammatoire utilisé dans les collyres
Hordenine	539-15-1	Médicament alcaloïde de la classe des phényléthylamines dont la formule brute est C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ON, extrait des touraillons d'orge (germes d'orge séparés du malt des brasseries). Utilisé comme complément alimentaire pour la perte de poids et la musculation.
HU-210	112830-95-2	Drogue cannabinoïde synthétisée en 1988 à partir du myrténol. 100 à 800 fois plus puissant que le THC naturel du cannabis et a une durée d'action prolongée.
Hydramethylon	67485-29-4	Insecticide utilisé sous forme d'appâts pour les cafards et les fourmis.
Hydrocortisone	50-23-7	Hormone cortisol fournie comme médicament, utilisée pour l'insuffisance surrénocorticale, le syndrome surrénogénital, l'hypocalcémie, la thyroïdite, la polyarthrite rhumatoïde, la dermatite, l'asthme et la bronchopneumopathie chronique obstructive.
Hydrocortisone 21-acetate	50-03-3	Médicament stéroïde corticosurrénalien avec des propriétés anti-inflammatoires.
Hydrocortisone butyrate	13609-67-1	Médicament dermocorticoïde pour traiter l'eczéma de contact, la dermatite atopique, le psoriasis, le prurigo et piqûres d'insectes.
Hydrocortisone valerate	57524-89-7	Médicament pour traiter les démangeaisons et inflammations par des piqûres d'insectes, des réactions allergiques et de l'eczéma.
Hydroxychloroquine	118-42-3	Médicament pour le traitement de la polyarthrite rhumatoïde et pour la prévention du paludisme
Hydroxycotinine	205246-48-6	Métabolite principale de la nicotine retrouvée dans les urines.
Hydroxyzine	68-88-2	Médicament humain anxiolytique (tranquillisant) et antihistaminique antiallergique. Propriétés également sédatives et atropiniques. Traitement de l'anxiété, l'urticaire, les troubles du sommeil chez l'enfant.
Hymexazol	10004-44-1	Fongicide systémique contre quelques champignons parasites telluriques (Pythium, Fusarium, Corticum, etc.), en traitement de semences.
Icaridin	119515-38-7	Insecticide pour la prévention des piqûres moustiques et tiques.
Imazalil	35554-44-0	Fongicide, utilisé comme fongicide sur les fruits en post-récolte (bananes, agrumes), pommes de terre, et dans le traitement des semences ou comme biocide en tant que désinfectant ou produit de protection.
Imazamethabenz-methyl	100728-84-5	Herbicide interdit en Union Européenne depuis 2005 et en France depuis 2006. Traitement des céréales dont le blé et usage non agricole.
Imazamox	114311-32-9	Herbicide de certaines graminées et de certaines dicotylédones et utilisable dans les cultures de haricot, de pois, de colza.
Imazosulfuron	122548-33-8	Herbicide pour le traitement du riz paddy et du gazon.

Analyte	N° CAS	Activité
Imidaclopride	138261-41-3	Insecticide contre les insectes piqueurs-suceurs (thrips, mouche blanche, cicadelles, cochenilles, pucerons) et les mineuses. Utilisation sur les cultures de maïs, de colza, de blé, d'orge ou encore d'avoine. Enrobage de semences. Principal métabolite toxique du thiaméthoxame. Néonicotinoïde interdit depuis le 01 septembre 2018 (acétamipride, clotianidine, imidaclopride, thiaclopride et thiaméthoxame) avec possibilité de dérogation d'utilisation (acétamipride, thiaclopride). Responsable de la forte mortalité des abeilles.
Indanazoline	40507-78-6	Médicament décongestionnant nasal
Ipconazole	125225-28-7	Fongicide pour le traitement des semences de blé. Ce composé ne fait pas l'objet de pharmacovigilance en France.
Ipratropium	60205-81-4	Médicament anticholinergique utilisé dans les bronchopneumopathies obstructives chroniques et l'asthme aigu.
Iprobenfos	26087-47-8	Fongicide utilisé pour le traitement des fruits, légumes et grandes cultures.
Irbésartan	138402-11-6	Médicament antihypertenseur
Isazophos	42509-80-8	Insecticide pour le gazon, maïs et riz. Nématocide de sol pour les bananes, agrumes et autres cultures annuelles.
Isoaminile	77-51-0	Médicament antitussif
Isocarbofos	24353-61-5	Insecticide pour le traitement du riz, des fruits et du coton.
Isocarbofos Fragm 273	24353-61-5	Insecticide pour le traitement du riz, des fruits et du coton.
Isoconazole	27523-40-6	Médicament fongicide et bactéricide pour traiter les candidoses, dermatophyties et pityriasis versicolor.
Isofenphos Fragm 245	25311-71-1	Insecticide pour le gazon et les plantes ornementales.
Isoniazide	54-85-3	Médicament antibiotique utilisé pour la prévention et le traitement de la tuberculose latente et de la tuberculose active.
Isoprocarb	2631-40-5	Herbicide pour le traitement des légumes, riz, canne à sucre, coton.
Isoprothiolane	50512-35-1	Fongicide pour le traitement du riz.
Isoproturon	83164-33-4	Herbicide pour traiter les cultures de blé, orge, seigle, avoine. Désherbant pour les cimetières, aéroports, bords de voies de circulation.
Isopyrazam	881685-58-1	Fongicide pour le traitement du blé, triticale, épeautre et orge.
Isoxaben	82558-50-7	Herbicide pour le traitement des fruits et vignes.
Isoxadifen-ethyl	163520-33-0	Herbicide, agent phytoprotecteur du maïs contre la phytotoxicité de l'herbicide foramsulfuron.
JWH-007	155471-10-6	Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-018	209414-07-3	Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-018-Adamantoyl. AB-001	1345973-49-0	Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-018-M-4-OH-Ind		Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-019	209414-08-4	Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-073	208987-48-8	Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-073-2-Methyl		Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-073-3-Methyl		Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-073-M-7-OH-Ind		Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-180	209414-07-3	Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-201	864445-47-6	Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-250	864445-43-2	Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-251	864445-39-6	Drogue de synthèse cannabinoïde.
JWH-302	864445-45-4	Drogue de synthèse cannabinoïde.
Kavain	500-64-1	Médicament antiépileptique.
Ketobemidone	469-79-4	Médicament, puissant analgésique opioïde synthétique. Efficacité contre la douleur du même ordre que celle de la morphine
Ketoprofen	22071-15-4	Médicament anti-inflammatoire non stéroïdien pour lutter contre les inflammations et la douleur. Utilisé pour les rhumatismes, arthrose, arthrites, tendinites, lombalgies, sciatiques et cruralgies.

Analyte	N° CAS	Activité
Ketorolac	74103-06-3	Médicament anti-inflammatoires non stéroïdiens ou AINS. Utilisé pour le traitement d'une douleur aiguë entraînée par des blessures, des problèmes ou des traitements dentaires, une intervention chirurgicale ou un accouchement.
KIF-3535-M-31 (metabolite of Mepanipyrim)		Métabolite du fongicide Mepanipyrim
Kresoxim-methyl	143390-89-0	Fongicide pour le traitement des céréales, betteraves, vignes, et vergers.
Labétalol	36894-69-6	β-bloquant pour le traitement de l'hypertension artérielle
Lasalocid (NH4)	25999-31-9	Médicament vétérinaire, antibiotique utilisé chez les bovins et volailles comme coccidiostatique et pour favoriser la croissance.
Laudanosine	20412-65-1	N-méthyltétrahydropapavérine, métabolite reconnu des médicaments atracurium et cisatracurium.
Lethane 384	112-56-1	Insecticide de contact contre les moustiques.
Levetiracetam	102767-28-2	Médicament anticonvulsant, antiépileptique.
Levobunolol	47141-42-4	Médicament β-bloquant non sélectif, utilisé par voie topique sous forme de collyre pour gérer l'hypertension oculaire et le glaucome.
Linuron	330-55-2	Herbicide pour le traitement des pommes de terre et carottes. Interdit depuis 2018.
Lopinavir	192725-17-0	Médicament utilisé en association avec le ritonavir, le lopinavir dans la prise en charge d'infections par le VIH. Antiviral, pour usage systémique, inhibiteur des protéases du virus de l'immunodéficience humaine de types 1 et 2 (VIH-1 et VIH-2).
Lovastatin	75330-75-5	Médicament pour baisser la cholestérolémie de personnes risquant une maladie cardiovasculaire à cause de leur hypercholestérolémie.
Lycopsamine	10285-07-1	Produit naturel alcaloïde présent dans la bourrache. Biomarqueur de produits alimentaires tels que des épices, herbes séchées, thés, infusions et compléments alimentaires à base de plantes.
Malathion	122-14-5	Insecticide à large spectre utilisé pour contrôler une grande variété d'insectes suceurs ou mâcheurs, notamment dans des cultures de fruits, de légumes ou de plantes ornementales. Utilisé contre des insectes domestiques, des parasites du bétail (mouches, moustiques, poux).
Maleic Hydrazide	123-33-1	Régulateur de croissance utilisé pour inhiber la germination des pommes de terre.
Marbofloxacin	115550-35-1	Traitement des plaies infectées, abcès, infections urinaires, infections chirurgicales chez le chien et le chat.
MBDB	103818-46-8	Drogue de synthèse. 2-méthylamino-1-(3,4-méthylènedioxyphényl)butane, psychotrope aux propriétés stimulantes et hallucinogènes.
m-CPP	13078-15-4	Drogue de synthèse, médicament psychoactif de la classe des phénylpipérazines, ingrédient de l'ecstasy.
MDA	4764-17-4	Drogue de synthèse. 3,4-méthylènedioxyamphétamine, psychotrope aux propriétés stimulantes, entactogènes.
MDAI	132741-81-2	Drogue de synthèse. 5,6-méthylènedioxy-2-aminoindane, effets entactogènes.
MDAT	101625-35-8	Drogue de synthèse. 6,7-Méthylènedioxy-2-aminotétralin, effets entactogènes.
MDDMA	74698-50-3	Drogue de synthèse. 3,4-méthylènedioxy-N,N-diméthylamphétamine, effets entactogènes.
MDEA	82801-81-8	Drogue de synthèse. 3,4-méthylènedioxy-N-éthylamphétamine, psychotrope empathogène.
MDMA	42542-10-9	Drogue de synthèse (ecstasy). 3,4-méthylènedioxyméthamphétamine, psychostimulant.
MDPBP	784985-33-7	Drogue de synthèse, psychostimulant. 1-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-pyrrolidin-1-ylbutan-1-one.
MDPPP	783241-66-7	Drogue de synthèse (ecstasy), psychotrope. 3',4'-Méthylènedioxy-α-pyrrolidinopropiophenone.
MDPV	687603-66-3	Drogue de synthèse, méthylènedioxyprovalérone, psychostimulant hautement addictif.
Mebendazole	31431-39-7	Médicament antihelminthique utilisé dans les infestations par les vers ronds (Ascaris lumbricoides et Enterobius vermicularis).
Medazepam	2898-12-6	Médicament utilisé pour ses effets anxiolytiques et myorelaxants. Métabolisé en diazépam, puis nordazépam, témazépam et oxazépam.
Medroxyprogesterone 17-acetate	71-58-9	Médicament, forme synthétique de progestérone, utilisé principalement comme contraceptif et pour le traitement de l'endométriose.
Mefenacet	73250-68-7	Herbicide pour les cultures de riz.
Mefenpyr-diethyl	135590-91-9	Herbicide phytoprotecteur herbicide utilisé pour le contrôle sélectif des mauvaises herbes dans les céréales
Melamine	108-78-1	Produit de dégradation de la cyromazine, médicament vétérinaire. Contaminant alimentaire présent dans les plastiques alimentaires, revêtements de canettes, papier, carton et adhésifs.
Mephedrone	1189805-46-6	Drogue de synthèse mimant les effets de la cocaïne, de l'ecstasy ou des amphétamines. Drogue dérivée de la cathinone.
Mephosfolan	950-10-7	Insecticide et acaricide pour le coton, les fruits, les légumes, le maïs et d'autres cultures
Meptazinol	54340-58-8	Médicament analgésique opioïde utilisé en cas de douleur modérée à sévère en obstétrique.

Analyte	N° CAS	Activité
Mercaptobenzothiazole	149-30-4	Additif dans caoutchouc (vêtements, chaussures, préservatifs, diaphragmes, jouets, pneus,...
Merphos	150-50-5	Défoliant interdit par l'Union Européenne depuis 2009 et aux USA. Traitement des cultures de roses, hortensias et coton.
Mescaline	54-04-6	Drogue alcaloïde hallucinogène, effet psychodysléptique.
Mesosulfuron-méthyl	208465-21-8	Herbicide de nombreuses graminées et de certaines dicotylédones, utilisé dans les cultures de céréales.
Mésotrione	104206-82-8	Herbicide de post-levée pour le maïs et maïs doux.
Métalaxyl	70630-17-0	Fongicide utilisé pour contrôler Pythium dans un certain nombre de cultures maraichères et Phytophthora dans les pois
Metamitron	41394-05-2	Herbicide de pré-levée et de post-levée pour les betteraves fourragères et sucrières contre les graminées et dicotylédones annuelles.
Metazachlor Fragn 210	67129-08-2	Herbicide pour le colza, les fraises, les cultures maraichères et les arbustes d'ornement.
Metconazole	125116-23-6	Fongicide pour le traitement du riz, céréales, pois, colza.
Metenolone acetate	153-00-4	Médicament, produit anabolisant par injection intramusculaire pour gagner en masse musculaire. Traitement de l'anémie aplasique.
Metformin	657-24-9	Médicament pour le traitement du diabète de type 2. Effets antihyperglycémiant réduisant la glycémie basale et postprandiale. Traitement de l'obésité.
Methabenzthiazuron	18691-97-9	Herbicide pour le traitement du blé et de l'orge.
Methadone	76-99-3	Médicament opioïde analgésique pour soulager les douleurs et la dépendance aux opioïdes.
Methamphetamine	537-46-2	Drogue de synthèse, stimulant puissant qui crée rapidement un état d'euphorie semblable à celui procuré par la cocaïne
Methcathinone	5650-44-2	Drogue, une des substances actives du Khat, plante subsaharienne cultivée pour ses effets psychotropes proches de l'amphétamine.
Methedrone	530-54-1	Drogue récréative.
Methfuroxam	28730-17-8	Fongicide pour le traitement des semences.
Methiocarb (Mercaptodiméthur)	2032-65-7	Insecticide pour le traitement de semences.
Methiocarb-sulfone	2179-25-1	Métabolite du méthiocarb, insecticide.
Méthocarbamol	532-03-6	Agent myorelaxant pour le traitement de lombalgie aiguë
Methomyl Fragn 88	16752-77-5	Traitement de la luzerne (alimentation animale). Interdit dans l'UE le 21 février 2009.
Methoprene Fragn 279	40596-69-8	Composé utilisé comme larvicide (moustique par exemple). Utilisation pour la démoustication des plans d'eau, dans les élevages animaux, terres incultes, terres boisées, prairies, fossés, égouts.
Methoprotryne	841-06-5	Herbicide pour le traitement de la culture du blé.
Methothrin	34388-29-9	Insecticide
Methoxetamine	1239943-76-0	Drogue de synthèse aux propriétés principalement dissociatives) et psychédélics ;
Methoxyphenamine	5588-10-3	Médicament agoniste des récepteurs $\beta$ -adrénergiques de la classe des amphétamines utilisé comme bronchodilatateur
Methylone (MDMC)	186028-79-5	Drogue de synthèse, psychotrope psychostimulant qualifié aussi d'entactogène ou empathogène
Methylphenidate	113-45-1	Médicament pour le trouble de l'hyperactivité et d l'attention
Methylprednisolone	83-43-2	Médicament anti-inflammatoire stéroïdien utilisé pour son effet anti-inflammatoire puissant et rapide.
Methyltestosterone	58-18-4	Médicament stéroïdien anabolisant pour traiter les hommes ayant une déficience en testostérone, le retard de la puberté, et également utilisé chez les femmes pour traiter le cancer du sein, la douleur mammaire, et les symptômes de la ménopause.
Métipranolol	22664-55-7	Médicament $\beta$ -bloquant utilisé dans les collyres pour le traitement du glaucome
Metoclopramide	364-62-5	Médicament utilisé en médecine humaine et vétérinaire pour stimuler la motilité gastrique et comme anti-reflux gastro-œsophagien.
Metolachlor	51218-45-2	Dés herbant du maïs interdit depuis 2003. Remplacé par le s-métolachlore.
Metolcarb Fragn 109	1129-41-5	Insecticide et acaricide. Traitement du riz, des pommes, agrumes, oignons
Metrafenone	220899-03-6	Fongicide pour la lutte contre l'oïdium de la vigne.
Mevinphos Peak 2	7786-34-7	Insecticide pour le traitement des cultures de fruits et légumes dont laitues et choux.
Mexiletine	31828-71-4	Médicament utilisé pour traiter les rythmes cardiaques anormaux, la douleur chronique et certaines causes de raideur musculaire.

Analyte	N° CAS	Activité
MGK-264 Peak 2	113-48-4	N-(2-Ethyl hexyl) -5-norbornene-2,3-dicarboximide. Ingrédient de certains PPP courants sans aucune qualité pesticide intrinsèque, produit synergiste améliorant la puissance des ingrédients pyréthroides.
Minoxidil	38304-91-5	Vasodilatateur et antihypertenseur pour soigner l'hypertension artérielle.
MN-25	501926-82-5	Drogue de synthèse.
Modafinil	68693-11-8	Médicament psychostimulant utilisé dans le traitement de la narcolepsie et de l'hypersomnie idiopathique. Testé sur un millier de soldats français lors de la guerre du Golfe en 1991, sans même une autorisation du médicament.
Monensin (NH4)	17090-79-8	Médicament vétérinaire, antibiotique isolé chez la bactérie <i>Streptomyces cinnamomensis</i> . Utilisé dans l'alimentation des ruminants pour prévenir la coccidiose, accroître la production d'acide propanoïque et prévenir le déplacement et le volvulus de la caillette chez les bovins.
Monocrotaline-N-oxide	35337-98-5	Produit naturel, alcaloïde pyrrolizidine, métabolite de la monocrotaline présente dans les plantes du genre <i>crotolaria</i> .
Monolinuron	1746-81-2	Herbicide de certaines graminées et de certaines dicotylédones et sélectif des cultures de pomme de terre et d'asperge.
Monuron	150-68-5	Herbicide de nombreuses graminées et de nombreuses dicotylédones et sélectif des cultures d'asperge, de la vigne. Utilisable comme désherbant total des cours et des allées.
Moxaverine	10539-19-2	Médicament vasodilatateur avec une influence sur les propriétés rhéologiques des globules rouges.
Moxisylyte	54-32-0	Médicament. Thymoxamine. Traitement des déficits cognitifs et neurosensoriels, syndromes de Raynaud. Dysfonctionnement de l'érection et éjaculation précoce.
N.N-Diethyl-m-toluamide. DEET	134-62-3	Insecticide, répulsif contre les insectes (moustiques, tiques, puces, mouches piquantes des étables, aoûtats). Utilisé sous forme de spray ou de crèmes cutanées.
N-2-4-Dimethylphenylformamide (DMF. Metabolite Amitraz)	60397-77-5	Métabolite de l'amitraz, insecticide et acaricide utilisé dans le traitement des vergers et le domaine vétérinaire pour lutter contre les tiques, agents de la gale, demodex...
Nabumetone	42924-53-8	Médicament anti-inflammatoire non stéroïdien.
Nandrolone	434-22-0	Séroïde anabolisant dérivé de l'hormone mâle ou testostérone.
Nandrolone phenylpropionate	62-90-8	Séroïde anabolisant androgène pour la croissance musculaire.
Naphthalene acetamide	86-86-2	Phytohormone. Régulateur de croissance des fruits. Auxine synthétique.
Naproanilide	52570-16-8	Herbicide pour le traitement du riz
Napropamide	15299-99-7	Herbicide pour le traitement du colza.
Naproxen	22204-53-1	Médicament anti-inflammatoire non stéroïdien. Traitement des douleurs faibles ou modérées, de la fièvre, de l'inflammation et des arthralgies.
Naptalam (N-1-Naphthylphthalamicacid)	132-66-1	Herbicide pour le traitement du soja, des arachides, des concombres et des melons.
Narasin	55134-13-9	Médicament vétérinaire pour la prévention de la coccidiose chez les poulets
n-Butyl Tadalafil	171596-31-9	Forme d'administration du médicament Tadalafil utilisé pour le traitement des troubles de l'érection.
N-Desmethyhtapentadol	1300037-83-5	Métabolite urinaire et sanguin du médicament analgésique Tapentadol.
Neburon	555-37-3	Herbicide pour le traitement des cultures de colza et du lin.
Neospiramycin I (M+2H+MeOH)	70253-62-2	Médicament. Traitement des infections bactériennes et parasitaires des voies respiratoires, de la bouche, de la peau et des tissus mous. Traitement d'infection par la toxoplasmose chez femme enceinte.
N-Ethylamphetamine	457-87-4	Drogue récréative. A l'origine, médicament coupe-faim.
Nicosulfuron	111991-09-4	Herbicide pour le traitement des cultures de maïs.
Nicotinamide	98-92-0	Médicament administré en solution injectable pour les carences en vitamine PP ou B3.
Nicotine	54-11-5	Drogue, alcaloïde toxique issu de la fumée du tabac.
Nifedipine	21829-25-4	Médicament utilisé pour l'angine de poitrine, l'hypertension artérielle et la maladie de Raynaud,
Nifenzazone	2139-47-1	Médicament utilisé dans le traitement de divers troubles rhumatismaux.
Niflumic acid	4394-00-7	Médicament anti-inflammatoire non stéroïdien, utilisé dans le traitement de l'arthrite rhumatoïde, et, plus généralement, des douleurs musculaires et articulaires, aussi contre certaines douleurs dues à une inflammation de la gorge, des oreilles ou de la bouche.
Nigericin (NH4)	28380-24-7	Médicament vétérinaire, antibiotique isolé chez la bactérie <i>Streptomyces hygroscopicus</i> . Utilisé dans l'alimentation des ruminants pour prévenir la coccidiose, accroître la production d'acide propanoïque et prévenir le déplacement et le volvulus de la caillette chez les bovins.
Nikéthamide	59-26-7	Médicament stimulant du système nerveux central et cardiovasculaire.

Analyte	N° CAS	Activité
N-Isopropylsalicylamide	551-35-9	Médicament analgésique et antipyrétique. Usages similaires à l'aspirine.
Norcocain	18717-72-1	Métabolite de la cocaïne.
Norcodeine	467-15-2	Métabolite de la codéine, médicament opioïde analgésique
Noréphédrine (Cathin. Phénylpropanolamine)	14838-15-4	Décongestionnant nasal et bronchique, utilisé aussi comme anorexigène
Norethisterone	68-22-4	Contraceptif de pilules
Norethisterone acetate	38673-38-0	Médicament progestatif utilisé dans les pilules contraceptives, l'hormonothérapie ménopausique et le traitement des troubles gynécologiques.
Norfenefrine	536-21-0	Agent adrénergique utilisé comme médicament sympathomimétique.
Norfentanyl	1609-66-1	Métabolite du fentanyl, médicament opioïde analgésique. Drogue de rue bon marché
Normethadone	467-85-6	Médicament analgésique opioïde synthétique et un agent antitussif.
Nortramadol	75377-45-6	Métabolite du médicament opioïde analgésique tramadol.
Norverapamil	67018-85-3	Métabolite actif du médicament verapamil lequel est utilisé pour traiter certaines anomalies du rythme cardiaque, l'angine, certaines affections avec une augmentation du volume du muscle cardiaque, et pour traiter l'hypertension artérielle.
N-Propylamphétamine	51799-32-7	Drogue de synthèse psychoactive.
Octhilinone	26530-20-1	Fongicide et antibactérien interdit en UE utilisé pour le traitement du chancre et des arbres fruitiers.
O-Desméthyl-dinortramadol	1235568-21-4	Métabolite du médicament opioïde analgésique tramadol.
O-Desméthylnortramadol	73986-53-5	Métabolite du médicament opioïde analgésique tramadol.
O-Desméthyltramadol	80456-81-1	Métabolite du médicament opioïde analgésique tramadol.
Ofloxacin	82419-36-1	Médicament antibiotique efficace sur les bactéries Gram-négatives et souvent utilisée dans les infections urinaires et digestives.
Ofurace	58810-48-3	Fongicide systémique contre de nombreux champignons parasites, traitement du tournesol.
Ormetoprim	6981-18-6	Médicament vétérinaire antibiotique couramment utilisé dans les industries de l'aquaculture et de la volaille.
Oryzalin	19044-88-3	Herbicide de nombreuses graminées et de certaines dicotylédones et utilisable dans les vignes, les vergers et sur les cultures d'asperge.
Oxabetrnil	94593-79-0	Herbicide phytoprotecteur utilisé en combinaison avec l'herbicide métolachlore pour le traitement des graines de sorgho.
Oxadiazon	19666-30-9	Herbicide utilisable dans les vignes et vergers et sur les cultures d'œillet.
Oxadixyl	77732-09-3	Fongicide interdit depuis 2003, utilisé pour traiter les semences d'une variété de cultures vivrières, ainsi que les pelouses.
Oxamyl Fragm 90	23135-22-0	Insecticide, acaricide et nématocide, utilisé notamment pour le traitement du sol en culture maraîchère contre les nématodes.
Oxamyl oxime	30558-43-1	Métabolite de l'insecticide oxamyl.
Oxcarbazépine	28721-07-5	Médicament antiépileptique et thymorégulateur
Oxprenolol	6452-71-7	Médicament sympathomimétique, utilisé pour traiter l'angine de poitrine, les troubles du rythme cardiaque et l'hypertension artérielle. Interdit et retiré du marché français depuis le début des années 2000.
Oxycarboxin	5259-88-1	Fongicide pour le contrôle des maladies fongiques sur les plantes ornementales, les céréales, les arbres de pépinière et le gazon. Egalement un produit de transformation des PPP.
Paclobutrazole	76738-62-0	Herbicide retardateur de croissance végétale. Antagoniste de l'hormone végétale gibbérelline.
Paracetamol	103-90-2	Médicament antalgique le plus utilisé pour soulager de nombreuses manifestations douloureuses (maux de tête, douleurs dentaires ou articulaires, états grippaux, règles douloureuses, etc.). Il est également efficace contre la fièvre.
Paraoxon	311-45-5	Substance active et métabolite du parathion, insecticide interdit en UE depuis 2002. Utilisé comme médicament ophtalmologique dans le traitement du glaucome.
Pemoline	2152-34-3	Médicament stimulant le système nerveux central, utilisé pour traiter le trouble du déficit de l'attention avec hyperactivité (TDAH) et la narcolepsie. En raison de ses effets toxiques sur le foie, retiré du marché dans plusieurs pays dont la France. Stimulant interdit par l'agence mondiale antidopage.
Penconazole	66246-88-6	Fongicide pour le traitement des fruits, légumes, vignes et fleurs.
Pendimethalin Fragm 212	40487-42-1	Herbicide pour le traitement des carottes, légumes secs et fruits.
Pentedrone	879722-57-3	Drogue stimulante de la famille des cathinones, amphétamines et phénéthylamines. La pentédrone est classée substance interdite en France depuis l'Arrêté du 27 juillet 2012
Permethrin Peak 3 (NH4)	52645-53-1	Insecticide et acaricide interdit depuis 2000 en agriculture. Médicament pour animaux (contre tiques et puces) et humain (anti-poux).



Analyte	N° CAS	Activité
Pethoxamid	106700-29-2	Herbicide pour le traitement des céréales.
Phenacetin	62-44-2	Médicament analgésique retiré du marché en 1983 car néphrotoxique et probablement cancérigène. Utilisé par les dealers pour couper la cocaïne.
Phenazone	60-80-0	Médicament analgésique et un antipyrétique.
Phendimetrazine	634-03-7	Médicament stimulant de la classe chimique de la morpholine utilisé comme coupe-faim.
Phenelzine	51-71-8	Médicament antidépresseur et anxiolytique.
Phenformin	114-86-3	Médicament pour le traitement du diabète
Phéniramine	86-21-5	Médicament antihistaminique pour le traitement d'allergies, urticaires, rhinites allergiques
Phenmedipham	13684-63-4	Herbicide de post-levée pour traiter les betteraves industrielles, fourragères et potagères, les épinards.
Phenmetrazine	134-49-6	Médicament utilisé comme stimulant et aussi comme coupe-faim.
Phenothrin (tech) Peak 1	260002-80-2	Insecticide appelé aussi sumithrine et d-phénothrine, utilisé contre les puces, les tiques et les poux (humains)
Phenprocoumon	435-87-2	Médicament anticoagulant oral
Phentermine	122-09-8	Médicament pour la réduction de l'appétit. En France, inscrit sur la liste des produits stupéfiants depuis le 14 février 2012
Phenyltoloxamine	92-12-6	Médicament antihistaminique.
Pholédrine	370-14-9	Médicament stimulant du système nerveux sympathique utilisé en collyre pour la dilatation de la pupille
Phosalone	2310-17-0	Insecticide et acaricide pour traiter la culture des vignes et des vergers.
Phosmet	732-11-6	Insecticide interdit en 2022, substance active pivot pour la maîtrise des insectes ravageurs du colza.
Phosmet-oxon	3735-33-9	Métabolite de l'insecticide Phosmet.
Phoxim	14816-18-3	Insecticide interdit depuis 2007 contre taupin, ver blanc, noctuelles, pyrale du maïs. Utilisé comme médicament vétérinaire contre les acariens ectoparasites.
P-hydroxyamphétamine	103-86-6	Métabolite de l'amphétamine. Utilisé dans les gouttes ophtalmiques pour dilater la pupille.
P-hydroxyamphétamine	103-86-6	Métabolite de l'amphétamine. Utilisé dans les gouttes ophtalmiques pour dilater la pupille.
P-Hydroxymesocarb	72460-70-9	Métabolite du Mesocarb, médicament pour l'asthénie, l'apathie, l'adynamie et certains aspects cliniques de la dépression et de la schizophrénie, en cours de développement pour la maladie de Parkinson.
P-Hydroxy-méthamphétamine	370-14-9	Métabolite de la méthamphétamine, drogue composée d'éphédrine et de pseudoéphédrine
Picolinafen	137641-05-5	Herbicide d'importantes dicotylédones adventices et utilisable dans les cultures de céréales.
Picoxystrobin	117428-22-5	Fongicide sur blé (dont épeautre), triticale, orge, avoine et seigle.
Pilocarpine	92-13-7	Médicament, agent cholinomimétique pour le traitement de symptômes associés à la sécheresse de la bouche et des yeux
Pindolol	13523-86-9	Médicament pour le traitement de l'hypertension et des angines de poitrine.
Piperazine	110-85-0	Médicament anthelminthique. Traitement de la goutte. Traitement antiparasitaire
Pipériacétildénafil	147676-50-4	Produit intermédiaire pour la préparation des pyrazolopyrimidinones, utilisées pour le traitement de l'impuissance masculine
Piperonylbutoxide Fragm 177	51-03-6	Synergisant utilisé dans de nombreux PPP, en particulier les pyréthriinoïdes. Inhibition de certaines enzymes après ingestion par les insectes.
Pipradrol	467-60-7	Médicament. Stimulant léger du système nerveux central. Interdit dans certains pays
Pirenzepine	28797-61-7	Médicament. Gastrozépine. Traitement ulcères gastroduodénaux
Piretanide	55837-27-9	Médicament. Traitement des hypertension artérielles.
Pirimicarb	23103-98-2	Insecticide contre les pucerons en grandes cultures, arboriculture, cultures maraîchères, cultures de baies et cultures ornementales.
Pirimicarb Desmethyl	30614-22-3	Métabolite du Pirimicarbe
Pirimicarb Desmethylformamido	27218-04-8	Métabolite du Pirimicarbe
PMA	16561-29-8	Phorbol12-myristate13-acetate : stimulant d'origine chimique qui peut activer la protéine kinase C de façon spécifique en se fixant sur le site de reconnaissance du diacylglycérol ; il déclenche alors une flambée respiratoire importante et durable chez le granulocyte neutrophile.
PMMA	9011-14-7	Polyméthacrylate de méthyle. Polymère thermoplastique transparent, plus connu sous le nom de la marque Plexiglas, voire Altuglas. Matériau plastique très commun. Le PMMA peut servir à fabriquer des aquariums, des hublots d'avions, des cockpits d'hélicoptères. Retrouvé aussi dans des panneaux publicitaires, des pièces de décoration, des prothèses dentaires, des lentilles d'appareils photo jetables.



Analyte	N° CAS	Activité
Prednisolone	200-021-7	Médicament glucocorticoïde anti-inflammatoire.
Prednisone	53-03-2	Médicament stéroïde utilisé dans le traitement des formes d'arthrite de type inflammatoire, comme la polyarthrite rhumatoïde, l'arthrite psoriasique, le lupus et la pseudopolyarthrite rhizomélique.
Pregabalin	148553-50-8	Médicament utilisé dans le traitement des douleurs neuropathiques, de l'épilepsie et du trouble anxieux généralisé.
Primaquine	90-34-6	Médicament antipaludéen dérivé de la quinoléine, également utilisé contre la pneumocystose.
Primidone	125-33-7	Médicament barbiturique utilisé contre les épilepsies
Prochloraz	67747-09-5	Traitement des céréales, du colza et des fleurs (seul ou en association avec tébuconazole ou propiconazole ou cyproconazole ou Tétraconazole).
Procymidone	32809-16-8	Traitement herbicide contre les fougères et orties. Traitement fongicide pour les fruits.
Profoxydim	139001-49-3	Herbicide en post-levée du riz.
Progesterone	57-83-0	Hormone féminine issue des ovaires et placenta.
Proguanil	500-92-5	Médicament inactif par lui-même et agissant par l'intermédiaire de son métabolite hépatique, le cycloguanil. Utilisé seul ou en association avec la chloroquine.
Prohexadione	88805-35-0	Herbicide. Régulateur de croissance sur arbres fruitiers
Promecarb	2631-37-0	Insecticide pour les cultures de fruits.
Prometon	1610-18-0	Herbicide pour la suppression des mauvaises herbes à feuilles larges annuelles et vivaces, des broussailles et des graminées, principalement dans des situations non culturales.
Prometryn	7287-19-6	Herbicide de pré- ou post-levée pour le contrôle des graminées annuelles et des mauvaises herbes à feuilles larges dans le coton, les arachides, les légumes, d'autres cultures et la foresterie
Propafenone	54063-53-5	Médicament anti-arythmique de classe Ic, utilisé pour traiter les arythmies auriculaires et ventriculaires.
Propamocarb	24579-73-5	Fongicide systémique utilisé pour lutter contre les maladies du sol, des racines et des feuilles causées par les oomycètes.
Propargite (NH4)	2312-35-8	Acaricide utilisé en agriculture pour tuer les acariens.
Propazine	139-40-2	Herbicide pour gérer ou éradiquer la plupart des graminées annuelles et des mauvaises herbes à feuilles larges.
Propham	122-42-9	Herbicide sélectif utilisé pour le contrôle des graminées annuelles et de certaines mauvaises herbes à feuilles larges. Régulateur de croissance pour le contrôle de la germination des pommes de terre entreposées.
Propiconazole	60207-90-1	Fongicide pour le traitement des cultures de maïs, rutabaga, asperges, framboises, mûres, fraises, thuya, bleuet.
Propoxur	114-26-1	Insecticide non systémique utilisé contre les parasites et puces domestiques pour le gazon et la foresterie.
Propranolol	525-66-6	Médicament. Traitement de l'hypertension, anxiété et attaques de panique.
Propyzamide (Pronamide)	23950-58-5	Herbicide. Traitement des cultures de colza, tournesol et pois protéagineux
Prosulfocarb	52888-80-9	Traitement des céréales à l'automne. Herbicide faisant l'objet depuis 2018 de conditions d'utilisation très strictes. Incriminé récemment dans la forte mortalité des abeilles (à confirmer).
Prothioconazole	178928-70-6	Fongicide, traitement des semences, des céréales et du colza.
Prothioconazole desthio	120983-64-4	Métabolite du prothioconazole, fongicide pour le traitement des céréales et de leur semence.
Pseudoéphédrine	90-82-4	Médicament. Décongestionnant, traitement du rhume
Pymetrozine	123312-89-0	Insecticide contre les pucerons.
Pymetrozine	123312-89-0	Traitement contre les insectes piqueurs suceurs (pucerons, aleurodes).
Pyracarbolid	24691-76-7	Fongicide systémique contre les basidiomycètes, surtout les charbons et les rouilles. Utilisable en traitement de semences et possédant une action sur le rhizoctone de la pomme de terre.
Pyraclufos	77458-01-6	Acaricide.
Pyraclostrobin	175013-18-0	Fongicide. Traitement des céréales.
Pyranocoumarin	518-20-7	Médicament. Puissant vasodilatateur coronarien, bronchodilatateur pour le traitement d'insuffisance coronarienne, angine de poitrine, asthme bronchique.
Pyrethrin I	8003-34-7	Produit synthétique rentrant dans la composition des produits anti-poux. Composé produit naturellement par les chrysanthèmes : 35% pyréthrine I, 33% pyréthrine II, 5% Jasmoline I, 4% Jasmoline II, 10% cinérine I, 14% cinérine II.

Analyte	N° CAS	Activité
Pyrethrin II	121-29-9	Produit synthétique rentrant dans la composition des produits anti-poux. Composé produit naturellement par les chrysanthèmes : 35% pyréthrine I, 33% pyréthrine II, 5% Jasmoline I, 4% Jasmoline II, 10% cinérine I, 14% cinérine II.
Pyrethrins: Cinerin I	121-20-0	Produit synthétique rentrant dans la composition des produits anti-poux. Composé produit naturellement par les chrysanthèmes : 35% pyréthrine I, 33% pyréthrine II, 5% Jasmoline I, 4% Jasmoline II, 10% cinérine I, 14% cinérine II.
Pyrethrins: Cinerin II	121-20-0	Produit synthétique rentrant dans la composition des produits anti-poux. Composé produit naturellement par les chrysanthèmes : 35% pyréthrine I, 33% pyréthrine II, 5% Jasmoline I, 4% Jasmoline II, 10% cinérine I, 14% cinérine II.
Pyrethrins: Jasmolin I	4466-14-2	Produit synthétique rentrant dans la composition des produits anti-poux. Composé produit naturellement par les chrysanthèmes : 35% pyréthrine I, 33% pyréthrine II, 5% Jasmoline I, 4% Jasmoline II, 10% cinérine I, 14% cinérine II.
Pyrethrins: Jasmolin II	1172-63-0	Produit synthétique rentrant dans la composition des produits anti-poux. Composé produit naturellement par les chrysanthèmes : 35% pyréthrine I, 33% pyréthrine II, 5% Jasmoline I, 4% Jasmoline II, 10% cinérine I, 14% cinérine II.
Pyridoxine	65-23-6	Forme active de la vitamine B6
Pyrifluquinazon	337458-27-2	Insecticide utilisé pour lutter contre les insectes suceurs et broyeurs.
Pyriftalid	135186-78-6	Herbicide utilisé pour contrôler les graminées adventices dans le riz.
Pyrimethanil	53112-28-0	Fongicide à large spectre, souvent utilisé pour traiter les semences.
Pyroquilon	57369-32-1	Fongicide. Traitement des cultures de riz.
Pyrvinium	7187-62-4	Médicament antiparasitaire antihelminthique utilisé dans le traitement des oxyures
Quinalphos	13593-03-8	Insecticide. Traitement du coton et soja.
Quinmerac	90717-03-6	Herbicide de certaines dicotylédones et utilisable dans les cultures de betterave, colza, tournesol.
Quinoclamine	2797-51-5	Herbicide sélectif et algicide utilisé pour le contrôle en post-levée d'une gamme de mauvaises herbes pour le gazon et le riz.
Quinoxiphen	124495-18-7	Fongicide interdit en 2019, utilisé dans la lutte contre l'oïdium de la vigne.
Rabenzazole	40341-04-6	Insecticide pour les plantes et les légumes.
RCS-4	1345966-78-0	Drogue de synthèse. 1-pentyl-3-(4-méthoxy benzoyl) indole, cannabinoïde synthétique.
RCS-4-ortho	Non disponible	Drogue de synthèse, isomère du RCS-4, cannabinoïde synthétique.
Resmethrin	10453-86-8	Insecticide pyréthrinoïde ayant de nombreuses utilisations, y compris le contrôle de la population de moustiques adultes.
Retrorsine	480-54-6	Toxine naturelle excrétée par certaines plantes sauvages (bourrache) en réaction aux animaux herbivores et pouvant contaminer des récoltes (thé, épices).
Retrorsine-N-oxide	15503-86-3	Métabolite de la rétrorsine
Rilménidine	54187-04-1	Médicament. Traitement de l'hypertension
Ritalinic acid	19395-41-6	Métabolite inactif de la méthyl-phénidate, médicament psychostimulant pour le traitement de déficit de l'attention.
Ritodrine	26652-09-5	Médicament. Traitement d'urgence des menaces d'accouchement prématuré
Rizatriptan	145202-66-0	Médicament. Traitement des maux de tête et migraine
Rotenone	83-79-4	Insecticide naturel, extrait de plantes exotiques telles que le Derris, le Lonchocarpus ou Cubé et le Tephrosia, sur de nombreux insectes (doryphore, pucerons, etc.).
Salicylamide	65-45-2	Médicament. Traitement analgésique, antipyrétique et anti-inflammatoire. Utilisé en combinaison avec l'aspirine et la caféine.
Salicylic acid	69-72-7	Précurseur de l'aspirine (acide acétylsalicylique)
Salinomycin (NH4)	53003-10-4	Antibiotique vétérinaire anticoccidien. Egalement, agent anti-cancéreux. Antibiotique intégré dans l'alimentation des volailles.
Sebuthylazine	7286-69-3	Herbicide largement obsolète utilisé en combinaison avec d'autres substances pour le contrôle des mauvaises herbes
Selegiline	14611-51-9	Médicament utilisé pour soigner la maladie de Parkinson.
Senecionine	130-01-8	Alcaloïde pyrrolizidinique toxique isolé chez diverses espèces de plantes, Jacobaea vulgaris (Senecio jacobaea), Brachyglottis repanda, Emilia, Erechites hieraciifolius, Petasites, Syneilesis, Crotalaria, Caltha leptosepala et Castilleja.
Seneciphylline	480-81-9	Alcaloïde pyrrolizidinique toxique isolé chez diverses espèces de plantes, Jacobaea vulgaris (Senecio jacobaea), Senecio bollei.
Sertindole	106516-24-9	Médicament neuroleptique antipsychotique indiqué dans le traitement de la schizophrénie.

Analyte	N° CAS	Activité
Silthiofam	175217-20-6	Fongicide réapprouvé au titre du règlement n°1107/2009, depuis le 01/07/2018 et jusqu'au 30/06/2033. Traitement des semences de céréales
Simazine	122-34-9	Herbicide interdit en 2001. Traitement du blé et de l'orge. Utilisé en arboriculture et viticulture.
Simazine 2-Hydroxy	2599-11-3	Métabolite de l'herbicide simazine, interdite en France depuis 2001.
Simétryne	1014-70-6	Herbicide utilisé en combinaison avec le thiobencarbe pour le contrôle des mauvaises herbes à feuilles larges dans les cultures de riz.
Simvastatin (NH4) ou (Na)	79902-63-9	Médicament hypolipidémiant (baisse du taux de cholestérol et triglycérides dans le sang. Prévention des accidents cardiovasculaires.
Sotalol	3930-20-9	Médicament antiarythmique
Spinetoram J	187166-40-1	Insecticide contre des larves de papillons, les diptères, coléoptères et psylles, puces et fourmis de feu. Utilisé sur gazon, pépinières, arbres.
Spinosyn B or K (first of 3-4 peaks)	131929-61-8	Insecticide (larvicide) homologué pour plusieurs cultures contre les larves de lépidoptères et les pupes de diptères (mouches, moustiques).
Spiromesifen	283594-90-1	Acaricide et insecticide contre la mouche blanche pour traiter les tomates et aubergines.
Spirotetramate	203313-25-1	Insecticide contre les insectes piqueurs-suceurs (cochenilles, psylles, pucerons, cécidomyies) dans serres et arbres fruitiers.
Spirotetramate-enol	203312-38-3	Métabolite de l'insecticide Spirotetramate.
Spirotetramate-mono-hydroxy	1172134-12-1	Métabolite de l'insecticide Spirotetramate.
Spiroxamine	118134-30-8	Fongicide. Traitement des cultures de blé, avoine, orge, seigle, graminées fourragères et à gazons, vigne.
Strychnine	57-24-9	Alcaloïde toxique extrait de la noix du vomiquier, utilisé comme rodenticide et corvicide, interdit en France depuis 1999. Stimulant puissant (dopage sportif).
Sulfabenzamide	127-71-9	Médicament antibactérien/antimicrobien. Souvent utilisé en conjonction avec le sulfathiazole et le sulfacétamide comme préparation antibactérienne topique intravaginale contre les bactéries Haemophilus (Gardnerella) vaginalis.
Sulfaclomide	4015-18-3	Médicament antibiotique.
Sulfadimidine. Sulfamethazine	57-68-1	Médicament antibactérien sulfonamide.
Sulfadoxine	2447-57-6	Médicament antibiotique sulfamidé. Traitement contre le paludisme.
Sulfaéthoxyypyridazine	963-14-4	Médicament vétérinaire, sulfonamide antibactérien contre les infections à la salmonelle.
Sulfalene	152-47-6	Médicament antibactérien sulfonamide utilisé pour traiter la bronchite chronique, les infections des voies urinaires et le paludisme.
Sulfamérazine	127-79-7	Médicament vétérinaire antibiotique pour bovins et ovins.
Sulfamonométhoxine	1220-83-3	Médicament antibiotique pour la volaille.
Sulfaquinoxaline	59-40-5	Médicament vétérinaire administré aux bovins et aux ovins pour traiter la coccidiose.
Sulfisomidine	515-64-0	Médicament Sulfamide antibactérien
Sulfometuron-methyl	74222-97-2	Herbicide, lutte contre les mauvaises herbes pour les céréales, terres non agricoles, forêts. Traitement des mauvaises herbes dans les terres non agricoles (forêts de pins).
Sulfotepp	3689-24-5	Acaricide et insecticide couramment utilisé dans les serres comme désinfectant (fumigant). Appelé également Dithione ou Dithiophos.
Sulindac	38194-50-2	Médicament anti-inflammatoire non stéroïdien utilisé pour traiter les arthroses, rhumatismes inflammatoires chroniques.
Synephrine	94-07-5	Composé présent dans certaines plantes (écorce d'orange) et certains animaux. Complément alimentaire minceur. Médicament contre l'hypotension.
Tacrine	321-64-2	Médicament pour le traitement de la maladie d'Alzheimer. Produit utilisé également dans le dopage sportif.
Tadalafil	171596-29-5	Médicament. Traitement des troubles de l'érection
Tebuconazole	107534-96-3	Fongicide. Traitement des vignes et grandes cultures (colza).
Tebufenozide Fragm 297	112410-23-8	Insecticide. Lutte contre les chenilles
Tebufenpyrad	119168-77-3	Insecticide et acaricide largement utilisé dans les serres.
Tebutame	35256-85-0	Herbicide. Traitement du colza
Teflubenzuron (Na)	83121-18-0	Insecticide utilisé contre une vaste gamme d'insectes nuisibles et certains acariens dans les fruits, légumes, céréales et semences.
Tefluthrin (NH4)	79538-32-2	Insecticide de la famille des pyréthrinoides de synthèse utilisés pour le traitement phytosanitaire des céréales.
Telmisartan	144701-48-4	Médicament antagoniste des récepteurs de l'angiotensine II, utilisé comme antihypertenseur.
Tepraloxymid	149979-41-9	Herbicide utilisé pour les cultures de soja, coton, colza, pois, haricots, moutarde et lin.
Terbinafine	91161-71-6	Médicament antimycosique utilisé contre les dermatophytoses, et notamment des onychomycoses.

Analyte	N° CAS	Activité
Terbufos sulfone	56070-16-7	Métabolite du Terbufos, insecticide et nématicide, utilisé pour les cultures d'haricots, bananes, agrumes, café, arachide, sorgho, pommes de terre, tournesol, maïs. Insecticide non autorisé en Union Européenne. Biotransformation du terbufos ainsi activé dans l'environnement et les organismes exposés.
Terbufos-Oxon-sulfone	56070-15-6	Métabolite du Terbufos, insecticide et nématicide, utilisé pour les cultures d'haricots, bananes, agrumes, café, arachide, sorgho, pommes de terre, tournesol, maïs. Insecticide non autorisé en Union Européenne. Biotransformation du terbufos ainsi activé dans l'environnement et les organismes exposés.
Terbufos-Oxon-sulfoxide	56165-57-2	Métabolite du Terbufos, insecticide et nématicide, utilisé pour les cultures d'haricots, bananes, agrumes, café, arachide, sorgho, pommes de terre, tournesol, maïs. Insecticide non autorisé en Union Européenne. Biotransformation du terbufos ainsi activé dans l'environnement et les organismes exposés.
Terbufos-sulfoxid	10548-10-4	Métabolite du Terbufos, insecticide et nématicide, utilisé pour les cultures d'haricots, bananes, agrumes, café, arachide, sorgho, pommes de terre, tournesol, maïs. Insecticide non autorisé en Union Européenne. Biotransformation du terbufos ainsi activé dans l'environnement et les organismes exposés.
Terbutaline	23031-25-6	Médicament sympathicomimétique agoniste des récepteurs $\beta_2$ -adrénergiques, utilisé comme bronchodilatateur à action rapide et pour retarder l'accouchement prématuré.
Terbutylazine	5915-41-3	Herbicide interdit en 2002 puis autorisé en 2017 uniquement pour la culture du maïs.
Terbutryn	886-50-0	Herbicide. Traitement des cultures de blé, pommes de terre et maïs. Utilisation dans les peintures pour la protection du film sec.
Testostérone	58-22-0	Hormone produite par l'homme.
Testostérone benzoate	2088-71-3	Produit anabolisant par injection intramusculaire pour gagner en masse musculaire.
Testostérone propionate	57-85-2	Médicament humain pour traiter les faibles niveaux de testostérone chez l'homme et le cancer du sein chez la femme. Produit anabolisant pour gagner en masse musculaire.
Tetraconazole	112281-77-3	Fongicide. Traitement contre l'oïdium des plantes et semences.
Tetroxoprim	53808-87-0	Médicament antibiotique, dérivé du Methoprim.
Tetryzoline	84-22-0	Médicament utilisé dans certains collyres et sprays nasaux en vente libre.
THC	1972-08-3	Drogue de synthèse, Tétrahydrocannabinol, principale molécule active du cannabis : sa teneur varie entre 4 et 9 % environ dans les herbes de cannabis, tandis que la résine de cannabis en contient entre 8 et 30 %.
THC-COOH, 11-COOH-THC, 11-nor-9-Carboxy-THC	64290-14-4	Principal métabolite actif formé dans le corps à la suite de la consommation de cannabis. Effets analgésiques et anti-inflammatoires du cannabis.
THC-OH, 11-OH-THC	36557-05-8	Principal métabolite actif formé dans le corps à la suite de la consommation de cannabis. Effets analgésiques et anti-inflammatoires du cannabis.
Theobromine	83-67-0	Produit naturel. Molécule très proche de la caféine retrouvée surtout dans le chocolat noir, le café et le thé.
Theophylline	58-55-9	Médicament bronchodilatateur utilisé pour soigner des affections respiratoires comme l'asthme, l'emphysème et la bronchite chronique.
Theophylline	58-55-9	Médicament bronchodilatateur utilisé pour soigner des affections respiratoires comme l'asthme, l'emphysème et la bronchite chronique.
Thiabendazole	148-79-8	Fongicide utilisé pour prévenir l'apparition de maladies à moisissure comme la rouille chez certaines espèces végétales. Il a aussi des propriétés parasitocides et permet de traiter des maladies comme l'ascaridiose, l'anguillulose, etc
Thiaclopride	111988-49-9	Lutte contre les insectes piqueurs-suceurs (thrips, mouche blanche, cicadelles, cochenilles, pucerons) et les mineuses. Utilisation sur les cultures de maïs, de colza, de blé, d'orge ou encore d'avoine. Enrobage de semences. Principal métabolite toxique du thiaméthoxame. Néonicotinoïde interdit depuis le 01 septembre 2018 (acétamipride, clotianidine, imidaclopride, thiaclopride et thiaméthoxame) avec possibilité de dérogation d'utilisation (acétamipride, thiaclopride). Responsable de la forte mortalité des abeilles.
Thiaméthoxam	153719-23-4	Lutte contre les insectes piqueurs-suceurs (thrips, mouche blanche, cicadelles, cochenilles, pucerons) et les mineuses. Utilisation sur les cultures de maïs, de colza, de blé, d'orge ou encore d'avoine. Enrobage de semences. Néonicotinoïde interdit depuis le 01 septembre 2018 (acétamipride, clotianidine, imidaclopride, thiaclopride et thiaméthoxame) avec possibilité de dérogation d'utilisation (acétamipride, thiaclopride). Responsable de la forte mortalité des abeilles.
Thidiazuron	51707-55-2	Phytohormone. Produit pour permettre l'organogenèse végétale et la régénération des plantes.
Thidiazuron	51707-55-2	Herbicide, régulateur de croissance des plantes.
Thiofanox sulfoxide	39184-27-5	Métabolite du Thiofanox, insecticide et acaricide.
Thiram Fragm 88 (Tetramethylthiuramdisulfide.TMTD)	137-26-8	Fongicide interdit depuis 2020, utilisé sur céréales, soja, colza, pomme et poire, pêche et agrumes.
Tiamulin	55297-95-5	Médicament vétérinaire antibiotique pleuromutiline utilisé en médecine vétérinaire, en particulier pour les porcs et la volaille.

Analyte	N° CAS	Activité
Tiapride	51012-32-9	Médicament neuroleptique souvent utilisé contre l'alcoolisme
Tiemonium	6252-92-2	Médicament antispasmodique utilisé pour limiter l'apparition de phénomènes diarrhéiques provoqués par d'autres substances.
TMA	1082-88-8	Drogue de synthèse. Triméthoxyamphétamines (TMA), substance psychotrope aux propriétés hallucinogènes.
Tolazoline	59-98-3	Médicament antagoniste, vasodilatateur utilisé pour traiter les spasmes des vaisseaux sanguins périphériques.
Tolbutamide	64-77-7	Médicament hypoglycémique oral, utilisé dans le traitement du diabète de type 2 si le régime alimentaire seul n'est pas efficace.
Toliprolol	2933-94-0	Médicament antagoniste utilisé pour traiter l'angine de poitrine.
Tolméfine	26171-23-3	Médicament anti-inflammatoire non stéroïdien pour le traitement de l'arthrose et la polyarthrite rhumatoïde
Tolnaftate	2398-96-1	Médicament thiocarbamate synthétique utilisé comme agent antifongique sous forme de crème, poudre, spray, liquide et aérosol liquide.
Tolycaine	3686-58-6	Produit introduit dans des préparations pour réduire la douleur des injections. Utilisé également pour l'injection dentaire.
Tralkoxydim 1 (minor)	87820-88-0	Herbicide pour le traitement des cultures de blé, orge, triticale, seigle et contre l'ivraie perse.
Tramadol	27203-92-5	Antalgique de la famille des opioïdes pour traiter les douleurs
Trandolapril	87679-37-6	Médicament pour traiter l'hypertension artérielle, améliorer la survie après un infarctus du myocarde.
Tranexamic acid	1197-18-8	Médicament. Traitement de saignements excessifs.
Trapidil	15421-84-8	Médicament vasodilatateur et un antiplaquettaire, action également comme un antagoniste du facteur de croissance dérivé des plaquettes.
Trazodone	19794-93-5	Médicament appelé antidépresseur, utilisé pour traiter les symptômes de la dépression.
Trenbolone	10161-33-8	Produit androgène et stéroïde anabolisant.
Triadimefon	43121-43-3	Fongicide utilisé sur l'orge, le maïs, le coton, l'avoine, le seigle, le sorgho et le blé, et aussi l'ananas et la banane.
Triadimenol Fragn 70	55219-65-3	Fongicide. Traitement des vignes, vergers et légumes.
Triallate	2303-17-5	Herbicide utilisé par les agriculteurs contre les mauvaises herbes des cultures de céréales.
Triamcinolone acetonide acetate	3870-07-3	Médicament utilisé pour les rhinites allergiques, les affections rhumatologiques, les chéloïdes.
Triamterene	396-01-0	Médicament diurétique généralement utilisé en association dans le traitement de l'hypertension et des œdèmes.
Triazamate	112143-82-5	Insecticide interdit depuis 2005 (fourrages, betterave, protéagineux, oléagineux, houblon).
Triazoxide	72459-58-6	Fongicide. Traitement de l'orge et de semences.
Tribufos (Merphos oxide. DEF)	78-48-8	Herbicide utilisé uniquement sur les cultures de coton.
Triclocarban	101-20-2	Médicament antiseptique, bactéricide et fongicide sur Candida albicans. Traitement des antisepsies, des affections cutanéomuqueuses, des infections vaginales, et intertrigos digitoplantaires.
Trietazine	1912-26-1	Herbicide pour lutter contre les mauvaises herbes dans les pois
Trifloxystrobin	141517-21-7	Fongicide pour traiter les céréales, légumes, fruits et vignes.
Triflumizol	68694-11-1	Fongicide contre le mildiou.
Triflumizol Metabolite FM-6-1	109849-99-2	Métabolite du Triflumizol, fongicide.
Triflusaluron-methyl	126535-15-7	Herbicide de nombreuses dicotylédones et utilisable dans les cultures de betterave et de chicorée.
Triforine	26644-46-2	Fongicide pour les cultures de petits fruits.
Trimethacarb (2.3.5-) Fragn 137	2655-15-4	Insecticide. Traitement du maïs, sorgho, blé et riz.
Trimethoprim	738-70-5	Médicament antibiotique utilisé en thérapie animale ou humaine, pour freiner le développement bactérien.
Trinexapac-ethyl	95266-40-3	Herbicide. Epaissement et renforcement de la tige pour éviter la verse de la plante. Traitement des céréales (blé, orge).
Triphenylphosphate	115-86-6	Produit issu des huiles hydrauliques ou de combustion de plastiques
Trospium	10405-02-4	Médicament. Traitement de la vessie hyperactive
Tulobuterol	41570-61-0	Médicament. Traitement de l'asthme sévère dans 7 pays : Allemagne, Japon, Chine, Corée du Sud, Vénézuéla, Pakistan, Bangladesh.
Tyramine	51-67-2	Monoamine synthétisée par les organismes à partir de l'acide aminé, tyrosine. Présente dans les aliments.
Uniconazole	83657-22-1	Fongicide, retardateur de croissance pour les céréales. Favorise le tallage (multiplication des jeunes pousses à la base des plants).

Analyte	N° CAS	Activité
Vamidotion	2275-23-2	Insecticide luttant contre les pucerons, psylles, thrips mais aussi acaricide. Produit interdit en France depuis 2002.
Vamidotion Fragn 146	2275-23-2	Insecticide luttant contre les pucerons, psylles, thrips mais aussi acaricide. Produit interdit en France depuis 2002.
Venlafaxine	93413-69-5	Médicament antidépresseur
Vigabatrin	60643-86-9	Médicament. Traitement des crises d'épilepsie.
Vincamine	1617-90-9	Médicament alcaloïde pour la prise en charge des déficits cognitifs et neurosensoriels
Warfarin (ou coumaphène)	81-81-2	Médicament anticoagulant chez l'humain (cardiopathie, infarctus). Rodenticide pour la dératisation.
WIN-55-212-2	131543-23-2	Médicament. Traitement de la maladie de Parkinson.
XLR-12	895155-78-9	Drogue de synthèse, cannabinoïde.
XMC	2655-14-3	3,5-Xylyl methyl carbamate. Insecticide utilisé pour contrôler les cicadelles sur le riz et les cicadelles vertes sur le thé.
Yohimbine	146-48-5	Traitement de l'impuissance masculine
Zeranol	26538-44-3	Médicament vétérinaire, œstrogène synthétique non stéroïdienne utilisé comme anabolisant (hormone de croissance).
Zolmitriptan	139264-17-8	Traitement des crises de migraine aiguë
Zonisamide	68291-97-4	Médicament utilisé pour traiter les symptômes de l'épilepsie et de la maladie de Parkinson.
Zotepine	26615-21-4	Médicament antipsychotique atypique indiqué pour la schizophrénie aiguë et chronique
Zoxamide	156052-68-5	Traitement contre le mildiou pour les vignes

*Annexe 55 : Analyse qualitative des données « acétonitrile » en mode positif*

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C - F - V - P
1.2.3.6-Tetrahydrophthalimide (cis-)	++++	++	++	++	++	10	nd	nd	nd	151.0633	4.37	
2-hydroxyterbutylazine	++++	++	++	++	++	6	nd	nd	nd	211.1433	5.70	
2-Phenethylamine	++++	++	++	++	++	1	nd	nd	1.42	121.0891	3.57	
5-Aminosalicic acid	++++	++	++	++	++	1	nd	nd	3.31	153.0426	1.63	
Acetochlor Fragn 224	++++	++	++	++	++	3	15.9		10.32	224.0837	10.27	C
Aclonifen	++++	++	++	++	++	6	18.5	nd	10.89	264.0302	10.86	C
Adenine	++++	++	++	++	++	40	10.7		2.38	135.0545	2.43	F > V > P > C
Adenosine	++++	++	++	++	++	40	11.0		2.92	267.0968	3.14	V > P > C > F
Alachlor Fragn 238	++++	++	++	++	++	1	nd	nd		238.0993	10.33	
Atrazine	++++	++	++	++	++	2	nd	nd		215.0938	8.16	
Atrazine 2-Hydroxy	++++	++	++	++	++	4	nd	nd		197.1277	5.03	
Azoxystrobin	++++	++	++	++	++	14	nd	nd		403.1168	9.02	
Beflubutamid	++++	++	++	++	++	2	nd	nd		355.1195	10.64	
Benomyl (decomposed to Carbendazim) Fragn 192	++++	++	++	++	++	5	nd	nd		192.0768	5.46	
Bixafen	++++	++	++	++	++	13	nd	nd		413.0310	10.59	
Boscalide	++++	++	++	++	++	16	12.3	879.9	9.43	342.0327	9.40	C
Bromuconazole 1	++++	++	++	++	++	7	31.8		9.91	374.9541	9.87	C
Bromuconazole 2	++++	++	++	++	++	3	19.2		10.76	374.9541	10.73	C
BTS 40348 (metabolite prochloraz)	++++	++	++	++	++	11	nd	nd		281.0141	7.10	
BTS 44595 (metabolite prochloraz)	++++	++	++	++	++	15	nd	nd		324.0199	11.19	

Analyte	Tasq Target Screener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Carbendazim	++++	++	++	++	++	5	10.6	nd	5.32	191.0695	5.46	C
Carbetamide Fragm 192	++++	++	++	++	++	1	nd	nd		192.0655	6.58	
Carvone	++++	++	++	++	++	19	17.7	nd	5.76	150.1045	6.29	SABLE > F > C > P > V
Chlorméthoxyfen	++++	++	++	++	++	1	nd	nd		312.9909	11.56	
Chlorantranilprole	++++	++	++	++	++	2	nd	nd		480.9708	8.63	
Chloridazone	++++	++	++	++	++	1	34.3	nd	5.30 / 6.99	221.0356	5.34	Sol 686 = C
Chlorotoluron	++++	++	++	++	++	8	64.0		8.02	212.0716	7.98	C
Chlorpropham Fragm 172	++++	++	++	++	++	2	nd	nd		172.0160	9.78	
Clomazone (Command)	++++	++	++	++	++	2	19.1		8.91	239.0713	8.89	C
Cotinine	++++	++	++	++	++	4			3.64	176.0950	3.75	C > V > Sable > P > F
Cyproconazole Peak 1	++++	++	++	++	++	5	13.9		9.70	291.1138	9.69	C > F
Cyproconazole Peak 2	++++	++	++	++	++	4	15.2		10.01	291.1138	10.01	C > F
Cyprodinil	++++	++	++	++	++	8	nd	nd		225.1266	11.04	
DCPMU (1-(3,4-DICHLOROPHENYL)-3-METHYL UREA)(Monométhyl-diuron)	++++	++	++	++	++	11	nd	nd		218.0014	8.22	
DEET (N,N-Diethyl-m-toluamide)	++++	++	++	++	++	37		982.2	8.19	191.1310	8.20	Sols 951 et 954 : F > P > C
Difenoconazole Peak 1	++++	++	++	++	++	6	12.8		11.02	405.0647	11.48	V > C
Difenoconazole Peak 2	++++	++	++	++	++	6	12.2		11.55	405.0647	11.59	V > C
Diflufenican	++++	++	++	++	++	15	12.2		11.75	394.0741	11.72	C
Diméthénamid	++++	++	++	++	++	2	nd	nd		275.0747	9.26	
Diméthylphthalate	++++	++	++	++	++	1	nd	nd		194.0579	6.63	
Dimoxystrobin	++++	++	++	++	++	1	nd	nd		326.1630	10.66	
Diuron	++++	++	++	++	++	2	7.1		8.59	232.0170	8.55	V
Epoxiconazole	++++	++	++	++	++	18	6.1		10.30	329.0731	10.26	C
Ethion	++++	++	++	++	++	1	103.7		6.24	383.9876	12.45	P > V > C > F
Ethofumesate	++++	++	++	++	++	1	nd	nd		286.0875	9.14	
Fenpropidine	++++	++	++	++	++	9	nd	nd		273.2457	8.62	
Flecaïnide	++++	++	++	++	++	1	nd	nd		414.1378	6.44	
Flufenacet	++++	++	++	++	++	7	26.0		10.09	363.0665	10.06	C
Fluopyram	++++	++	++	++	++	12	nd	nd		396.0464	9.86	
Fluoxastrobin	++++	++	++	++	++	5	20.9		9.97	458.0793	9.98	C
Flurochloridone	++++	++	++	++	++	4	nd	nd	9.87	311.0092	9.84	Not named C
Flurtamone	++++	++	++	++	++	2	27.4		9.15	333.0977	9.14	C
Flusilazole	++++	++	++	++	++	13	nd	nd		315.1003	10.38	
Flutriafol	++++	++	++	++	++	3	9.6		8.10	301.1027	8.12	C > F > P
Fluvalinate (tau-)	++++	++	++	++	++	1	12.12		155.3	502.1271	13.49	F > P > C
Fluxapyroxad	++++	++	++	++	++	17	nd	nd		381.0901	9.61	
Furathiocarb	++++	++	++	++	++	1	41.0		12.13	382.1562	12.09	P > F > C
Griseofulvin	++++	++	++	++	++	2	nd	nd		352.0714	8.04	
Harman	++++	++	++	++	++	3	nd	nd		182.0844	4.91	
Hordenine	++++	++	++	++	++	1	27.3		1.44	165.1154	2.28	Sol 897 : F > C
Hymexazol	++++	++	++	++	++	6	nd	nd		99.0320	1.30	

Analyte	Tasq Target Screener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C - F - V - P
Icaridin	++++	++	++	++	++	1	nd	nd		229.1678	9.79	
Imidaclopride	++++	++	++	++	++	15	nd	nd		255.0523	4.76	
Isoxaben	++++	++	++	++	++	1	nd	nd		332.1736	9.42	
Linuron	++++	++	++	++	++	6	7.6		9.33	248.0119	9.30	C
Melamine	++++	++	++	++	++	4			1.40	126.0654	1.45	C > Sable > F > P > V
Metazachlor Fragm 210	++++	++	++	++	++	1			8.10	210.0680	8.11	Not named Sol 991 : F > C
Metconazole	++++	++	++	++	++	2	5.5		11.24	319.1451	11.21	Sol 1039 : C
Methabenzthiazuron	++++	++	++	++	++	9	nd	nd		221.0623	8.26	
Methamphetamine	++++	++	++	++	++	1	nd	nd		149.1204	4.19	
Methothrin	++++	++	++	++	++	1	nd	nd		302.1882	12.47	
Metolachlor	++++	++	++	++	++	7	13.3		10.35	283.1339	10.29	C
Metrafenone	++++	++	++	++	++	4	nd	nd		408.0572	11.43	
Monensin (NH4)	++++	++	++	++	++	1	nd	nd		688.4630	13.88	
Napropamide	++++	++	++	++	++	10	nd	nd		271.1572	10.18	Indobinine
Neburon	++++	++	++	++	++	12			8.95	274.0640	10.67	C > F
Nicotinamide	++++	++	++	++	++	35	6.1		2.78	122.0480	2.73	F > P > C > V
Norverapamil	++++	++	++	++	++	1						
Pendimethalin Fragm 212	++++	++	++	++	++	9	nd	nd		212.0666	12.80	
Pethoxamid	++++	++	++	++	++	1						
Phosalone	++++	++	++	++	++	1						
Picoxystrobin	++++	++	++	++	++	1						
Piperazine	++++	++	++	++	++	1						
Piperonylbutoxide Fragm 177	++++	++	++	++	++	1						
Pirimicarb	++++	++	++	++	++	2	11.0		3.53	238.1430	7.77	Sable > F > C > P > V
Pirimicarb Desmethyl	++++	++	++	++	++	1						
Prochloraz	++++	++	++	++	++	6	27.3		11.28	375.0308	11.25	C
Progesterone	++++	++	++	++	++	5	nd	nd		314.2246	11.22	Sugiol methyl ether
Prometryn	++++	++	++	++	++	1						
Prometryn (Caparol)	++++	++	++	++	++	1	15.5		10.07	241.1361	10.06	
Propiconazole I	++++	++	++	++	++	7	36.0		10.35	341.0698	10.93	C > F > P
Propiconazole II	++++	++	++	++	++	7	17.1		11.06	341.0698	11.05	C
Propiconazole Peak 1	++++	++	++	++	++	7	36.0		10.35	341.0698	10.98	C > F > P
Propiconazole Peak 2	++++	++	++	++	++	6	17.1		11.06	341.0698	11.05	C
Propyzamide (Pronamide)	++++	++	++	++	++	5				255.0218	9.69	Procyrido ne-FI
Prosulfocarb	++++	++	++	++	++	7	27.6		11.94	251.1344	11.92	C
Prothioconazole desthio	++++	++	++	++	++	4	14.5		10.44	311.0592	10.43	C
Pyraclostrobin	++++	++	++	++	++	8	17.3		11.19	387.0986	11.16	C
Pyrethrin I	++++	++	++	++	++	19	33.6		11.97	328.2038	12.95	F > P > C > V
Pyrethrins: Cinerin I	++++	++	++	++	++	1						
Pyrethrins: Cinerin II	++++	++	++	++	++	1						
Quinmerac	++++	++	++	++	++	1						



Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C - F - V - P
Salicylamide	++++	++	++	++	++	3	nd	nd		137.0477	4.76	
Simazine 2-Hydroxy	++++	++	++	++	++	3	nd	nd		183.1120	4.21	
Spiroxamine Peak 1	++++	++	++	++	++	4	nd	nd		297.2668	9.18	
Tebuconazole	++++	++	++	++	++	8	1.9		10.89	307.1451	10.87	C > V
Tebutame	++++	++	++	++	++	7				233.1780	10.25	Rotundine B
Telmisartan	++++	++	++	++	++	2	nd	nd		514.2369	10.31	
Terbutryn	++++	++	++	++	++	1						
Testosterone	++++	++	++	++	++	1						
Tetraconazole	++++	++	++	++	++	5	12.7		10.15	371.0215	10.14	V > C
THC	++++	++	++	++	++	1						
THC-COOH, 11-COOH-THC, 11-nor-9-Carboxy-THC	++++	++	++	++	++	1						
Thiabendazole	++++	++	++	++	++	1						
Thiaclopride	++++	++	++	++	++	3	16.5		5.59	252.0236	5.62	C
Triallate	++++	++	++	++	++	2	22.7		12.78	303.0018	12.73	Sols 683 et 1129 : C
Triclocarban	++++	++	++	++	++	1						
Trifloxystrobin	++++	++	++	++	++	1						
Triphenylphosphate	++++	++	++	++	++	35	16.3		11.03	326.0708	11.01	Sols, blanc sable
1-(4-isopropylphenyl)-3methyl-urea	+++	++	++	---	++	12				192.1263	7.95	Le-pyrrolopyrazine B
1.2.3.6-Tetrahydrophthalimide (cis-)	+++	++	++	+	++	1						
17 $\alpha$ -estradiol	+++	++	++	---	++	1						
17 $\beta$ -estradiol	+++	++	++	++		6	nd	nd		272.1776	9.53	
2-hydroxyterbutylazine	+++	++	++	+	++	1						
4-MePPP	+++	++	++	---	++	1						
Acetochlor Fragm 224	+++	++	++	+	++	1						
Alachlor Fragm 238	+++	++	++	+	++	3						
Ametryn	+++	++	++	---	++	1						
Amitrole	+++	++	++	---	++	5						
Atrazine	+++	++	++	---	++	1						
Atrazine-desethyl	+++	++	++	---	++	3						
Benomyl (decomposed to Carbendazim) Fragm 192	+++	++	++	+	++	1						
Bixafen	+++	++	++	+	++	4						
Boldenone	+++	++	++	---	++	2						
Boscalide	+++	++	++	+	++	10						
Bromuconazole 1	+++	++	++	+	++	2						
BTS 40348 (metabolite prochloraz)	+++	++	++	+	++	13						
BTS 44595 (metabolite prochloraz)	+++	++	++	+	++	1						
Butoxycaine	+++	++	++	---	++	1						
Carbamazepine	+++	++	++	---	++	1						
Carbendazim	+++	++	++	+	++	1						
Carvone	+++	++	++	---	++	7						
CGA 321113 (Trifloxystrobin Metabolite)	+++	++	++	+	++	3						
Chlormethoxyfen	+++	++	++	+	++	1						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Chlorantraniliprole	+++	++	++	+	++	2						
Chlorotoluron	+++	++	++	+	++	11						
Chlorpropham Fragm 172	+++	++	++	+	++	2						
Citalopram	+++	++	++	---	++	1						
Clomazone (Command)	+++	++	++	+	++	6						
Clothiandin	+++	++	++	+	++	5						
Cotinine	+++	++	++	+	++	7						
Coumatetralyl	+++	++	++	+	++	1						
CP 47-497	+++	++	++	---	++	1						
Cyflufenamid	+++	++	++	+	++	1						
Cypermethrin I	+++	++	++	+	++	1						
Cypermethrin II	+++	++	++	---	++	1						
Cypermethrin III	+++	++	++	---	++	1						
Cyproconazole Peak 1	+++	++	++	+	++	6						
Cyproconazole Peak 2	+++	++	++	+	++	3						
DCPMU (1-(3,4-DICHLOROPHENYL)-3-METHYL UREA)(Monomethyldiuron)	+++	++	++	+	++	11						
DCPU (1.3.4-dichlorophenyl-urea)	+++	++	++	---	++	1						
DEET (Diethyltoluamide)	+++	++	++	+	++	4						
Difenoconazole Peak 1	+++	++	++	+	++	7						
Difenoconazole Peak 2	+++	++	++	+	++	7						
Diflubenzuron (Na)	+++	++	++	+	++	1						
Diflufenican	+++	++	++	---	++	2						
Dimefuron	+++	++	++	+	++	1						
Dimethachlor	+++	++	++	+	++	3						
Dimethenamid	+++	++	++	+	++	9						
Dimethylphthalate	+++	++	++	---	++	1						
Dimoxystrobin	+++	++	++	+	++	2						
Diuron	+++	++	++	+	++	3						
Dodine (Ion1+)	+++	++	++	+	++	1						
Endothal Peak 1	+++	++	++	---	++	1						
Endothal Peak 2	+++	++	++	---	++	1						
Epoxiconazole	+++	++	++	+	++	10						
Estriol	+++	++	++	++		1						
Ethofumesate	+++	++	++	+	++	1						
Fenbuconazole	+++	++	++	---	++	1						
Fenpropidine	+++	++	++	+	++	1						
Fenuron	+++	++	++	---	++	7						
Flecaïnide	+++	++	++	---	++	1						
Fludioxonil (NH4)	+++	++	++	+	++	1						
Flufenacet	+++	++	++	+	++	2						
Flufenoxuron (Na)	+++	++	++	+	++	1						
Fluopicolide	+++	++	++	+	++	2						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Fluopyram	+++	++	++	+	++	8						
Fluoxastrobin	+++	++	++	+	++	4						
Fluquinconazole	+++	++	++	--	++	2						
Flurochloridone	+++	++	++	+	++	1						
Flurtamone	+++	++	++	+	++	1						
Flusilazole	+++	++	++	---	++	1						
Flutriafol	+++	++	++	+	++	3						
Fluvalinate (tau-)	+++	++	++	+	++	1						
Fluxapyroxad	+++	++	++	---	++	1						
Griseofulvin	+++	++	++	---	++	3						
Harman	+++	++	++	+	++	2						
Hexaconazole	+++	++	++	---	++	3						
Histamine	+++	++	++	+	++	5						
Histidine	+++	++	++	---	++	2						
Imazamethabenz-methyl	+++	++	++	---	++	1						
Imidaclopride	+++	++	++	---	++	5						
Isoproturon	+++	++	++	+	++	12	nd	nd		206.1419	8.42	
Isoxaben	+++	++	++	+	++	7						
Linuron	+++	++	++	+	++	5						
Lopinavir	+++	++	++	---	++	1						
Lycopsamine	+++	++	++	+	++	1						
Maleic Hydrazide	+++	++	++	+	++	38	nd	nd		112.0273	1.70	
Melamine	+++	++	++	+	++	3						
Metamitron	+++	++	++	---	++	2						
Metazachlor Fragn 210	+++	++	++	+	++	8	18.2		8.12	210.0680	8.11	C
Methabenzthiazuron	+++	++	++	+	++	1						
Methoprene Peak 1 Fragn 279	+++	++	++	---	++	9	nd	nd		279.2319	13.57	
Methoprene Peak 2 Fragn 279	+++	++	++	---	++	2	nd	nd		279.2319	13.75	
Methothrin	+++	++	++	+	++	4				302.1882	12.47	
Metolachlor	+++	++	++	+	++	3						
Metrafenone	+++	++	++	+	++	1						
Nandrolone phenylpropionate	+++	++	++	---	++	1						
Neburon	+++	++	++	+	++	3						
Nicotinamide	+++	++	++	+	++	5						
Nifedipine	+++	++	++	+	++	6	nd	nd		346.1165	8.31	
Nigericin (NH4)	+++	++	++	+	++	2						
Norethisterone	+++	++	++	+	++	3						
Nortramadol	+++	++	++	+	++	1						
O-Desmethyltramadol	+++	++	++	---	++	1						
Oryzalin	+++	++	++	---	++	1						
Oxadiazon	+++	++	++	---	++	1						
Paclobutrazole	+++	++	++	+	++	1						
Penconazole	+++	++	++	+	++	1						

Analyte	Tasq Target Screener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Phenmedipham	+++	++	++	+	++	2						
Picolinafen	+++	++	++	+	++	1						
Pirimicarb	+++	++	++	--	++	2						
Prochloraz	+++	++	++	+	++	9						
Progesterone	+++	++	++	+	++	3						
Proguanil	+++	++	++	--	++	1						
Prometryn (Caparol)	+++	++	++	--	++	1						
Propafenone	+++	++	++	+	++	1						
Propargite (NH4)	+++	++	++	+	++	2						
Propiconazole I	+++	++	++	+	++	10						
Propiconazole II	+++	++	++	+	++	10						
Propiconazole Peak 1	+++	++	++	+	++	9						
Propiconazole Peak 2	+++	++	++	+	++	7						
Propyzamide (Pronamide)	+++	++	++	+	++	7						
Prosulfocarb	+++	++	++	+	++	1						
Prothioconazole desthio	+++	++	++	+	++	13						
Pyraclostrobin	+++	++	++	+	++	5						
Pyrethrin I	+++	++	++	+	++	9						
Pyrethrins: Cinerin I	+++	++	++	+	++	9						
Pyrethrins: Cinerin II	+++	++	++	--	++	10						
Pyrethrins: Jasmolin I	+++	++	++	--	++	2						
Pyrethrins: Jasmolin II	+++	++	++	--	++	3						
Pyrimethanil	+++	++	++	+	++	1						
Quinmerac	+++	++	++	+	++	2						
Silthiofam	+++	++	++	+	++	1						
Simazine	+++	++	++	+	++	3						
Simazine 2-Hydroxy	+++	++	++	+	++	2						
Spiroxamine Peak 1	+++	++	++	+	++	1						
Tebuconazole	+++	++	++	+	++	8						
Tebufenozide Fragm 297	+++	++	++	--	++	1						
Tefluthrin (NH4)	+++	++	++	+	++	2						
Terbutryn	+++	++	++	--	++	1						
testosterone	+++	++	++	+	++	5	nd	nd		288.4244	13.42 / 13.82	
THC-OH. 11-OH-THC	+++	++	++	--	++	3	nd	nd		330.2195	12.47	
Thiabendazole	+++	++	++	--	++	1						
Thiaclopride	+++	++	++	--	++	1						
Tolycaine	+++	++	++	+	++	5	nd	nd		278.1630	4.59	
Triazoxide	+++	++	++	+	++	7	nd	nd		247.0261	8.37	
Triflusulfuron-methyl	+++	++	++	--	++	1						
Triphenylphosphate	+++	++	++	+	++	5						
Esbiothrine (NH4)	++	++		++	++	6	nd	nd		320.2220		
Flubenzimine	++	++		++	++	1						
Merphos	++	++		++	++	1						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C - F - V - P
1-Naphthylaceticacid (NH4)	+	++	++	++	+	5	nd	nd		204.1019	7.76	
1.2.3.6-Tetrahydrophthalimide (cis-)	+	++	++	++	+	12						
17 $\alpha$ -estradiol	+	++	+	--	++	3						
17 $\beta$ -estradiol	+	++	++	+		14						
2 C-D	+	++	++		+	2						
2-5-DMA	+	++	+		+	1						
2-Benzyltetronic acid	+	++	++	++	+	1						
2-Phenethylamine	+	++	++	++	+	14						
2C-E	+	++	++	++	+	1						
2C-H	+	++	++		+	1						
5-Aminosalicylic acid	+	++	++	++	+	18						
Aceclidine	+	++	++	++	+	2						
Acequinocyl	+	++	+	+	++	1						
Acetochlor Fragn 224	+	++	++	+	+	1						
Allethrin I	+	++	++	++	+	4	nd	nd		302.1882	12.14	
Allethrin II	+	++	++	++	+	3						
Altretamine	+	+	++	+	+	1						
Ametryn	+	++	++	+	+	1						
Amfepramone	+	++	++	+	+	2						
Amiodarone	+	++	++	++	+	1						
Amitrole	+	+	++	---	++	1						
Amphetamine	+	++	++	+	+	9	2.4		3.20	135.1048	4.16	C > V > P > Sable > F
Amrinone	+	++	+	++	+	3						
AMT. $\alpha$ -Methyltryptamine	+	++	++	+	+	5						
Apophedrin (Phenylethanolamine)	+	++	++	+	+	1						
Arecoline	+	++	+	++	+	14				155.0946	1.74	retronecine
Atrazine	+	++	++	+	+	1						
Atrazine 2-Hydroxy	+	++	++	++	+	16						
Aziprotryne	+	++	+	+	+	1						
Beflubutamid	+	++	++	+	+	2						
Benomyl (decomposed to Carbendazim) Fragn 192	+	++	++	+	+	3						
Benzethonium	+	++	+	++	+	2						
Benzocaine	+	++	++	+	+	3						
Benzododecinium	+	++	+	++	++	40	nd	nd		304.2999	11.22	
Benzthiazuron	+	++	++	++	+	5	nd	nd		207.0466	7.13	
Bioallethrin	+	++	++	++	+	3						
Bisoprolol	+	++	+	++	+	7	nd	nd		325.2253	5.91	
Bisphenol A	+	++		++		4						
bk-MDDMA	+	++	+	++	+	2						
Boldenone	+	++	++	++	+	14	nd	nd		286.1933	9.03	
BTS 44595 (metabolite prochloraz)	+	++	++	++	+	10	nd	nd		324.0199	11.19	
BTS 44596 (metabolite prochloraz)	+	++	++	++	+	4	nd	nd		352.0148	11.11	

Analyte	Tasq Target Screener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C - F - V - P
Buphedrone	+	++	+	+	+	1						
Bupirimate	+	++	++	+	+	4						
Butylone	+	++	++	+	+	1						
Cadusafos	+	++	+	+	+	1						
Caffeine	+	++	++	+	+	3			2.37 / 4.32	194.0804	4.23	C > F > P
Cannabidiol	+	++	++	++	+	5				314.2246	12.70	Sugiol methyl ether
Cannabinol	+	++	+	---	++	1						
Caproylresorcinol	+	++	++	+	+	6	nd	nd		208.1099	10.38	
Carbendazim	+	++	++	+	+	3						
Carbetamide Fragm 192	+	++	++	++	+	4						
Carbofuran	+	++	++	++	+	4						
Carbofuran 3-keto-	+	++	++	+	+	1						
Carbofuran-3-hydroxy	+	++	++	+	+	6	nd	nd		237.1001	5.09	
Carbosulfan	+	++	+	---	++	1						
Carboxin	+	++	+	++	+	25	nd	nd		235.0667	7.46	
Carboxyibuprofen	+	++	++	++	+	1						
Carvone	+	++	++	++	+	11						
Chlorfenprop-methyl	+	++	+	+	++	2						
Chloridazone	+	++	++	+	+	2						
Chlormequat	+	++	+	---	++	2						
Chlorpropham Fragm 172	+	++	++	+	+	1						
Chlorpyriphos	+	++	++	++	+	4	7.0		12.71	348.9263	12.71	C
Chromafenozone Fragm 175	+	++	++	+	+	1						
Climbazole	+	++	+	+	++	2						
Cortison	+	++	+	+	+	1						
Cortisone	+	++	++	+	+	1						
Coumatetralyl	+	++	+	++	++	8	nd	nd		292.1099	9.35	
CP 47-497-C8	+	++	+	++	+	2						
Cycloheximide Peak 1	+	++	+	+	+	1						
Cycluron	+	++	+	+	+	1						
Cyhalothrin (lambda-) (NH4)	+	++	++	+	+	2						
Cyproconazole Peak 1	+	++	++	++	+	1						
Cyproconazole Peak 2	+	++	++	++	+	3						
Cyprodinil	+	++	++	++	+	2						
Cyromazine	+	+	++	+	+	2						
Daimuron (Dymron)	+	++	+	++	+	1						
DCPMU (1-(3,4-Dichlorophenyl)-3-methylurea) (Monomethyl-diuron)	+	++	+	++	++	12						
DCPU (1.3.4-dichlorophenyl-urea)	+	++	+	+	++	2						
DEET (Diethyltoluamide)	+	++	++	++	+	1						
Desmedipham	+	++	++	+	+	1						
Dibutylone	+	++	++	+	+	1						
Dicyclanil	+	++	+	+		14	nd	nd		190.0967	3.89	

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Diethofencarb	+	++	++	+	+	27	nd	nd		267.1471	9.04	
Difenzoquat (Ion 1+)	+	++	+	+	+	1						
Dimethirimol	+	++	++	+	+	1						
Dimethylanilin (N.N-)	+	++	++	++	+	18	nd	nd		121.0891	6.04	
Dimethylcathinone	+	++	++	+	+	1						
Dimethylphthalate	+	++	++	++	+	16						
Dioxacarb	+	++	++	+	+	1						
DMAA Fragm 57	+	++	++	++	+	15	nd	nd		57.0699	4.68	
Drofenine	+	++	++	+	+	1						
Endothal Peak 1	+	++	++	++	+	2						
Endothal Peak 2	+	++	++	++	+	2						
Esbiothrine (NH4)	+	++		+	++	15						
Estriol	+	++	++	+		6	nd	nd		288.1725	6.81	
Estrone	+	++	+	+		1						
EtG (Na)	+	++	++	++	+	1						
Ethaboxam	+	+	++	+	+	1						
Ethenzamide	+	++	++	++	+	3						
Ethirimol	+	++	++	+	+	1						
Ethofumesate	+	+	++	++	+	1						
Ethoprophos. Ethoprop	+	++	++	+	+	7	nd	nd		242.0564	10.16	
Ethoxyquin	+	++	++	++	+	4	nd	nd		217.1467	10.11	
Ethylone	+	++	+	+	+	1						
Etofenprox (NH4)	+	++	+	+	+	1						
Exemestane	+	++	++	++	+	2						
Fenfuram	+	++	+	+	+	1						
Fenobucarb	+	++	+	+	+	1						
Fenpropidine	+	++	++	++	+	7						
Fenthion-oxon	+	+	++	+	+	2						
Ferimzone	+	++	+	++	+	9	nd	nd		254.1531	9.36	
Fipronilsulfone (NH4)	+	++	++	++	+	2						
Fluacrypyrim Fragm 205	+	++	++	++	+	30	nd	nd		205.0859	11.49	
Flubenzimine	+	++		+	++	5	nd	nd		416.0530		
Fludioxonil (NH4)	+	++	++	+	+	1						
Fluopyram	+	++	++	+	+	1						
Flurtamone	+	++	++	++	+	3	27.4		9.15	333.0977	9.14	C
Fluxapyroxad	+	++	++	+	+	2						
Formoterol	+	++	+	---	++	1						
Furathiocarb	+	++	++	+	+	1						
Furilazole Fragm 220	+	++	++	+	+	1						
Furosemide Fragm 81	+	++	++	++	+	5	nd	nd		81.0335	5.79	
Gemfibrozil	+	++	++	++	+	3	nd	nd		250.1569	11.85	
GHB Fragm 87	+	++	+	++	+	1						
Griseofulvin	+	++	++	+	+	2						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Guaiifenesin	+	++	++	++	+	27	nd	nd		198.0892	5.11	
Halofenozide Fragm 105	+	++	++	++	+	21	nd	nd		105.0335	9.25	
Harman	+	+	++	++	++	1						
HMA	+	++	++	+	+	1						
Hordenine	+	++	++	+	+	1						
Hydroxycotinine	+	++	+	+	++	3						
Hymexazol	+	++	+	++	++	1						
Imazosulfuron	+	++	+	+	+	1						
IPA Isopropylaniline	+	++		++		8	nd	nd		135.1048		amphetamine
Isocarbofos Fragm 273	+	++	+	++	+	2						
Isoconazole	+	++	++	++	+	2						
Isofenphos Fragm 245	+	++	++	++	+	1						
Levetiracetam	+	++	++	+	+	3						
Levobunolol	+	++	++	+	+	1						
Linuron	+	++	++	+	+	2						
Lovastatin	+	++	++	+	+	2						
Lycopsamine	+	++	++	+	+	1						
MBDB	+	++	++	+	+	3						
MDA	+	++	++	+	+	5						
MDEA	+	++	++	++	+	7	nd	nd		207.1259	4.39	
Melamine	+	++	++	+	+	3						
Meptazinol	+	++	++	+	+	3						
Merphos	+	++		+	++	93	78.1		10.66 / 14.58 / 15.30	298.1013		V > C
Metalaxyl	+	++	++	+	+	1						
Metconazole	+	++	++	+	+	2						
Metenolone acetate	+	++	+	+	++	1						
Methamphetamine	+	++	++	++	+	3						
Methcathinone	+	++	++	+	+	3						
Methfuroxam	+	++	++	++	+	2						
Methomyl Fragm 88	+	++	+	++	+	6	nd	nd		88.0215	4.16	
Methoprene Peak 2 Fragm 279	+	++	++	++	+	1						
Methothrin	+	++	+	+	++	1						
Methoxyphenamine	+	++	++	++	+	1						
Methylprednisolone	+	++	++	+	+	1						
Methyltestosterone	+	++	+	+	+	1						
Metolcarb Fragm 109	+	++	++	++	+	28	nd	nd		109.0648	6.59	
Mexiletine	+	++	++	++	+	2						
Moxisylyte	+	++	+	++	++	7	nd	nd		279.1834	6.21	
N-Ethylamphetamine	+	++	++	++	+	5	nd	nd		163.1361	4.40	
N-Isopropylsalicylamide	+	+	+	+	+	1						
N-Propylamphetamine	+	++	+	+	+	2						
Nabumetone	+	++	+	+	+	2						



Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Nandrolone phenylpropionate	+	++	+	---	++	2						
Naphthalene acetamide	+	++	++	+	+	1						
Napropamide	+	++	++	+	+	4						
Nicosulfuron	+	++	++	+	+	2						
Nicotine	+	++	++	++	+	6	nd	nd		162.1157	2.41	
Nifenazone	+	++	+	++	+	1						
Nigericin (NH4)	+	+	++	---	++	2						
Norethisterone	+	++	++	+	+	3						
Norethisterone acetate	+	+	++	++	+	1						
Norfenefrine	+	++	+	++	+	4	nd	nd		153.0790	1.81	
Nortramadol	+	+	++	++	++	5	nd	nd		249.1729	8.91	
Oxamyl oxime	+	+	+	+	+	1						
P-hydroxyamphetamine	+	++	+	+	+	1						
Paracetamol	+	++	++	+	+	5			3.16	151.0633	3.24	F > C > Sable > V > P
Paraoxon	+	++	++	+	+	2	nd	nd		275.0559	8.01	
Phenacetin	+	++	++	+	+	1						
Phenazone	+	++	+	---	++	1						
Phenothrin (tech) Peak 1	+	++	+	++	+	6	nd	nd		350.1882	13.38	
Phentermine	+	++	++	++	+	3						
Phosmet	+	++	++	++	+	1						
Picoxystrobin	+	++	+	+	+	1						
PMA	+	++	++	+	+	3						
PMMA	+	++	+	++	+	1						
Progesteron	+	++	++	++	+	16						
Progesterone	+	++	++	++	+	12						
Promecarb	+	++	++	+	+	1						
Propamocarb	+	++	++	+	+	1						
Propiconazole Peak 2	+	++	++	++	+	2						
Propyzamide (Pronamide)	+	++	++	++	+	3						
Prosulfocarb	+	++	++	++	+	5						
Pymetrozine	+	++	++	+	+	2						
Pyracarbolid	+	++	+	++	+	2						
Pyranocoumarin	+	++	++	+	+	2						
Pyrethrin I	+	++	+	++	++	12						
Pyrethrin II	+	++	+	---	++	1						
Pyrethrins: Cinerin I	+	++	+	---	++	6						
Pyrethrins: Cinerin II	+	++	+	++	++	4						
Pyrethrins: Jasmolin I	+	++	+	++	++	12	nd	nd		330.2195	13.35	
Pyrethrins: Jasmolin II	+	++	++	+	+	1						
Pyridoxine	+	++	++	++	+	1						
Pyrifluquinazon	+	++	++	+	+	1						
Pyrimethanil	+	++	++	+	+	1						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Quinmerac	+	++	+	+	+	1						
Rabenzazole	+	++	++	++	+	1						
Resmethrin Peak 1	+	++	+	+	+	2						
Retrorsine-N-oxide	+	++	++	+	+	1						
Salicylamide	+	++	++	++	+	27	nd	nd		137.0477	4.76	
Senecionine	+	++	+	---	++	1						
Seneciophylline	+	++	+	+	++	2						
Simazine 2-Hydroxy	+	++	++	+	+	1						
Spinosyn B or K (first of 3-4 peaks)	+	+	++	---	++	2						
Spiromesifen	+	++	+	++	+	3						
Spiroxamine Peak 1	+	++	++	+	+	1						
Spiroxamine Peak 2	+	++	++	+	+	7						
Sulfacloamide	+	++	+	+	+	2						
Sulfadimidine. Sulfamethazine	+	+	++	+	+	1						
Sulfotepp	+	++	++	+	+	17	nd	nd		322.0227	10.77	
Synephrine	+	++	++	++	+	3						
Tapentadol	+	++	++	++	+	1						
Tebutame	+	++	++	+	+	2						
Terbufos-Oxon-sulfoxide	+	++	++	+	+	4						
Terbutaline	+	++	++	+	+	1						
testosterone	+	++	+	++	++	4						
Testosterone propionate	+	++	++	+	+	2						
THC	+	++	++	+	+	2						
THC-COOH. 11-COOH-THC. 11-nor-9-Carboxy-THC	+	++	++	++	+	4						
Theobromine	+	++	++	+	+	1						
Theophylline	+	++	++	+	+	2						
Thiabendazole	+	++	++	+	+	1						
Thiamethoxam	+	++	++	++	+	1						
Thiram (Tetramethylthiuramdisulfide.TMTD) Fragm 88	+	++	+	++	+	25	nd	nd		88.0215	6.80	
TMA	+	++	+		+	1						
Toliprolol	+	++	++	+	+	1						
Tranexamic acid	+	++	+	++	+	8	nd	nd		157.1103	1.79	
Trimethacarb (2,3,5-) Fragm 137	+	++	++	++	+	25	nd	nd		137.0961	8.40	
Trimethoprim	+	++	++	+	+	1						
Vamidothion Fragm 146	+	+	++	+	+	6	nd	nd		146.0634	5.38	
Vigabatrin	+	++	++	++	+	37	nd	nd		129.0790	1.44	
WIN-55-212-2	+	++	++	+	+	1						
XMC I (Group of peaks!)	+	++	++	++	+	2						
XMC III (Group of peaks!)	+	++	+	++	+	1						
XMC IV (Group of peaks!)	+	+	++	++	+	1						
Zeranol	+	+	++	++	++	6	nd	nd		322.1780	9.21	
1-Naphthylaceticacid (NH4)	---	++	++	---	+	13	nd	nd		204.1019	7.76	

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
1.2.3.6-Tetrahydrophthalimide (cis-)	---	++	---	++	+	1						
17 $\alpha$ -estradiol	---	++	---	+	++	2						
17 $\alpha$ -éthinyloestradiol	---	++	++	---		12	nd	nd		296.1776	9.51	
17 $\alpha$ -Méthyltestosterone	---	++	++	---	+	2						
17 $\beta$ -estradiol	---	++	++	---		17						
2 C-D	---	++	++	---	+	1						
2 C-P	---	+	---	+	+	1						
2-5-DMA	---	++	++	---	+	5						
2-Benzyltetronic acid	---	++	++	---	+	12	nd	nd		190.0630	5.06	
2-Hydroxyibuprofen	---	++	++	---	+	3	nd	nd		222.1256	7.08	
2-hydroxyterbutylazine	---	++	++	---	+	4	nd	nd		211.1433	5.70	
2C-E	---	+	++	---	+	1						
2C-H	---	++	++	---	+	5						
4-Benzamidosalicylic acid	---	++	++	---	+	3						
4-Formylaminoantipyrine (4-FAA)	---	++	++	---	+	4						
4-MEC	---	++	++	---	+	1						
4-MePPP	---	++	++	---	+	14						
4-Methoxy-1.3-phenylenediamine	---	++	++	---	+	14						
4-Methylbuphedrone	---	++	++	---	+	2						
5-Aminosalicic acid	---	++	++	---	+	20						
5-APB	---	++	++	---	+	11						
5-MeO-AMT	---	++	++	---	+	1						
6-APB	---	++	++	---	+	10						
6-propyl-2-thiouracil	---	---	++	---	+	1						
Acebutolol	---	++	++	---	+	1						
Acetaminodantrolene	---	+	+	---	+	1						
Acetamiprid	---	++	++	---	+	2						
Acetochlor Fragm 224	---	++	++	---	+	1						
Alachlor Fragm 238	---	++	++	---	+	2						
Alanycarb Fragm 238	---	+	++	---	+	1						
Albendazole oxide	---	+	++	---	+	1						
Aldicarb-sulfoxide Fragm 132	---	+	+	---	+	1						
Allethrin I	---	++	++	---	+	21						
Allethrin II	---	++	++	---	+	15						
Almitrine	---	++	---	++	++	1						
$\alpha$ -ET	---	++	++	---	+	2						
$\alpha$ -PPP	---	++	---	---	+	1						
$\alpha$ -PVP	---	++	++	---	+	2						
Altretamine	---	++	++	---	+	1						
Ametryn	---	++	++	---	+	29	28.3		9.15	227.1205	9.16	Etalon
Amfepramone	---	++	++	---	+	3						
Amidephrine	---	++	+	---	+	2						
Aminoglutethimide	---	++	+	---	+	1						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Aminorex Isomer 1	---	++	++	---	+	8	nd	nd		162.0793	3.67	
Aminorex Isomer 2	---	++	++	---	+	1						
Amisulpiride	---	++	++	---	+	1						
Amitrole	---	+	++	---	+	3	nd	nd		84.0436	1.44	
Amphetamine	---	++	---	+	+	1						
Amrinone	---	++	++	---	+	9	nd	nd		187.0746	2.88	
AMT . $\alpha$ -Methyltryptamine	---	++	++	---	+	16	nd	nd		174.1157	4.44	
Anilofos	---	++	++	---	+	7	nd	nd		367.0233	10.86	
Apophedrin (Phenylethanolamine)	---	++	+	---	+	2						
Apronamide	---	---	---	---	+	1	nd	nd		184.1212	6.94	
Arecoline	---	++	+	---	+	16						
Asenapine	---	++	+	---	+	1						
Asulam	---	+	++	---	+	4						
Atraton	---	++	++	---	+	1						
Atrazine	---	++	++	---	+	20	nd	nd		215.0938	8.16	
Atrazine 2-Hydroxy	---	++	++	---	+	15	nd	nd		197.1277	5.03	
Atrazine-desethyl	---	++	++	---	+	15	nd	nd		187.0625	5.73	
Atrazine-desisopropyl	---	++	++	---	+	15	nd	Nd		173.0468	4.75	
AvermectinB 1a (Abamectin) (NH4)	---	+	+	---	+	3						
AvermectinB 1b (Abamectin) (NH4)	---	++	++	---	+	2						
Axeen Isomer 1 (Proxabarbal. Proxibarbitol)	---	++	++	---	+	1						
Azinphos-methyl (Guthion) Fragn 160	---	++	++	---	+	1						
Aziprotryne	---	++	++	---	+	13						
Azoxystrobin	---	++	++	---	+	5						
Baclofen	---	++	+	---	+	5						
BDB	---	++	++	---	+	17						
Beclamide	---	++	++	---	+	3						
Benalaxyl	---	++	++	---	+	2						
Benomyl (decomposed to Carbendazim) Fragn 192	---	++	++	---	+	22						
Benoxacor	---	++	++	---	+	1						
Benzoxonium	---	++	---	++	+	2						
Benzoylcegonine	---	++	++	---	+	2						
$\beta$ -methasone 17-valerate	---	++	++	---	+	1						
Bethanidine	---	++	---	---	+	1						
Bifenazate Fragn 198	---	++	++	---	+	3						
Bifenox	---	++	++	---	+	1						
Bioallethrin	---	++	++	---	+	12						
Bioresmethrin	---	++	++	---	+	5						
Bisphenol A	---	++		---		13						
Bitertanol	---	+	+	---	+	1						
bk-MDDMA	---	++	---	++	+	2						
Boldenone	---	++	+	---	+	4						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Boscalide	---	++	++	---	+	2						
Bromobutide	---	++	+	---	+	2						
Brucine	---	+	++	---	+	1						
BTS 44595 (metabolite prochloraz)	---	++	++	---	+	6						
BTS 44596 (metabolite prochloraz)	---	++	++	---	+	7						
Budesonide	---	+	++	---	+	3						
Bufexamac	---	++	++	---	+	3						
Buphedrone	---	++	++	---	+	3						
Buprofezin	---	++	+	---	+	1						
Buspirone	---	++	+	---	+	1						
Butocarboxim-sulfoxid Fragm 132	---	+	---	---	+	1						
Buturon	---	++	++	---	+	1						
Cadusafos	---	++	++	---	+	3						
Caffeine	---	++	++	---	+	16						
Cannabidiol	---	++	++	---	+	4						
Cannabinol	---	++	---	---	+	1						
Canrenone	---	++	++	---	+	4						
Caproylresorcinol	---	++	++	---	+	3						
Capsaicin	---	---	++	---	+	1						
Carbachol	---	++	++	---	+	3						
Carbamazepine	---	++	++	---	+	1						
Carbaryl	---	++	++	---		4						
Carbaryl Fragm 145	---	++	++	---	+	8						
Carbendazim	---	++	++	---	+	22						
Carbetamide Fragm 192	---	++	---	---	+	1						
Carbofuran	---	++	++	---	+	5						
Carbofuran 3-keto-	---	++	++	---	+	8						
Carbofuran-3-hydroxy	---	++	++	---	+	9						
Carboxin	---	++	++	---	+	7						
Carboxyibuprofen	---	++	+	---	+	1						
Carisoprodol	---	++	---	---	+	2						
Carvone	---	++	++	---	+	3						
Cathinone	---	++	++	---	+	6						
CC-2201	---	+	++	---	+	1						
Chlomethoxyfen	---	++	++	---	+	3						
Chlorazaniol	---	++	++	---	+	6						
Chlordimeform	---	++	++	---	+	4						
Chloridazone	---	++	++	---	+	4						
Chlormequat	---	++	++	---	+	20						
Chloropyramine	---	+	---	---	+	1						
Chlorphenethazine	---	---	---	---	+	1						
Chlorpyriphos	---	++	++	---	+	2						
Chromafenozide Fragm 175	---	++	+	---	+	6						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Cimetidine	---	+	++	---	+	1						
Cinnarizine	---	---	---	---	+	1						
Ciprofloxacin	---	+	++	---	+	1						
Citalopram	---	++	++	---	+	1						
Climbazole	---	++	---	---	+	2						
Clobenzorex	---	++	+	---	+	1						
Clomazone (Command)	---	++	++	---	+	4						
Cloquintocet-1-methyl-hexyl ester	---	++	++	---	+	1						
Corticosterone	---	++	++	---	+	3						
Cortison	---	++	+	---	+	4						
Cortisone	---	++	++	---	+	2						
Cotinine	---	++	++	---	+	27						
Coumatetralyl	---	++	+	---	+	1						
CP 47-497	---	++	++	---	+	12						
CP 47-497-C8	---	++	++	---	+	9						
CP 55-940	---	++	++	---	+	9						
Croconazole	---	---	++	---	+	2						
Cyanazine	---	++	++	---	+	3						
Cyclizine	---	+	+	---	+	1						
Cycloheximide Peak 1	---	++	++	---	+	2						
Cycloheximide Peak 2	---	++	++	---	+	3						
Cyclovalone	---	++	++	---	+	2						
Cycluron	---	++	+	---	+	13						
Cyhalofop butyl	---	++	+	---	+	1						
Cymiazole	---	++	+	---	+	4						
Cyprazin	---	++	---	---	+	2						
Cyproconazole Peak 1	---	++	++	---	+	4						
Cyproconazole Peak 2	---	++	++	---	+	6						
Cyprodinil	---	++	++	---	+	3						
Cyromazine	---	++	++	---	+	2						
Daimuron (Dymron)	---	++	+	---	+	1						
Dapsone	---	---	+	---	+	1						
Debrisoquine	---	++	++	---	+	4						
DEET (Diethyltoluamide)	---	++	++	---	+	10						
Deschloroetizolam	---	++	+	---	+	1						
Desmedipham	---	++	++	---	+	4						
Desoxycortone 21-(3-phenylpropionate)	---	++	++	---	+	3						
Desoxycortone enantate	---	++	++	---	+	24						
Diaveridine	---	++	++	---	+	1						
Diazinon-O-analog	---	+	+	---	+	1						
Dicyclanil	---	++	+	---		12						
Dienogest	---	++	++	---	+	2						
Diethofencarb	---	++	++	---	+	7						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Difenoconazole Peak 1	---	+	++	---	+	2						
Difenoxuron	---	++	++	---	+	2						
Dimefuron	---	++	++	---	+	4						
Dimethachlor	---	++	++	---	+	3						
Dimethenamid	---	++	++	---	+	2						
Dimethirimol	---	++	++	---	+	2						
Dimethylcathinone	---	++	++	---	+	3						
Dimethylphthalate	---	++	++	---	+	16						
Dimetridazole	---	++	++	---	+	6						
Dimoxystrobin	---	++	++	---	+	1						
Dinotefuran	---	+	++	---	+	1						
Dioxacarb	---	++	++	---	+	2						
Diphenamid	---	++	++	---	+	1						
Diphenylamine	---	++	++	---	+	2						
Diphenylpyraline	---	---	+	---	+	1						
Diuron	---	++	++	---	+	2						
DMT . Dimethyltryptamine	---	++	++	---	+	1						
Dodine (Ion1+)	---	++	++	---	+	1						
DOET	---	++	+	---	+	2						
Ebastine	---	++	++	---	+	4						
Ecgonine methyl ester	---	++	++	---	+	36						
EG-018	---	++	+	---	+	1						
Embutramide	---	++	---	++	+	8						
Endothal Peak 1	---	++	++	---	+	8						
Endothal Peak 2	---	++	++	---	+	8						
Ephedrine	---	++	++	---	+	1						
Epoxiconazole	---	++	++	---	+	3						
Esbiothrine (NH4)	---	+		---	+	1						
Esculin	---	++	++	---	+	1						
Esprocarb	---	++	++	---	+	1						
Estriol	---	++	++	---		7						
Estrone	---	++	++	---		38						
Etaconazole Peak 1	---	++	+	---	+	1						
Etaconazole Peak 2	---	++	---	---	+	1						
EtG (Na)	---	++	++	---	+	1						
Ethenzamide	---	---	++	+	+	1						
Ethiofencarb	---	++	++	---	+	7						
Ethiofencarb-sulfoxide	---	+	+	---	+	2						
Ethirimol	---	++	++	---	+	2						
Ethofumesate	---	++	++	---	+	1						
Ethoxyquin	---	++	+	---	+	1						
Ethylcathinone	---	++	++	---	+	4						
Etopenprox (NH4)	---	++	++	---	+	7						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Etoazole	---	+	++	---	+	1						
EtS (NH4)	---	+	++	---	+	4						
Exemestane	---	++	++	---	+	2						
Famphur	---	++	++	---	+	1						
Fenbuconazole	---	+	+	---	+	4						
Fenfuram	---	++	+	---	+	2						
Fenhexamid	---	++	---	---	+	1						
Fenofibrate	---	+	++	---	+	1						
Fenoterol	---	++	++	---	+	2						
Fenothiocarb	---	++	++	---	+	1						
Fenoxanil Peak 1	---	++	++	---	+	2						
Fenoxanil Peak 2	---	++	++	---	+	6						
Fenpropidine	---	++	++	---	+	7						
Fenpropimorph	---	++	++	---	+	15						
Fenproporex (NARL)	---	++	++	---	+	1						
Fenticonazole	---	++	++	---	+	2						
Fenuron	---	++	++	---	+	7						
Ferimzone	---	++	++	---	+	3						
Fexofenadine	---	+	++	---	+	1						
Flamprop-isopropyl	---	++	++	---	+	1						
Flecainide	---	++	++	---	+	1						
Flocoumafen Peak 1	---	+	---	---	+	1						
Flonicamid	---	++	+	---	+	1						
Flubendazole	---	++	++	---	+	3						
Fludioxonil (NH4)	---	++	++	---	+	7						
Fludrocortisone	---	---	---	---	+	1						
Flufenacet	---	++	++	---	+	6						
Flumequine	---	++	++	---	+	1						
Fluometuron	---	+	++	---	+	1						
Fluopyram	---	++	++	---	+	4						
Fluotrimazole Fragm 311	---	++	++	---	+	1						
Fluoxetine	---	++	++	---	+	1						
Fluquinconazole	---	++	++	---	+	1						
Flurochloridone	---	++	++	---	+	3						
Flurprimidol	---	++	+	---	+	1						
Flurtamone	---	++	++	---	+	2						
Flusilazole	---	++	++	---	+	5						
Flutriafol	---	++	++	---	+	6						
Fluxapyroxad	---	++	++	---	+	4						
Furametpyr	---	++	+	---	+	7						
Furathiocarb	---	++	++	---	+	2						
Furosemide Fragm 81	---	---	++	++	+	1						
Gemfibrozil	---	++	++	---	+	5						



Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Glufosinate	---	++	++	---	+	3						
Griseofulvin	---	++	++	---	+	12						
Halofenozide Fragn 105	---	++	++	---	+	1						
Harman	---	++	++	---	+	3						
Hexaconazole	---	++	++	---	+	6						
Histidine	---	++	++	---	+	38						
HMA	---	++	++	---	+	1						
HMMA	---	++	++	---	+	1						
HU-210	---	++	++	---	+	6						
Hydramethylnon	---	++	---	+	+	1						
Hydrocortisone	---	++	++	---	+	2						
Hydrocortisone 21-acetate	---	++	---	---	+	2						
Hydrocortisone butyrate	---	++	---	---	+	2						
Hydrocortisone valerate	---	++	++	---	+	6						
Hydroxycotinine	---	++	+	---	+	29						
Icaridin	---	++	++	---	+	12						
Imazalil	---	++	+	---	+	1						
Imazamethabenz-methyl	---	++	++	---	+	5						
Imazamox	---	+	++	---	+	1						
Imidaclopride	---	++	++	---	+	3						
IPA Isopropylaniline	---	++		---		3						
Iponazole	---	++	---	---	++	1						
Ipratropium	---	+	++	---	+	2						
Iprobenfos	---	++	++	---	+	1						
Isazophos	---	++	+	---	+	1						
Isoaminile Peak 1	---	++	++	---	+	2						
Isoaminile Peak 2	---	++	++	---	+	2						
Isocarbophos	---	++	++	---		8						
Isoniazide	---	++	++	---	+	1						
Isoprocarb	---	++	++	---	+	7						
Isoprothiolane	---	++	++	---	+	1						
Isoproturon	---	++	++	---	+	4						
Isopyrazam	---	++	+	---	+	1						
Isoxadifen-ethyl	---	++	---	+	+	6						
JWH-007	---	++	+	---	+	1						
JWH-018	---	++	++	---	+	1						
JWH-018-Adamantoyl. AB-001	---	++	++	---	+	1						
JWH-018-M-4-OH-Ind	---	++	---	---	+	1						
JWH-019	---	++	++	---	+	1						
JWH-073	---	++	+	---	+	1						
JWH-073-2-Methyl	---	++	++	---	+	1						
JWH-073-3-Methyl	---	++	++	---	+	1						
JWH-073-M-7-OH-Ind	---	++	---	---	+	1						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
JWH-180	---	++	+	---	+	1						
JWH-201	---	++	++	---	+	1						
JWH-250	---	++	++	---	+	4						
JWH-251	---	++	++	---	+	1						
JWH-302	---	++	++	---	+	1						
Kavain	---	++	++	---	+	7						
Ketobemidone	---	++	---	---	+	1						
Ketoprofen	---	++	++	---	+	5						
Ketorolac	---	++	++	---	+	1						
KIF-3535-M-31 (metabolite of Mepaniprim)	---	++	++	---	+	1						
Kresoxim-methyl	---	+	++	---	+	1						
Lasalocid (NH4)	---	++	++	---	+	1						
Laudanosine	---	++	++	---	+	1						
Lethane 384	---	+	++	---	+	3						
Levetiracetam	---	++	++	---	+	1						
Lovastatin	---	++	++	---	+	3						
m-CPP	---	+	++	---	+	5						
Malathion	---	++	++	---	+	1						
Marbofloxacin	---	+	++	---	+	1						
MBDB	---	++	++	---	+	2						
MDA	---	++	---	++	+	1						
MDAI	---	++	++	---	+	2						
MDAT	---	++	++	---	+	4						
MDDMA	---	++	++	---	+	3						
MDEA	---	++	+	---	+	1						
MDMA	---	++	+	---	+	7						
MDPPP	---	++	++	---	+	2						
MDPV	---	++	++	---	+	1						
Mebendazole	---	---	+	+	+	2						
Medazepam	---	+	++	---	+	1						
Medroxyprogesterone 17-acetate	---	++	---	---	++	4						
Mefenacet	---	++	---	---	+	1						
Mefenpyr-diethyl	---	++	++	---	+	1						
Melamine	---	++	++	---	+	29						
Mephedrone	---	++	++	---	+	4						
Mephosfolan	---	++	++	---	+	1						
Meptazinol	---	++	+	---	+	1						
Merphos	---	++		---	+	37						
Mescaline	---	++	---	---	+	1						
Mesosulfuron-methyl	---	++	++	---	+	5						
Metalaxyl	---	++	+	---	+	3						
Metamitron	---	++	++	---	+	1						
Metazachlor Fragm 210	---	++	++	---	+	5						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Metconazole	---	++	++	---	+	8						
Metenolone acetate	---	++	++	---	+	12						
Metformin	---	++	++	---	+	1						
Methabenzthiazuron	---	++	++	---	+	2						
Methadone	---	++	++	---	+	1						
Methamphetamine	---	++	++	---	+	1						
Methcathinone	---	++	++	---	+	2						
Methedrone	---	++	++	---	+	5						
Methfuroxam	---	++	++	---	+	2						
Methiocarb (Mercaptodimethur)	---	+	++	---	+	4						
Methiocarb-sulfone	---	+	+	---	+	1						
Methomyl Fragm 88	---	++	+	---	+	2						
Methoprene Peak 1 Fragm 279	---	++	++	---	+	29						
Methoprene Peak 2 Fragm 279	---	++	++	---	+	33						
Methoprotryne	---	++	++	---	+	1						
Methothrin	---	++	---	---	+	1						
Methoxetamine	---	++	++	---	+	1						
Methoxyphenamine	---	++	---	++	+	2						
Methylone (MDMC)	---	++	++	---	+	2						
Methylphenidate	---	++	++	---	+	1						
Methylprednisolone	---	++	++	---	+	2						
Methyltestosterone	---	++	+	---	+	3						
Metoclopramide	---	+	++	---	+	1						
Metolachlor	---	++	++	---	+	24						
Mevinphos Peak 2	---	++	+	---		30						
MGK-264 Peak 2	---	++	---	+	+	3						
MN-25	---	+	++	---	+	1						
Modafinil	---	++	++	---	+	1						
Monensin (NH4)	---	++	++	---	+	1						
Monolinuron	---	+	++	---	+	1						
Monuron	---	++	++	---	+	3						
Moxaverine	---	++	+	---	+	1						
Moxisylyte	---	++	---	++	++	3						
N-2-4-Dimethylphenylformamide (DMF. Metabolite Amitraz)	---	++	++	---	+	8						
n-Butyl Tadalafil	---	++	+	---	+	2						
N-Desmethyltapentadol	---	++	+	---	+	1						
N-Ethylamphetamine	---	++	++	---	+	6						
N-Isopropylsalicylamide	---	++	---	++	++	2						
N-Propylamphetamine	---	++	++	---	+	3						
N.N-Diethyl-m-toluamide. DEET	---	++	++	---	+	1						
Nabumetone	---	++	++	---	+	1						
Nandrolone	---	++	++	---	+	15						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscpe (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Nandrolone phenylpropionate	---	++	++	---	+	13						
Naphthalene acetamide	---	++	++	---	+	20						
Naproanilide	---	++	++	---	+	1						
Napropamide	---	++	++	---	+	2						
Naproxen	---	++	++	---	+	3						
Naptalam (N-1-Naphthylphthalamicacid)	---	++	++	---	+	2						
Narasin (NH4)	---	++	++	---	+	1						
Neburon	---	++	++	---	+	4						
Neospiramycin I (M+2H+MeOH)	---	++	++	---	+	5						
Nicosulfuron	---	++	++	---	+	1						
Nicotine	---	++	++	---	+	1						
Niflumic acid	---	++	+	---	+	2						
Nigericin (NH4)	---	++	++	---	+	1						
Norcocain	---	++	++	---	+	3						
Norcodeine	---	+	++	---	+	1						
Norethisterone	---	++	++	---	+	4						
Norethisterone acetate	---	++	++	---	+	5						
Norfenefrine	---	++	++	---	+	27						
Normethadone	---	++	---	---	+	1						
O-Desmethylnortramadol	---	++	---	---	+	1						
O-Desmethyiltramadol	---	++	++	---	+	2						
Octhilinone	---	++	++	---	+	12						
Ofloxacin	---	++	++	---	+	1						
Ofurace	---	++	++	---	+	5						
Ormetoprim	---	++	+	---	+	2						
Oxabetrilil	---	++	++	---	+	4						
Oxadixyl	---	++	++	---	+	4						
Oxamyl Fragm 90	---	++	+	---	+	1						
Oxamyl oxime	---	+	+	---	+	2						
Oxatomide	---	++	---	---	+	1						
Oxprenolol	---	++	---	---	+	1						
Oxycarboxin	---	++	++	---	+	4						
P-hydroxyamphetamine	---	++	---	++	+	8						
P-Hydroxymesocarb	---	++	++	---	+	1						
Paclobutrazole	---	++	++	---	+	1						
Paracetamol	---	++	++	---	+	5						
Paraoxon	---	+	++	---	+	5						
Pemoline	---	++	++	---	+	5						
Penconazole	---	++	---	---	+	1						
Pendimethalin Fragm 212	---	++	++	---	+	4						
Pentdrone	---	++	++	---	+	1						
Permethrin Peak 3 (NH4)	---	++	++	---	+	1						
Phendimetrazine	---	++	++	---	+	1						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscage (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Phenelzine	---	++	---	---	+	1						
Phenformin	---	++	+	---	+	2						
Phenmedipham	---	++	+	---	+	6						
Phenmetrazine	---	++	---	+	+	5						
Phenothrin (tech) Peak 1	---	++	+	---	+	15						
Phenyltoloxamine	---	++	+	---	+	1						
Phosmet-oxon	---	++	+	---	+	2						
Phoxim	---	++	++	---	+	1						
Picoxystrobin	---	++	++	---	+	4						
Pindolol	---	+	++	---	+	1						
Piperonylbutoxide Fragn 177	---	++	++	---	+	14						
Pirenzepine	---	++	+	---	+	9						
Piretanide	---	++	+	---	+	1						
Pirimicarb	---	++	++	---	+	2						
Pirimicarb Desmethylformamido-	---	++	++	---	+	1						
PMA	---	++	+	---	+	1						
PMMA	---	++	++	---	+	2						
Prednisolone	---	++	+	---	+	2						
Prednisone	---	++	++	---	+	1						
Pregabalin	---	++	++	---	+	3						
Primaquine	---	+	++	---	+	1						
Procymidone	---	++	++	---	+	1						
Profoxydim 2	---	++	+	---	+	1						
Progesteron	---	++	++	---	+	12						
Progesterone	---	++	++	---	+	9						
Promecarb	---	++	++	---	+	2						
Prometon	---	++	++	---	+	1						
Prometryn	---	++	++	---	+	4						
Prometryn (Caparol)	---	++	++	---	+	3						
Propazine	---	++	++	---	+	1						
Propiconazole Peak 1	---	++	++	---	+	1						
Propiconazole Peak 2	---	++	++	---	+	2						
Propranolol	---	++	++	---	+	2						
Propyzamide (Pronamide)	---	++	++	---	+	2						
Prosulfocarb	---	++	++	---	+	18						
Pseudoephedrine	---	++	++	---	+	1						
Pymetrozine	---	++	++	---	+	8						
Pyracarbolid	---	++	---	---	+	1						
Pyraclufos	---	+	++	---	+	1						
Pyraclostrobin	---	++	++	---	+	1						
Pyranocoumarin	---	++	++	---	+	4						
Pyrethrin II	---	+	++	---	+	1						
Pyrethrins: Cinerin II	---	++	++	---	+	3						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscage (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Pyrethrins: Jasmolin I	---	++	+	---	+	20						
Pyrethrins: Jasmolin II	---	++	++	---	+	2						
Pyrifluquinazon	---	++	++	---	+	2						
Pyrifitalid	---	++	++	---	+	1						
Pyrimethanil	---	++	++	---	+	1						
Pyroquilon	---	++	++	---	+	10						
Quinalphos	---	++	++	---	+	1						
Quinmerac	---	++	++	---	+	2						
Quinoclamine	---	++	++	---	+	1						
Quinoxiphen	---	++	++	---	+	2						
Rabenzazole	---	++	++	---	+	1						
RCS-4	---	++	++	---	+	2						
RCS-4-ortho	---	++	+	---	+	2						
Resmethrin Peak 1	---	++	++	---	+	4						
Resmethrin Peak 2	---	++	++	---	+	5						
Retrorsine-N-oxide	---	++	++	---	+	1						
Ritalinic acid	---	++	++	---	+	1						
Rotenone	---	++	++	---	+	3						
Salinomycin (NH4)	---	++	---	---	++	2						
Sebuthylazine	---	++	++	---	+	2						
Selegiline	---	++	++	---	+	2						
Seneciphylline	---	++	+	---	+	1						
Sertindole	---	++	++	---	+	1						
Simazine	---	++	++	---	+	8						
Simazine 2-Hydroxy	---	++	++	---	+	15						
Simvastatin (Na)	---	++	++	---	+	2						
Simvastatin (NH4)	---	++	---	---	+	2						
Sotalol	---	++	++	---	+	2						
Spinetoram J	---	++	++	---	+	1						
Spinetoram L	---	++	---	---	+	1						
Spiromesifen	---	++	++	---	+	6						
Spirotetramate	---	++	+	---	+	1						
Spirotetramate-enol	---	++	++	---	+	2						
Spirotetramate-mono-hydroxy	---	++	++	---	+	4						
Spiroxamine Peak 1	---	++	++	---	+	2						
Spiroxamine Peak 2	---	++	+	---	+	1						
Strychnine	---	---	++	---	+	1						
Sulfabenzamide	---	+	++	---	+	1						
Sulfaclomide	---	++	+	---	+	8						
Sulfadimidine. Sulfamethazine	---	++	++	---	+	1						
Sulfadoxine	---	+	++	---	+	1						
Sulfalene	---	+	++	---	+	2						
Sulfamethoxyipyridazine	---	+	++	---	+	2						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C-F-V-P
Sulfamonomethoxine	---	---	++	---	+	1						
Sulfaquinoxaline	---	++	---	---	+	1						
Sulfotepp	---	++	++	---	+	17						
Synephrine	---	++	++	---	+	24						
Tacrine	---	++	++	---	+	1						
Tadalafil	---	++	+	---	+	2						
Tebuconazole	---	++	++	---	+	2						
Tebufenpyrad	---	++	++	---	+	1						
Teflubenzuron (Na)	---	++	++	---	+	2						
Tefluthrin (NH4)	---	++	++	---	+	1						
Tepraloxym Peak 2	---	++	++	---	+	1						
Terbinafine	---	++	++	---	+	1						
Terbufos-Oxon-sulfone	---	++	---	+	+	3						
Terbufos-Oxon-sulfoxide	---	++	++	---	+	4						
Terbufos-sulfoxid	---	++	++	---	+	1						
Terbufossulfone	---	++	++	---	+	2						
Terbuthylazine	---	++	++	---	+	20						
Terbutryn	---	++	++	---	+	4						
testosterone	---	++	---	++	++	2						
Testosterone benzoate	---	++	++	---	+	1						
Testosterone propionate	---	++	++	---	+	21						
Tetraconazole	---	++	++	---	+	1						
Tetroxoprim	---	++	+	---	+	1						
Tetryzoline	---	++	---	---	+	1						
THC	---	++	++	---	+	3						
THC-COOH. 11-COOH-THC. 11-nor-9-Carboxy-THC	---	++	++	---	+	5						
THC-OH. 11-OH-THC	---	++	++	---	+	15						
Theobromine	---	++	++	---	+	7						
Theophylline	---	++	++	---	+	10						
Thiabendazole	---	++	++	---	+	1						
Thiamethoxam	---	++	++	---	+	2						
Thiazafluron	---	++	++	---	+	1						
Thidiazuron	---	++	++	---	+	3						
Thiofanox sulfoxide	---	+	---	---	+	2						
Thiram (Tetramethylthiuramdisulfide.TMTD) Fragm 88	---	++	+	---	+	15						
Tiamulin	---	++	++	---	+	1						
Tiemonium	---	++	++	---	+	1						
Tolazoline	---	++	++	---	+	2						
Tolbutamide	---	++	++	---	+	2						
Tolnaftate	---	+	++	---	+	2						
Tolycaine	---	++	++	---	+	6						
Tralkoxydim 1 (minor)	---	++	++	---	+	3						

Analyte	Tasq TargetScreener (scores)						Metaboscape (scores)			Data analyse LC-QTOF-MS		Type de sols
	global	m/z	RT (min)	mSigma	Ions	Nombre de valeur	mSigma	MS/MS	RT (min)	Masse exacte	RT +/- 0.5 min	C - F - V - P
Trandolapril	---	++	---	+	+	1						
Tranexamic acid	---	++	+	---	+	3						
Trapidil	---	++	++	---	+	3						
Trazodone	---	++	++	---	+	1						
Trenbolone	---	++	++	---	+	4						
Triadimefon	---	++	++	---	+	1						
Triadimenol I Fragg 70	---	++	++	---	+	7						
Triadimenol II Fragg 70	---	++	++	---	+	7						
Triamcinolone acetonide acetate	---	++	++	---	+	1						
Triamterene	---	++	++	---	+	1						
Tribufos (Merphos oxide. DEF)	---	++	+	---	+	2						
Trietazine	---	++	++	---	+	1						
Trifloxystrobin	---	++	++	---	+	4						
Triflumizol	---	++	++	---	+	1						
Triflumizol Metabolite FM-6-1	---	++	++	---	+	2						
Triflusulfuron-methyl	---	++	++	---	+	2						
Trimethacarb (2,3,5-) Fragg 137	---	++	++	---	+	10						
Trimethoprim	---	++	++	---	+	3						
Trinexapac-ethyl	---	++	+	---	+	1						
Trospium	---	++	++	---	+	1						
Tulobuterol	---	++	---	---	+	1						
Uniconazole	---	++	---	++	++	15						
Vamidothion	---	++	---	---		1						
Vamidothion Fragg 146	---	+	++	---	+	1						
Vigabatrin	---	++	++	---	+	1						
XLR-12	---	++	++	---	+	1						
XMC II (Group of peaks!)	---	++	---	++	+	2						
XMC IV (Group of peaks!)	---	++	---	---	+	1						
Zonisamide	---	+	++	---	+	1						
Zotepine	---	++	+	---	+	2						
Zoxamide	---	++	++	---	+	2						

Type de sol : C = grandes cultures / F = forêts / V = vigne / P = pâtures