

**INRAE**

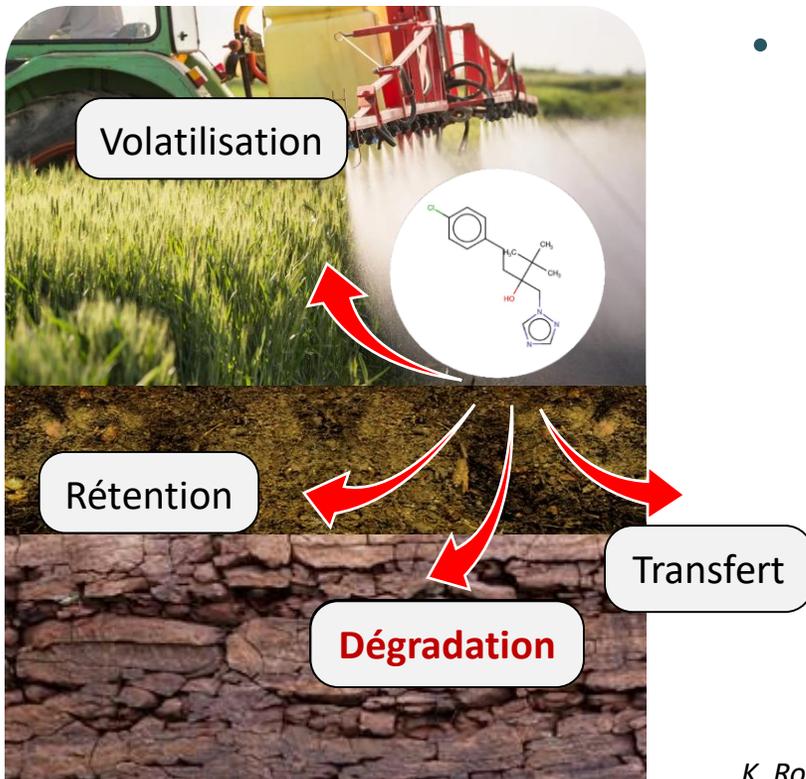


- **Couplage d'analyse ciblée et suspectée pour caractériser la contamination d'une parcelle viticole par les pesticides et leurs produits de transformation**

Christelle Margoum, Kevin Rocco, Céline Guillemain, Véronique Gouy, Marina Coquery

## ➤ Contexte et problématique

- Viticulture en France : 3 % de la surface agricole et ≈14 % des ventes de pesticides
- Forte **contamination de tous les milieux** environnants (sols, eaux : surface et souterrain)



- Comment évaluer le **devenir des pesticides** ?
  - **Suivi ciblé** des pesticides organiques et de quelques produits de transformation (TP) connus
  - De nombreux TP potentiellement formés => besoin de développer des **stratégies analytiques non ciblées** à large spectre pour les identifier

*K. Rocco (2023). Stratégies analytiques innovantes pour étudier le devenir des pesticides dans les hydrosystèmes. Thèse de doctorat.*

# ➤ Objectifs et stratégies analytiques

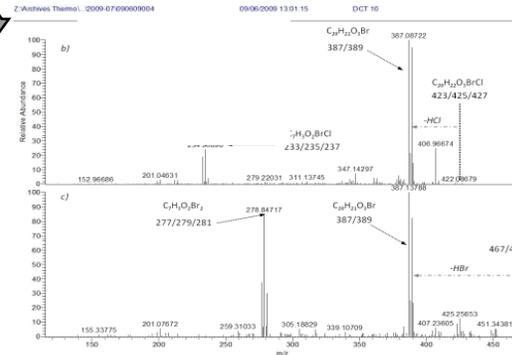
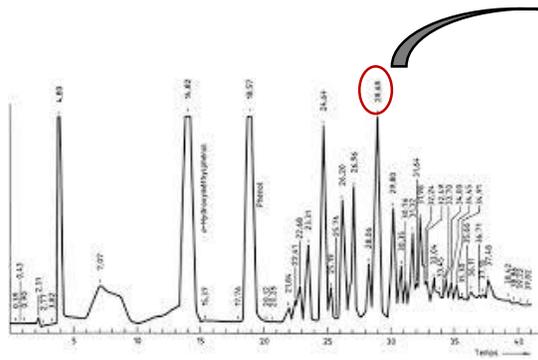
Caractériser la contamination par les pesticides et leurs TP d'une parcelle viticole du Site Atelier Ardières-Morcille en **combinant des approches analytiques ciblées et non ciblées**.



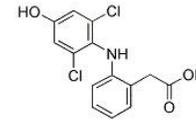
**Analyse ciblée** : on sait ce qu'on cherche et on dispose d'étalons analytiques -> quantitatif

≠

**Analyse non ciblée** : on acquiert toutes les informations présentes dans l'échantillon/l'extrait par spectrométrie de masse haute résolution -> qualitatif



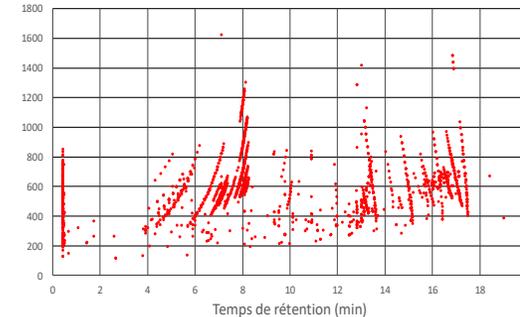
+BDD



=> Détection de **substances suspectées**

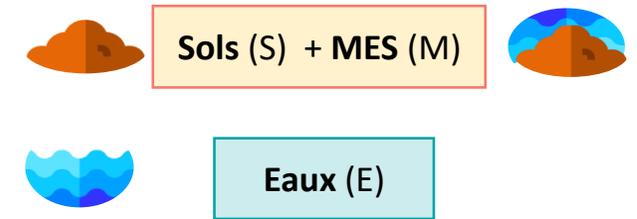
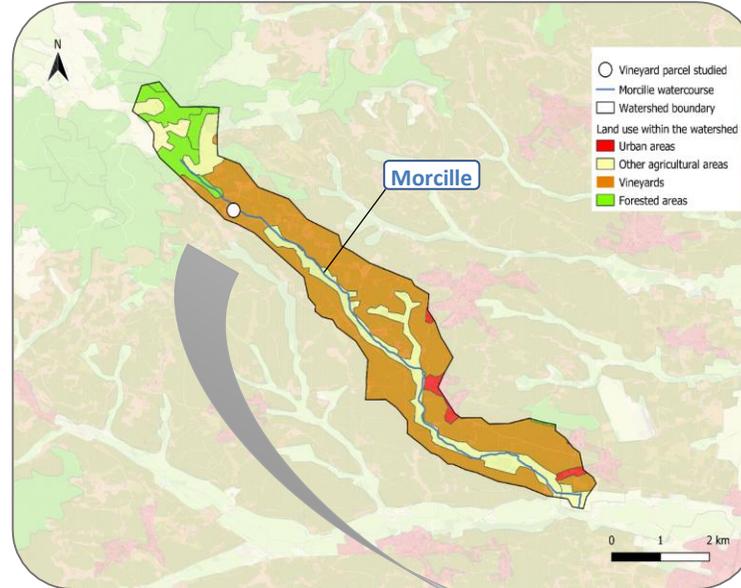
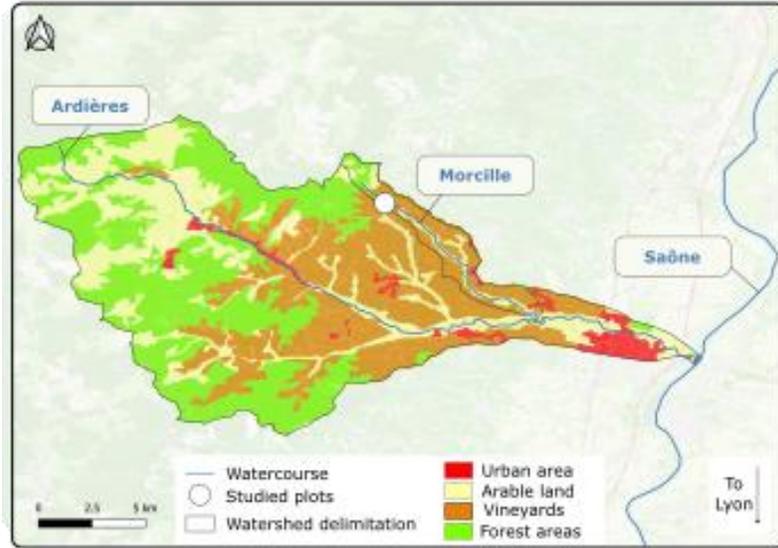
1 pic chromatographique  
=> temps de rétention

+ spectre de masse haute résolution  
(HRMS)



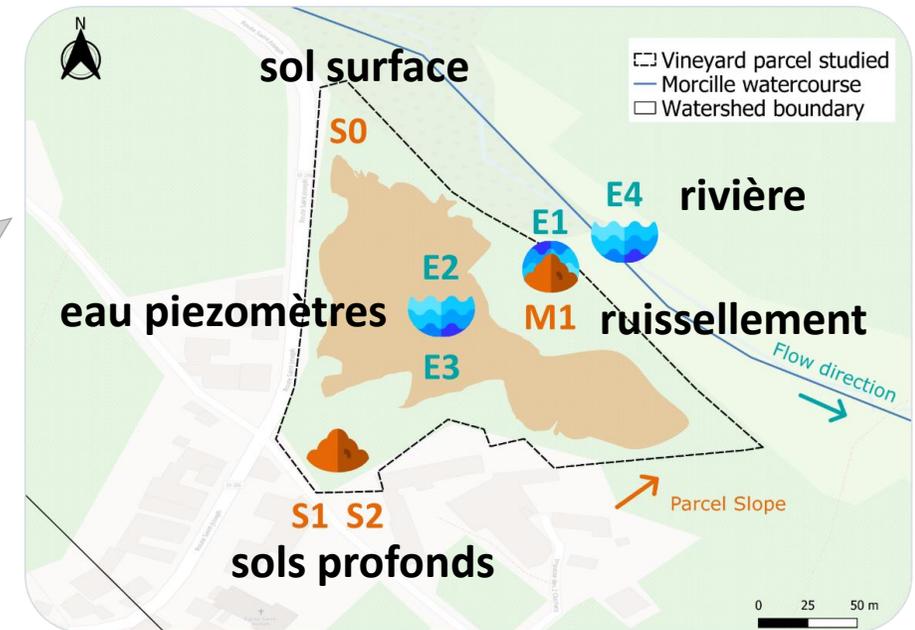
Cartographie => **empreinte non ciblée**  
de l'échantillon

# ➤ Site d'étude et stratégie d'échantillonnage

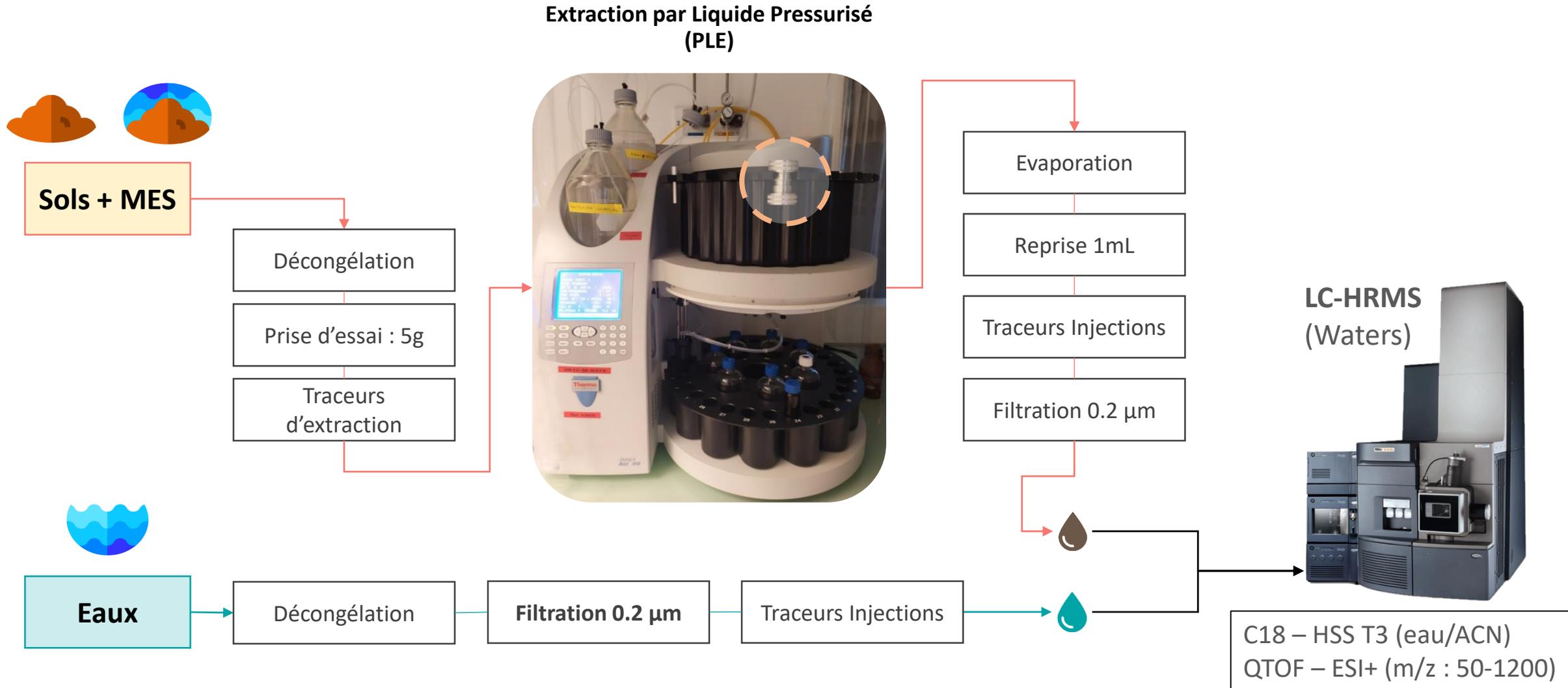


Site Atelier instrumenté Ardières-Morcille (SAAM) – ZABR  
Affluent de la Saône

7 points de prélèvements sur la parcelle + 1 cours d'eau (E4)  
2 types de matrices : solides/eaux  
Plusieurs temporalités ➔ n=12 échantillons



# ➤ Préparation des échantillons

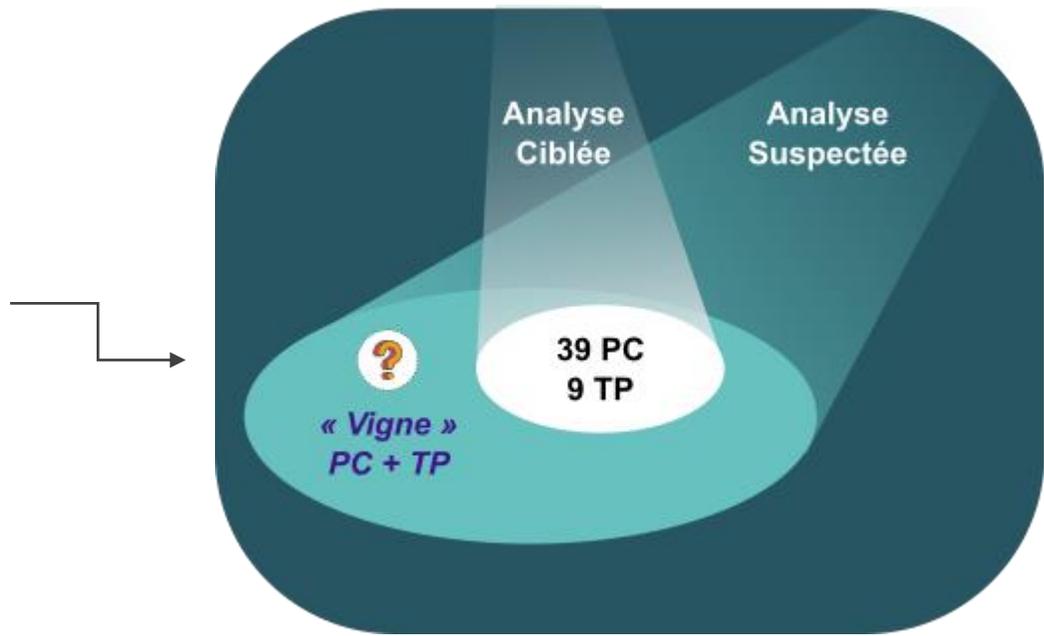


# ➤ Stratégies analytiques



Enhanced database creation with *in silico* workflows for suspect screening of unknown tebuconazole transformation products in environmental samples by UHPLC-HRMS

Kevin Rocco, Christelle Margoum, Loïc Richard, Marina Coquery  
INRAE, UR RiverLy, 69625 Villaurbanne, France



**Analyse ciblée :**  
39 pesticides (PC)  
+ 9 produits de transformation (TP)  
« connus »

**Analyse suspectée :**

- Pesticides appliqués en viticulture
- TP associés

BDD 1 :  
**239 pesticides viticulture**

BDD 2 :  
**1559 TP**

« Noms » des composés +  
« Identité analytique »  
(RT/MS<sup>1</sup>/MS<sup>2</sup>)



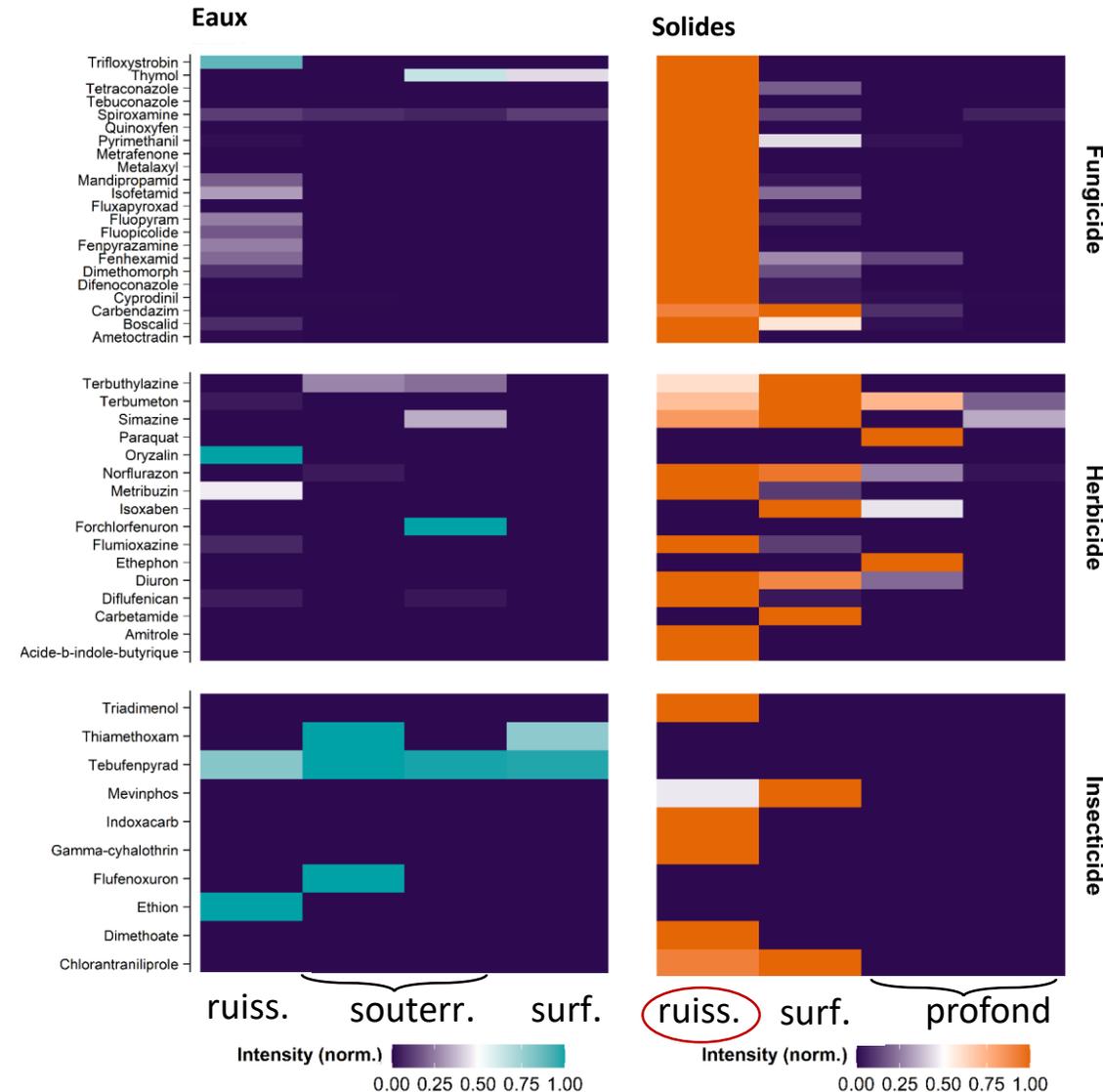
Création de 2 BDD

## ➤ Analyse ciblée de 39 PC et 9 TP

- **26 composés quantifiés** (19 PC dont 80% d'herbicides et 7 TP d'herbicides), tous échantillons confondus (n=12)
- Le produit de transformation norflurazon-desmethyl est présent et quantifié dans tous les échantillons (eau, sols, sédiments)
- Forte **variabilité des niveaux de concentrations** :
  - eaux : 0,03 → 28  $\mu\text{g.L}^{-1}$
  - sols : 0,17 → 309  $\mu\text{g.kg}^{-1}$

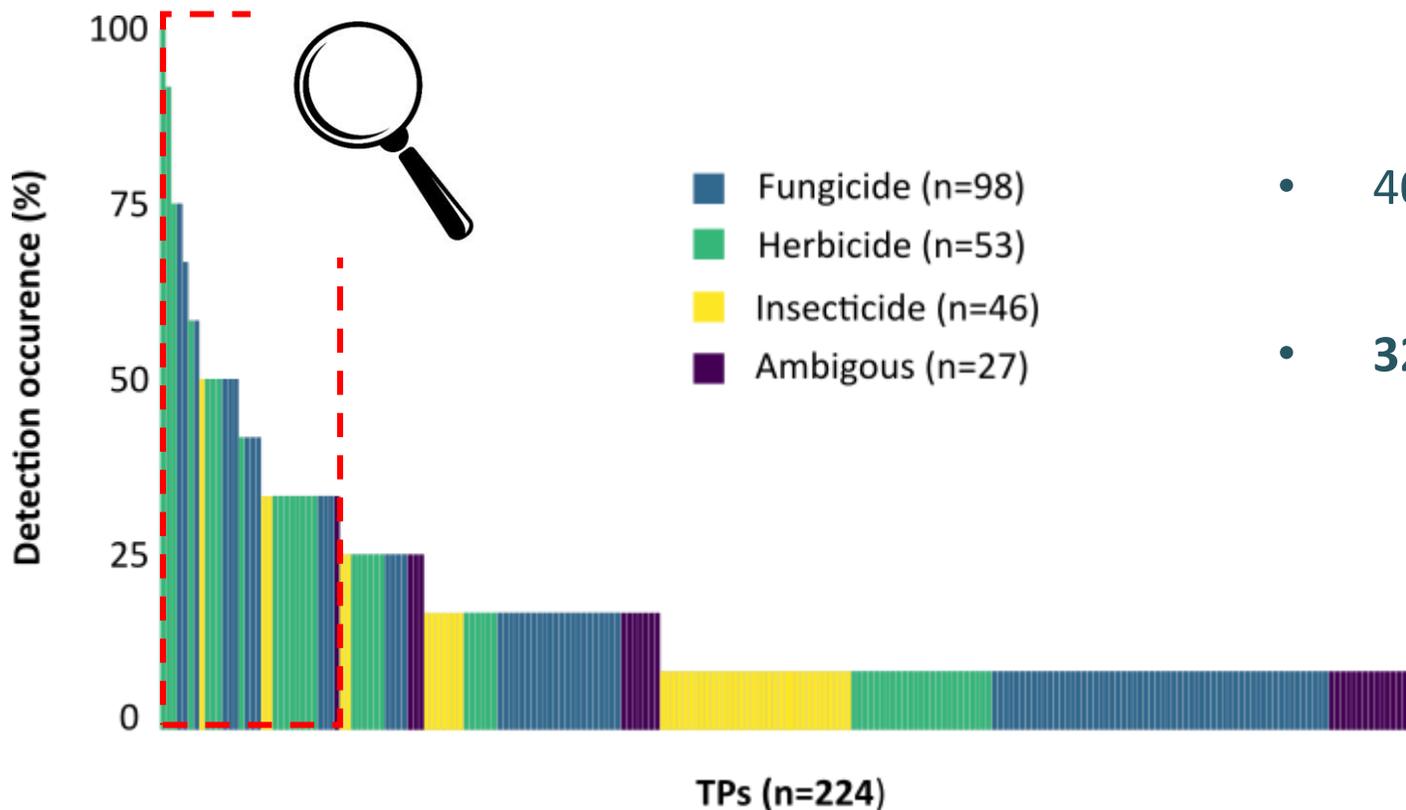
# ➤ Analyse suspectée des pesticides (PC)

- **48 PC suspectés / 239 recherchés (BDD1)**
  - 33 de plus que par analyse ciblée
- Répartition par **famille**
  - 22 fongicides / 90 recherchés
  - 16 herbicides / 60
  - 10 insecticides / 90
- Contamination des **eaux**
  - Ruissellement > souterrain > surface
- Répartition par **matrice**
  - 80 % des PC suspectés sont dans les MES du ruissellement
  - Sols de surface contiennent + de PC que les échantillons profonds



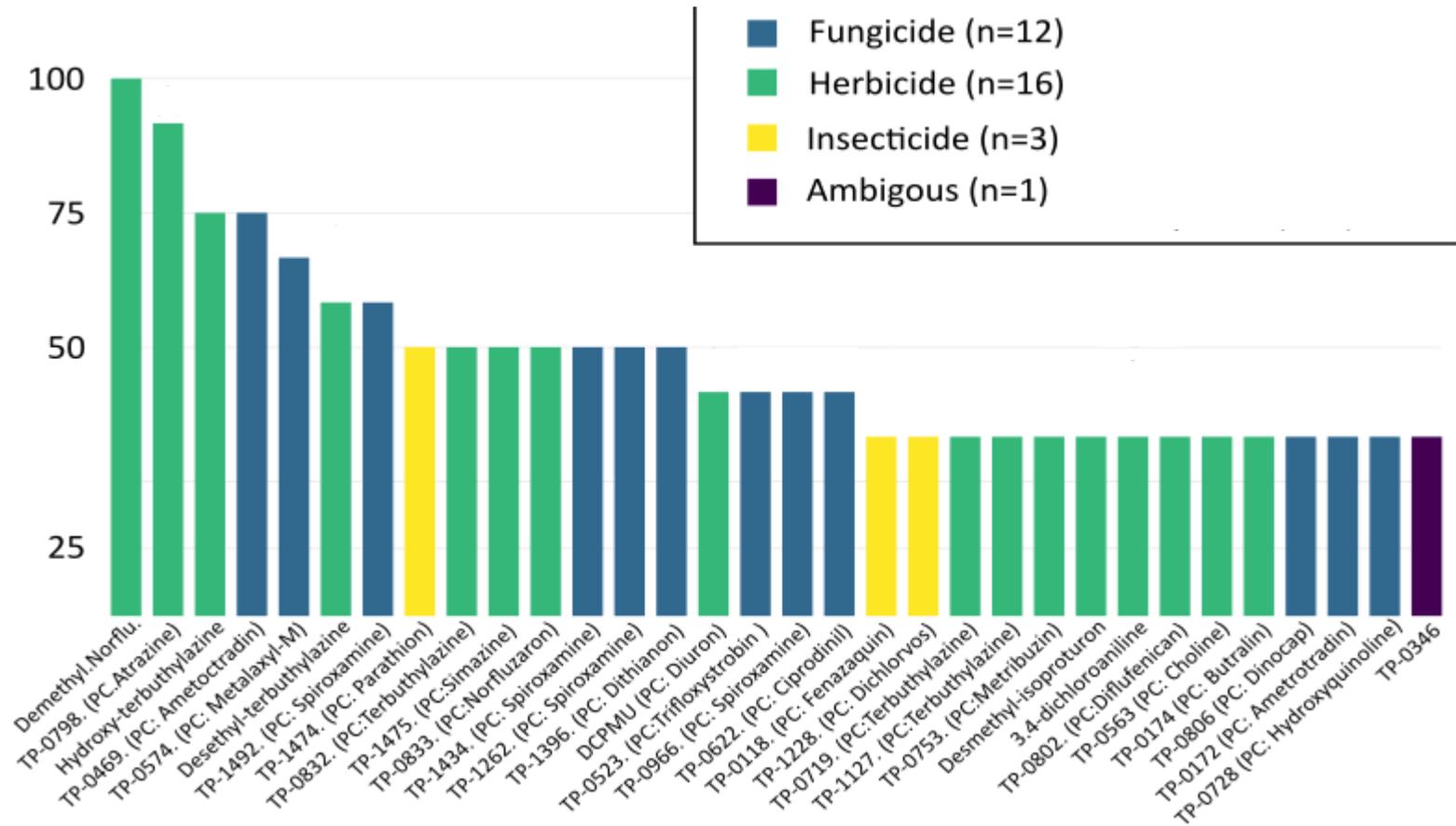
## ➤ Analyse suspectée des produits de transformation (TP)

- Toutes matrices : **224 TP suspectés / 1559 recherchés** (BDD 2)
- Seulement **20% de TP communs entre matrices solides et eaux**
- Répartition suivant la famille du pesticide correspondant (toutes matrices)



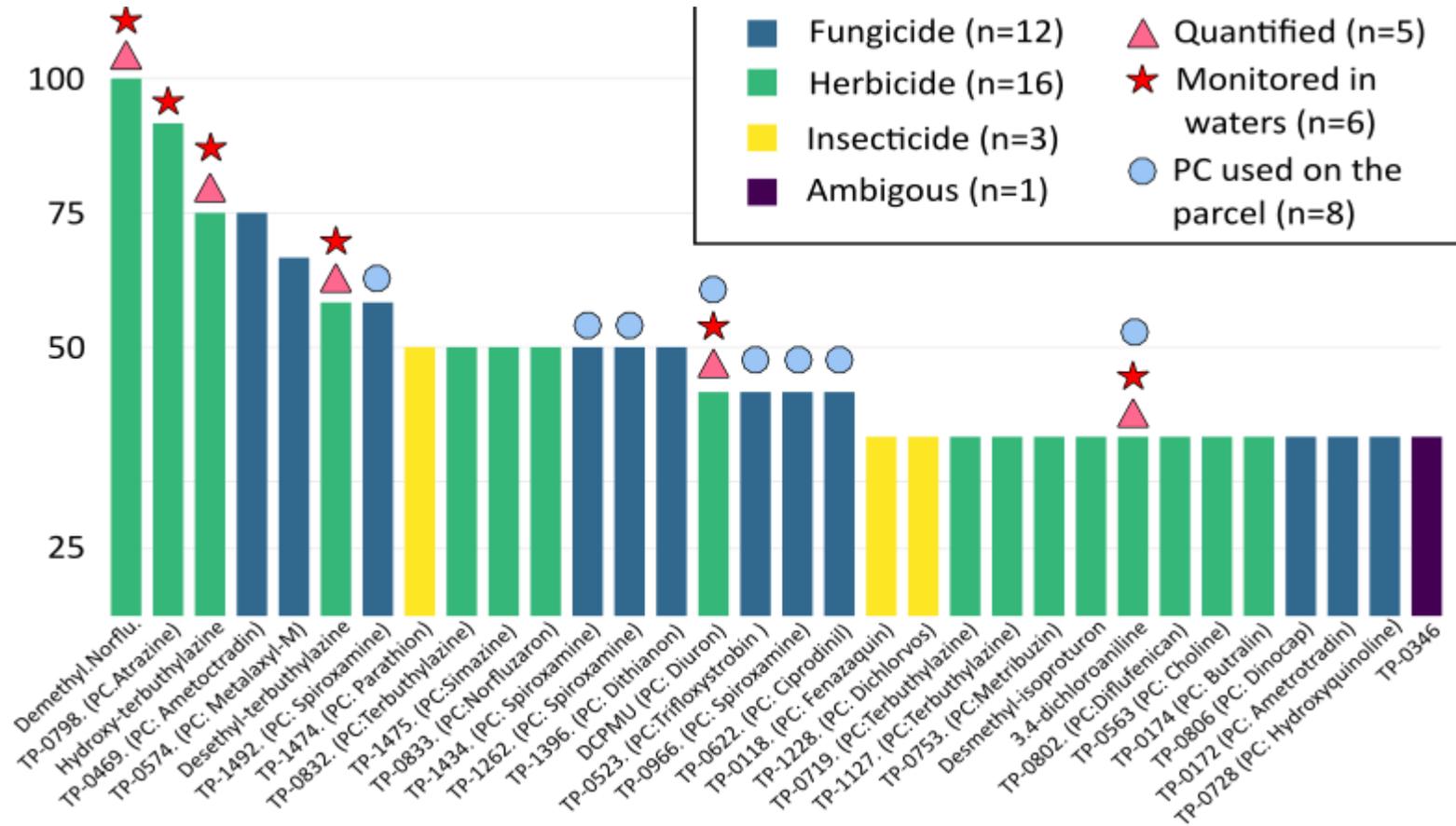
- 40% des TP suspectés sont issus de PC fongicides
- **32 TP (12%)** ont une fréquence de détection >25%

## ➤ Nature des 32 TP les plus fréquemment détectés en suspecté



- Issus de 21 PC, dont 9 retirés du marché
- Principalement **fongicides et herbicides**

## ➤ Nature des 32 TP les plus fréquemment détectés en suspecté



Dont :

- 5 TP quantifiés en analyse ciblée (herbi)
- 6 TP suivis réglementairement dans les eaux en France (herbi)
- 8 TP issus de 4 pesticides utilisés sur la parcelle (enquêtes 2004-2015)

## ➤ Conclusions et perspectives

- Potentiellement de **nombreux produits de transformation** (TP) de contaminants organiques encore inconnus
- Développement d'une **approche d'analyse suspectée** innovante qui a permis de :
  - Détecter des **produits de transformation indétectables** par analyse ciblée classique,
  - Identifier une **contamination de tous les milieux** par les TP, et plus particulièrement les matrices solides
  - Mettre en évidence un **stockage des TP dans les sols**.
- Des **perspectives de recherches** pour :
  - Mieux **caractériser l'occurrence** des TP dans l'environnement et espérer avoir plus d'étalons analytiques commercialement disponibles pour confirmer et quantifier,
  - Identifier les **processus de formation des TP** (modifications des pratiques, changement global...)
  - Modéliser les propriétés des TP pour **prédire leur comportement et devenir** dans l'environnement (présence dans quel milieu ?),
  - Faire le **lien avec l'impact sur l'écosystème** via l'expérimentation, la prédiction (approches in silico structure-activité QSAR).

# ➤ Merci pour votre attention !

- Travaux réalisés dans le cadre du **projet TAPIOCA\*** (2021-2024)

(\* ) <https://ecophytopic.fr/recherche-innovation/exposition-et-impacts/projet-tapioca>



*Action pilotée par les Ministères de l'Agriculture et de la Souveraineté Alimentaire (MASA), de la Transition écologique et de la Cohésion des Territoires (MTECT), de la Santé et de la Prévention (MSP) et de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (MESR), avec l'appui financier de l'Office Français de la Biodiversité, dans le cadre de l'APR « Produits phytopharmaceutiques : de l'exposition aux impacts sur la santé humaine et les écosystèmes », grâce aux crédits issus de la redevance pour pollutions diffuses attribués au financement du plan Écophyto II+*

Contact : [christelle.margoum@inrae.fr](mailto:christelle.margoum@inrae.fr)



Site atelier SAAM

