



Campagne nationale de mesure de l'occurrence de composés émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine

**Pesticides et métabolites de pesticides – Résidus d'explosifs –
1,4-dioxane**

Campagne 2020-2022

Demande : Programme de travail des laboratoires : 2020-2022

2022-AST-0255

RAPPORT d'appui scientifique et technique

Mars 2023

Préambule

Les valeurs réglementaires ou les valeurs guides citées dans ce rapport correspondent à un état de l'art de la bibliographie scientifique et réglementaire identifiée à la date de parution de ce rapport. Elles sont utilisées à titre d'élément de positionnement des résultats et la mise en regard des résultats et des valeurs ainsi identifiées ne constitue pas une évaluation de risque sanitaire de l'agence.

Citation suggérée

Anses. (2023). Campagne nationale de mesure de l'occurrence de composés émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine : Métabolites de pesticides – Résidus d'explosifs – 1,4-dioxane. Maisons-Alfort : Anses, 85 p.

Mots clés

Eaux destinées à la consommation humaine - Contaminants émergents – Métabolites de pesticides – Résidus d'explosifs – 1,4-dioxane - Campagne d'occurrence - France

Drinking water – Emerging pollutants – Pesticides metabolites – Explosive residue – 1,4-dioxane – National survey - France

Présentation des intervenants

PRÉAMBULE : Les valeurs réglementaires ou les valeurs guides citées dans ce rapport correspondent à un état de l'art de la bibliographie scientifique et réglementaire identifiée à la date de parution de ce rapport. Elles sont utilisées à titre d'élément de positionnement des résultats. Ainsi la mise en regard des résultats et ces valeurs ne constitue pas une évaluation de risque sanitaire de l'agence.

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mr Christophe ROSIN – Chef d'unité chimie des eaux – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mr Xavier DAUCHY – Adjoint chef d'unité chimie des eaux – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Contribution scientifique

Mme Cristina BACH – Ingénieur Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mme Virginie BOITEUX – Ingénieur Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mme Marie-Christelle CLAVOS – Technicienne Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mme Adeline COLIN RIGOBERT – Technicienne Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mme Alexandra GARNIER – Technicienne Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mme Caroline HOLLARD – Technicienne Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mme Christelle PALLEZ – Ingénieur Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mme Laure PASQUINI – Ingénieur Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Secrétariat administratif

Mme Sophie MARCHAL-MAUER – Documentaliste – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Ces travaux ont été menés avec la collaboration des Agences Régionales de Santé (ARS) et de la Direction Générale de la Santé (DGS)

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Synthèse	6
Sigles et abréviations	8
Liste des tableaux	10
Liste des figures	10
1 Contexte, objet et modalités de réalisation des travaux	12
1.1 Contexte et objet de la demande	12
1.2 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation	13
1.2.1 Paramètres analysés	13
1.2.2 Plan d'échantillonnage	14
1.2.3 Assurance qualité	15
2 Résultats	16
2.1 Pesticides et métabolites de pesticides	16
2.1.1 Origine	16
2.1.2 Limites et références de qualité des eaux brutes et des EDCH	16
2.1.3 Composés d'intérêt	17
2.1.4 Méthodes d'analyses	18
2.1.5 Résultats	18
2.1.5.1 Bilan sur les molécules quantifiées	19
2.1.5.2 Quantifications dans la ressource en eaux brutes (EB) et comparaison aux limites réglementaires	22
2.1.5.3 Quantifications dans les eaux traitées et mise en regard des limites réglementaires	23
2.1.5.4 Bilan par région	27
2.1.5.5 Présences concomitantes de différents métabolites :	28
2.1.6 Analyses de confirmation	30
2.2 Résidus d'explosifs	31
2.2.1 Origines et usages	31
2.2.2 Valeurs réglementaires et valeurs guides dans les EDCH	32
2.2.3 Principes analytiques	33
2.2.3.1 Analyse par GC-MS/MS	33
2.2.3.2 Analyse par LC-MS/MS	34
2.2.4 Résultats	34
2.2.4.1 Paramètres complémentaires : les ions perchlorate	38
2.2.5 Analyses de confirmation	38
2.3 1,4-dioxane	43
2.3.1 Structure et propriétés chimiques	43
2.3.2 Origines et usages	43
2.3.3 Valeurs réglementaires et valeurs guides dans les EDCH	44
2.3.4 Principe analytique	44
2.3.5 Résultats	44
2.3.6 Analyses de confirmation	47
3 Conclusions	48
4 Bibliographie	50
4.1 Normes	50
4.2 Législation et réglementation	50
4.3 Publications	51

Annexe 1 : Note d'Information	56
Annexe 2 : Schéma décisionnel pour validation des solutions étalons	57
Annexe 3 : Pesticides et métabolites analysés et performances des méthodes mises en œuvre	60
Annexe 4 : Résumé des conditions d'analyse des pesticides et métabolites par ID-LC-MS/MS et SBSE-GC-MS/MS	65
Annexe 5 : Tableau relatif aux métabolites pertinents pour les EDCH (date de mise à jour : 20 octobre 2022)	74
Annexe 6 : Bilan des résultats en eaux traitées pour les pesticides et métabolites, en lien avec les valeurs sanitaires maximales et le contrôle sanitaire en place	75
Annexe 7 : Résidus d'explosifs analysés et performances des méthodes mises en œuvre	78
Annexe 8 : Résumé des conditions d'analyse des résidus d'explosifs par GC-MS/MS	81
Annexe 9 : Résumé des paramètres de fragmentation des résidus d'explosifs en GC-MS/MS	82
Annexe 10 : Résumé des conditions d'analyse des résidus d'explosifs par LC-MS/MS	83
Annexe 11 : Paramètres de fragmentation des composés résidus d'explosifs en LC-MS/MS	84
Annexe 12 : Résumé des conditions d'extraction et d'analyse du 1,4-dioxane	85

Synthèse

Dans le cadre de son mandat de laboratoire national de référence pour les eaux destinées à la consommation Humaine (EDCH), le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy de l'Agence nationale de sécurité sanitaire alimentation-environnement-travail (Anses) a recherché différents composés émergents, au cours de la période 2020-2021, dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Ce rapport décrit les résultats obtenus pour 3 classes de composés d'intérêt : des pesticides et métabolites de pesticides, des résidus d'explosifs et le 1,4-dioxane. En collaboration avec les Agences Régionales de Santé (ARS) et la Direction Générale de la Santé (DGS), le LHN a organisé sur l'ensemble des départements métropolitains et d'outre-mer une campagne d'échantillonnage d'eaux brutes et d'eaux traitées représentant environ 20% de la population consommatrice d'EDCH.

Afin de garantir la représentativité de l'étude, environ 300 couples d'échantillons (eau brute / eau traitée) ont été analysés, 2/3 des eaux traitées provenaient d'eaux d'origine souterraine et 1/3 provenaient d'eaux d'origine superficielle. La sélection des sites prenait en compte la plus grosse installation de chaque département, des sites aléatoires et des sites d'intérêt susceptibles de présenter des résultats positifs.

Pour assurer la fiabilité des résultats, Le LHN a développé des méthodes d'analyses en appliquant des référentiels de validation tels que la norme NF T 90-210 ou le guide SANTE/12682/2019 (European Commission 2019) et la très grande majorité des résultats de cette étude sont produits sous couvert de l'accréditation COFRAC.

- **S'agissant des pesticides et métabolites de pesticides** : Sur les 157 molécules recherchées (1/3 de substances actives et 2/3 de métabolites), 89 ont été quantifiées au moins une fois. Les fréquences de quantification sont assez semblables entre eaux brutes / eaux traitées et entre eaux souterraines / eaux superficielles. Les métabolites sont plus fréquemment quantifiés que les substances actives correspondantes. En particulier les métabolites chlorothalonil R471811 et métolachlore ESA sont les molécules les plus fréquemment quantifiées avec plus de 50 % de quantification en eaux traitées. Aucun dépassement de Valeurs sanitaires maximales (Vmax) n'a été observé lors de cette campagne
- **S'agissant des résidus d'explosifs** : Parmi les 54 molécules recherchées, 18 ont été quantifiées au moins une fois. Une quantification a été relevée dans moins de 10 % des échantillons. Ces quantifications concernent principalement des points d'intérêt (sélectionnés par les ARS en raison de leur vulnérabilité) d'origine souterraine, avec une concentration maximale observée de 0,85 µg/L pour le RDX. Les molécules quantifiées sont principalement :
 - Des métabolites du TNT, 2,4-DNT et 2,6-DNT pour les régions du Nord et de l'Est de la France en lien avec la première guerre mondiale présentant une bonne corrélation avec les teneurs en ions perchlorate ;
 - Des molécules d'utilisation plus récente telles que le HMX, RDX pouvant concerner des usages industriels (carrières, mines) ou militaires ;
 - Des molécules d'origine industrialo-militaire telles que le 1-Nitronaphtalène (poudrerie) ;
 - Des molécules d'origine industrielle autre : DPA et 2-Nitrophénol.
- **S'agissant du 1,4-dioxane** : Cette campagne met en évidence une occurrence modérée dans les ressources en eau avec 8% des captages investigués présentant des résultats au-dessus de la limite de quantification (0,15 µg/L). Cette contamination touche autant les ressources d'origine superficielle que celles d'origine souterraine. Les résultats tendent à confirmer l'origine industrielle de ce composé dans les eaux avec 63 % des échantillons positifs en lien avec des rejets industriels. Très mobile dans l'environnement et peu biodégradable, les fréquences de quantification de cette molécule dans l'eau traitée sont semblables à celles de

l'eau brute. La concentration maximale observée en eau brute est de 2,85 µg/L et de 2,4 µg/L en eau traitée. De nouveaux échantillonnages réalisés sur les sites présentant les concentrations les plus élevées confirment généralement les teneurs observées lors des premières analyses.

Sigles et abréviations

AL : Aléatoire (cf. définition au §1.2.2)

ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry

Anses : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire Alimentation-Environnement-Travail

ARS : Agence Régionale de Santé

BRGM : Bureau de Recherche en Géologie Minière

CAP : Captage

DEA : Atrazine-désethyl

DEDIA : Atrazine-désethyl-déisopropyl

DPA : Diphénylamine

DPC : Chloridazone-desphényl

DNT : Dinitrotoluène

EB : Eau brute

EDCH : Eau destinée à la consommation humaine

ESO : Eau souterraine

ESU : Eau superficielle

ET : Eau traitée

GC-MSMS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

GD : Gros Débit (cf. définition au §1.2.2)

HMX : Cyclotétraméthylène-tétranitramine ou Octogène

ID : Injection directe

LC-MSMS : Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

LHN : Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

LQ : Limite de quantification

MCA : Mélange de captages

MeDPC : Chloridazone-methyl-desphényl

N.M. : Non mesuré

OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PETN : Tétranitrate de pentaérythrite

PI : Point d'intérêt (cf. définition au §1.2.2)

RDX : Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine ou Hexogène

SA : Substance Active

SBSE : Stir Bar Sorptive Extraction, Extraction sur barreau d'agitation

SPE : Solid Phase Extraction, Extraction sur phase solide

TETRYL : N-méthyl-N-2,4,6-tétranitroaniline

TNT : 2,4,6-Trinitrotoluène (2,4,6-TNT)

TTP : Sortie d'installation de traitement

UDI : Unité de distribution

US-EPA : United States Environmental Protection Agency, Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des paramètres recherchés, nombre d'échantillons analysés et de résultats disponibles..	13
Tableau 2 : Bilan des non-conformités (>0,1 µg/L) pour les SA de pesticides et métabolites pertinents	25
Tableau 3 : Bilan des non-conformités pour les métabolites de pesticides non pertinents (>0,9 µg/L).....	27
Tableau 4 : Fréquences de quantifications de l'atrazine et de ses métabolites	28
Tableau 5 : Fréquences de quantifications du métolachlore et de ses métabolites	29
Tableau 6 : Fréquences de quantifications de la terbuthylazine et de ses métabolites	29
Tableau 7 : Valeurs guides pour les résidus d'explosifs dans les eaux destinées à la consommation humaine en µg/L	32
Tableau 8 : Fréquence de quantification des résidus d'explosifs dans les eaux brutes (EB) et eaux traitées (ET)	35
Tableau 9 : Concomitance Perchlorates/Résidus explosifs pour les ressources contaminées en nitroaromatiques	38
Tableau 10 : Statistiques descriptives avec seulement les résultats > limite de quantification pour le 1,4-dioxane.....	45

Liste des figures

Figure 1 : Nombre de ressources en eaux analysées par type de point de prélèvement (AL, GD, PI) pour chaque famille de composés	14
Figure 2 : Nombre de substances actives, molécules mixtes, métabolites et isomères de pesticides recherchés et quantifiés en eau brute (EB) et en eau traitée (ET).....	19
Figure 3 : Fréquence de quantification des pesticides et métabolites en eau brute (EB) et eau traitée (ET). 20	
Figure 4 : Fréquence de quantification des pesticides et métabolites selon le type d'eau brute (ESU : eaux de surface et ESO : eaux souterraines).....	21
Figure 5 : Représentation des fréquences de quantifications multiples de pesticides et métabolites en eaux brutes (EB) et eaux traitées (ET)	21
Figure 6 : Fréquence de quantification des pesticides et métabolites en eaux brutes et eaux traitées en fonction des types de points de prélèvement	22
Figure 7 : Nombre de pesticides et métabolites pertinents dépassant 0,1 µg/L par échantillon non conforme	26
Figure 8 : Fréquence de non-conformité des eaux traitées vis-à-vis des pesticides et métabolites en fonction a. du type de point de prélèvement et b. du type de non-conformité (individuel et/ou somme).....	26
Figure 9 : Concentrations maximales (en somme de pesticides et métabolites) mesurées en EB et ET par région (a.) et fréquences de quantification (EB et ET) et d'ET non-conformes par région (b.)	28
Figure 10 : Répartition par type d'eau et nature des eaux brutes (eaux de surface, ESU, ou souterraines, ESO) pour la campagne résidus d'explosifs	34
Figure 11 : Fréquence de quantification en eau brute et eau traitée en fonction des types de points de prélèvement pour la campagne résidus d'explosifs.....	35
Figure 12 : Fréquence de quantification des résidus d'explosifs par région avec les concentrations maximales associées.....	37

Figure 13 : Résidus d'explosifs retrouvés dans les différentes régions en eau traitée (ET)	37
Figure 14 : Département 02: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons > LQ (campagne nationale et campagne de confirmation).....	39
Figure 15 : Département 62: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons >LQ (campagne nationale et campagne de confirmation).....	39
Figure 16 : Département 80: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons >LQ (campagne nationale et campagne de confirmation).....	40
Figure 17 : Département 12: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons >LQ (campagne nationale et campagne de confirmation).....	40
Figure 18 : Département 23: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons >LQ (campagne nationale et campagne de confirmation).....	41
Figure 19 : Département 82: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons >LQ (campagne nationale et campagne de confirmation).....	41
Figure 20 : Département 34: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons >LQ (campagne nationale et campagne de confirmation).....	41
Figure 21 : Fréquence de quantification du 1,4-dioxane par région avec les concentrations maximales associées en µg/L	45
Figure 22 : Principaux résultats quantifiés sur les couples eau brute/ eau traitée (µg/L) pour le 1,4-dioxane	46
Figure 23 : Concentrations en µg/L du 1,4-dioxane dans les échantillons dits positifs (> LQ) de cette étude (campagne nationale et campagne de confirmation)	47

1 Contexte, objet et modalités de réalisation des travaux

1.1 Contexte et objet de la demande

Dans le cadre de ses missions de référence, le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN) de l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail (Anses) contribue à renforcer la connaissance de la qualité sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) au travers de campagnes nationales d'occurrence sur des composés émergents. Ces composés, ne sont pas systématiquement réglementés et ne disposent pas toujours de limite de qualité, ils ne sont donc pas recherchés dans le contrôle sanitaire des EDCH. Ces campagnes permettent ainsi d'améliorer la connaissance de la contamination des ressources en eaux et des eaux traitées, de disposer de données d'occurrence robustes pour l'évaluation de l'exposition de l'homme à ces composés via les EDCH et, *in fine*, soutiennent également le besoin de faire évoluer la réglementation.

La liste des composés recherchés est élaborée par le LHN en concertation avec la Direction générale de la santé (DGS) et les instances d'expertises au sein de l'Anses. Elle tient compte des problématiques spécifiques aux EDCH :

- La présence dans les ressources en eaux de contaminants chimiques,
- Les interactions et la production de sous-produits liés à la désinfection de l'eau,
- La migration et les interactions à partir des matériaux au contact de l'eau.

Ces campagnes nationales d'occurrence couvrent l'ensemble du territoire national avec les Départements et Régions d'Outre-Mer (DROM) et sont conduites en collaboration avec les Agences Régionales de Santé (ARS) et la Direction générale de la santé (DGS). La stratégie d'échantillonnage repose sur les objectifs suivants :

- Obtenir une couverture nationale avec des prélèvements réalisés dans chaque département ;
- Etre représentatif d'une proportion importante du débit national (20 à 25%) en réalisant un prélèvement sur l'ouvrage de plus fort débit de chaque département ;
- Intégrer un point d'intérêt, pour chaque famille de composés, proposé par les ARS et retenu en fonction de la vulnérabilité des sites ;
- Ajouter un point de prélèvement choisi aléatoirement dans chaque département afin de ne pas se focaliser exclusivement sur des sites vulnérables ou d'intérêt.

Les analyses portent sur la ressource d'eau brute et sur l'eau traitée. Les précédentes campagnes nationales d'occurrence de composés émergents dans les EDCH ont concerné : les médicaments humains et vétérinaires (Anses 2011b) ; des composés alkyls perfluorés (Anses 2011a), les perchlorates et nitrosamines (Anses 2013b) ; les haloacétonitriles, trihalométhanes iodés, halocétones, chloropicrine, alkylphénols, bisphénols (Anses 2018) ; le chrome hexavalent et chrome total (Anses 2019b) ; les Acides haloacétiques – chlorates, phtalates, *Rouxiella chamberiensis* (Anses 2020).

Le LHN a développé des méthodes d'analyses en appliquant des référentiels de validation tels que la norme NF T 90-210 ou le guide SANTE/12682/2019 (European Commission 2019).

1.2 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

1.2.1 Paramètres analysés

Cette étude a porté sur 3 familles de molécules chimiques avec un nombre de molécules dosées très variable selon les familles. Le Tableau 1 donne le détail des paramètres étudiés, le nombre d'échantillons analysés et de résultats disponibles. La liste détaillée des composés analysés et les limites de quantification associées sont détaillées en annexe du rapport.

Parmi les 212 composés analysés, 115 n'ont jamais été recherchés dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux.

Le choix des composés chimiques analysés est issu des travaux de hiérarchisation menés au LHN en préparation des campagnes nationales dans les EDCH.

Tableau 1 : Liste des paramètres recherchés, nombre d'échantillons analysés et de résultats disponibles

Familles chimiques	Nombre de composés	Nombre d'échantillons analysés	Nombre de résultats disponibles
Pesticides et métabolites	157	603	92166
Campagne de confirmation	157 (ou 137)*	39	5520
Résidus d'explosifs	54	709	36462
Campagne de confirmation	54	31	1624
1,4-dioxane	1	586	586
Campagne de confirmation	1	37	37

* : une seule filière analytique pour les analyses de confirmation.

Au total plus de 136 000 analyses ont été réalisées, dont environ 70 % de pesticides et métabolites de pesticides. Les analyses de confirmation représentent environ 5 % des analyses totales réalisées (voir § 2.1.6 pour les pesticides et métabolites de pesticides, § 2.2.5 pour les résidus d'explosifs et § 2.3.6 pour le 1,4-dioxane).

Le nombre de résultats disponibles peut s'avérer inférieur au nombre de paramètres multiplié par le nombre d'échantillons pour plusieurs raisons :

- Pour des raisons de robustesse de la méthode ou d'instabilité des molécules, certains composés n'ont pas pu être mesurés et ont été rendus « non mesurés » (N.M.) ;
- Les analyses de confirmation n'ont pas été mises en œuvre sur toutes les filières analytiques pour les pesticides et métabolites ;
- Certains composés ont été rendus sous forme de somme car non séparés en chromatographie.

1.2.2 Plan d'échantillonnage

Tous les départements ont pu faire l'objet d'un échantillonnage grâce à une étroite collaboration avec les ARS. Cette étude a été conduite sur près de 300 sites équitablement répartis sur le territoire français et pour lesquels les couples eau brute (EB)/eau traitée (ET) ont été analysés. Les échantillons prélevés sont représentatifs de l'alimentation d'environ 20 % de la population.

Pour chaque département, trois types d'eaux (couples EB/ET) ont été prélevés :

- Le point de gros débit (GD), dont les ressources fournissent le plus gros débit d'eau traitée du département,
- Un point aléatoire (AL), dont les ressources sont issues d'un tirage au sort aléatoire sur chaque département,
- Un ou plusieurs points d'intérêt (PI), étant des sites choisis par les ARS qui présentent un intérêt particulier, selon les modalités suivantes :

Pour les pesticides et métabolites, il s'agissait de captages connus pour présenter des dépassements réguliers des valeurs seuils pour les pesticides lors du contrôle sanitaire, ou dont le périmètre de captage de la ressource est supposé être impacté par des pollutions liées à des usages agricoles.

Pour les résidus d'explosifs, ont été retenus des captages connus ou susceptibles de présenter des teneurs élevées en ions perchlorate, ceux à proximité d'activités industrielles dans le domaine de l'armement et des explosifs, ou encore les points se situant à proximité d'anciens sites de stockage de munitions ou de désobusage.

Pour le 1,4-dioxane, ont été retenus des captages influencés par des rejets industriels.

La Figure 1 représente la répartition des prélèvements d'EB par type de point de prélèvement pour les différentes familles de composés. En cohérence avec la répartition des captages en France, environ 2/3 des échantillons d'eaux brutes prélevés sont d'origine souterraine et 1/3 d'origine superficielle. Les modalités de mise en œuvre de cette campagne sont détaillées dans la note d'information DGS/EA4 du 10 janvier 2020 (Annexe n°1).

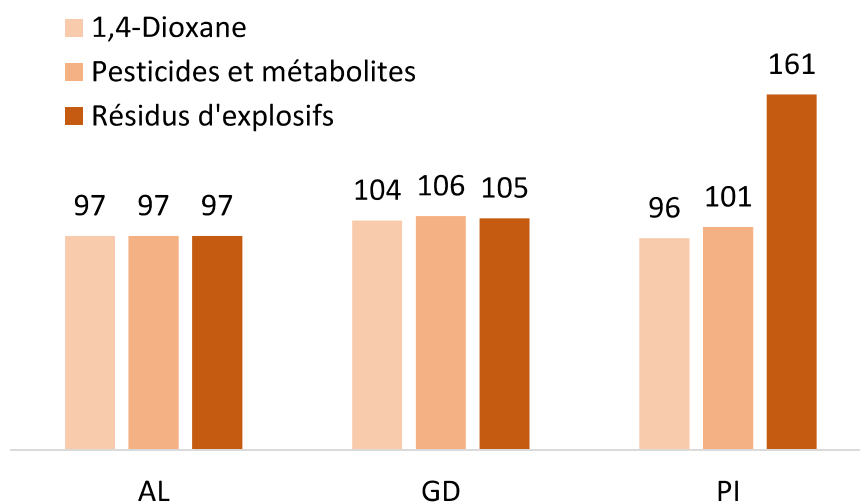


Figure 1 : Nombre de ressources en eaux analysées par type de point de prélèvement (AL, GD, PI) pour chaque famille de composés

Les échantillons ont été prélevés dans différents types de flacons en fonction des composés à analyser (voir paragraphes spécifiques aux familles). L'expédition a été réalisée dans des emballages réfrigérés, avec un contrôle à réception de la température de l'enceinte. Les échantillons sont arrivés au laboratoire dans les 24 à 48 heures dans la majorité des cas. Seuls quelques échantillons sont parvenus au laboratoire une semaine après le prélèvement (cas des DROM en particulier). Les analyses ont été généralement mises en œuvre dans les délais de stabilité définis. Exceptionnellement des délais supérieurs ont été acceptés, sans toutefois dépasser deux fois le délai de stabilité vérifié. Dans ce cas, les résultats ont été rendus sous accréditation, le cas échéant avec une réserve sur les résultats. Au-delà de ce délai maximal, le biais sur les résultats a été jugé trop important et les résultats n'ont pas été rendus (rendus N.M.).

Pour l'ensemble des molécules recherchées à l'exception du 1,4-dioxane, les eaux traitées ont été prélevées dans des flacons contenant du thiosulfate de sodium afin de neutraliser le chlore résiduel.

1.2.3 Assurance qualité

L'aspect technique des méthodes d'analyses déployées pour cette étude est brièvement abordé dans chaque paragraphe spécifique aux composés étudiés. Les développements et validations de ces méthodes ont été réalisés dans le cadre de l'accréditation du laboratoire en portée flexible (FLEX3) en respectant les critères de contrôle qualité et d'identification des composés des normes NF EN ISO 21253-1 et 2. Les analyses ont été réalisées sur la fraction dissoute, après une étape de centrifugation des échantillons pour les eaux turbides. Dans ce contexte, environ 90 % des analyses réalisées ont été produites sous couvert de l'accréditation (N° accréditation 1-2255, portée disponible sur www.cofrac.fr). Les composés non accrédités peuvent correspondre à un défaut de robustesse de la méthode, à des difficultés d'approvisionnement des étalons analytiques ou à des défauts de stabilité des molécules.

Pour la majorité des composés, exceptés quelques résidus d'explosifs, un étalonnage interne a été effectué à l'aide de molécules marquées au deutérium, carbone ^{13}C ou encore azote ^{15}N afin d'assurer une plus grande exactitude des résultats et de mieux corriger les effets matrices et dérives instrumentales. Des blancs méthodes (intégrant les flacons de prélèvement) ont été systématiquement réalisés dans chaque série analytique afin de vérifier l'absence de contamination au cours de la préparation des échantillons et de l'analyse. De même, des dopages en matrices (ajout de solutions étalons des composés d'intérêt dans les échantillons) ont été effectués régulièrement pour vérifier la robustesse des méthodes analytiques. Un schéma décisionnel (cf Annexe 2) résume les différents contrôles qualité internes mis en place pour garantir la fiabilité des résultats.

Les solutions étalons utilisées présentaient des numéros de lots différents entre étalonnage et points de contrôle afin de limiter le risque de biais lié à un défaut de justesse des solutions.

Une étude de stabilité basée sur le Fascicule de Documentation FD T90 -240, a été réalisée sur les différentes molécules afin de caractériser les risques de dégradation des échantillons avant analyse. Le critère de stabilité retenu correspond à l'incertitude de mesure du composé. Ces derniers étant spécifiques à chaque molécule, ils sont présentés dans les paragraphes dédiés.

Lors du développement de méthode et tout au long de cette étude, le LHN a participé à des essais interlaboratoires (EIL) français et internationaux afin de surveiller l'exactitude des résultats produits. Toutes les filières analytiques ont ainsi pu être suivies par ces essais inter laboratoires.

L'ensemble des contrôles qualité internes mis en œuvre au cours de cette campagne d'analyses (blancs, points de contrôle, dopages d'échantillons ...) représente environ 40 % de l'ensemble des analyses réalisées.

2 Résultats

2.1 Pesticides et métabolites de pesticides

2.1.1 Origine

Le terme « pesticides » est souvent associé dans les esprits aux produits utilisés en agriculture pour lutter contre les mauvaises herbes ou protéger les cultures des insectes et des moisissures. Mais ce terme regroupe en réalité différents types de produits utilisés pour des usages très variés en agriculture, dans un cadre professionnel - entretien des routes, des aéroports et des voies de chemin de fer, des parcs et des jardins publics, des cimetières ; opérations de dératisation ou de désinsectisation - ou dans notre environnement quotidien - lutte contre les insectes à la maison, désherbage des allées, protection des plantes du jardin, lutte contre les parasites de nos animaux de compagnie comme les puces ou les tiques. Les Substances Actives (SA) de pesticides peuvent se dégrader dans l'environnement en produits de dégradation ou métabolites selon leurs caractéristiques intrinsèques, selon les conditions physico-chimiques qu'elles rencontrent dans les différents milieux (eaux et sols) ou encore, selon les conditions météorologiques (température, vent et précipitations). Le terme « métabolites » de pesticides, largement employé par les différentes instances, ne fait pas uniquement référence aux sous-produits de la métabolisation (transformation via l'action d'un organisme vivant tel que les plantes) mais regroupe l'ensemble des processus, biotiques et abiotiques, aboutissant à des sous-produits de transformation/dégradation des pesticides.

La contamination des ressources en eau par l'ensemble de ces produits est liée à leur entraînement par ruissellement ou par infiltration vers les eaux de surface et souterraines respectivement. Ce transfert de pesticides et métabolites de pesticides vers les ressources en eau est influencé par leurs propriétés physico-chimiques (solubilité dans l'eau, stabilité), par la nature des sols, ou encore par la pluviométrie.

Une fois présents dans les ressources en eau, les pesticides (SA) et leurs métabolites sont alors susceptibles d'être transférés dans l'eau distribuée au consommateur en l'absence de filières de traitement adaptées.

2.1.2 Limites et références de qualité des eaux brutes et des EDCH

La présence des résidus de pesticides et de leurs métabolites dans l'eau potable est encadrée par la [Directive européenne 2020/2184/CE](#) déclinée en droit national, imposant un suivi permanent de la qualité de l'eau de consommation. Cette directive européenne fixe des limites de qualité, intégrées dans l'[Arrêté du 11 janvier 2007 modifié](#) (arrêté relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine) pour les pesticides et leurs métabolites pertinents dans l'eau traitée : 0,1 µg/L par substance individuelle et 0,5 µg/L pour la somme de ces molécules. Pour les métabolites non pertinents, une valeur indicative fixée à 0,9 µg/L a également été intégrée par l'arrêté du 30 décembre 2022 modifiant l'arrêté du 11 janvier 2007 susmentionné.

Selon la Directive européenne 2020/2184, « un métabolite de pesticide est jugé pertinent pour les EDCH s'il y a lieu de considérer qu'il possède des propriétés intrinsèques comparables à celles de la substance mère en ce qui concerne son activité cible pesticide ou qu'il fait peser (par lui-même ou par ses produits de transformation) un risque sanitaire pour les consommateurs ».

À la demande de la DGS, l'Anses a proposé en janvier 2019 (Anses 2019a) une méthodologie pour évaluer, au vu des connaissances scientifiques disponibles, les métabolites de pesticides au regard de la pertinence ainsi définie dans les eaux destinées à la consommation humaine. Cette méthodologie peut s'appliquer à tout métabolite quantifiable dans les EDCH. Elle est destinée à être mise en œuvre dans le cadre d'une expertise collective de l'Anses, en s'appuyant sur les données disponibles (dossiers d'homologation, littérature scientifique...). Sur la base du résultat d'une telle évaluation et de tout autre élément qu'elle considérerait approprié, la DGS désigne les métabolites pertinents, c'est-à-dire devant faire l'objet d'une attention particulière (en termes de surveillance, de limite de qualité, ...). En l'absence d'évaluation, un métabolite est considéré pertinent par défaut.

■ Concernant les SA et métabolites pertinents :

Les SA et métabolites pertinents doivent respecter des limites de qualité fixées dans les ressources et les eaux traitées. Pour les eaux brutes, ces composés ne doivent pas dépasser les concentrations de 2 µg/L par substance individuelle et 5 µg/L pour la somme de pesticides et métabolites pertinents.

Dans les eaux traitées, les limites de qualité pour les pesticides et leurs métabolites pertinents sont de 0,1 µg/L par molécule (sauf pour aldrine, dieldrine, heptachlore et heptachlorépoxyde : 0,03 µg/L) et 0,5 µg/L pour la somme des composés recherchés.

L'eau est déclarée conforme lorsqu'elle répond à ces limites de qualité.

■ Concernant les métabolites non pertinents :

Les métabolites non pertinents ne sont pas soumis aux limites de qualité mais leur concentration dans l'eau traitée doit être inférieure à une valeur indicative de 0,9 µg/L. Les métabolites non pertinents n'entrent pas dans le calcul de la somme des pesticides (0,5 µg/L) et ne sont pas non plus considérés pour l'évaluation de la qualité des eaux brutes.

Dans le cadre réglementaire, l'évaluation de la conformité des eaux brutes et des eaux traitées (substances individuelles et sommes) ([Arrêté du 11 janvier 2007 modifié](#)) suit l'Instruction du 18 décembre 2020 relative à la gestion des risques sanitaires en cas de présence de pesticides et métabolites de pesticides. Cette dernière a été appliquée aux résultats de l'évaluation de pertinence des métabolites de pesticides pour les EDCH issus des travaux de l'Anses (Anses 2019a), (Annexe 5, consultation du site de l'Anses au 08/03/23).

2.1.3 Composés d'intérêt

Une liste de 145 pesticides et métabolites (plus 12 isomères) provenant de diverses familles chimiques (carbamates, chloroacétamides, phénylpyrazoles, néonicotinoïdes, triazines, organophosphorés, urées substituées, sulfamides...) a été analysée lors de cette campagne nationale.

Cette liste a été élaborée sur la base de différents signaux et en particulier de :

- veille bibliographique ;
- signalements d'Agences Régionales de Santé, d'agences de l'eau ou encore de laboratoires du contrôle sanitaire des eaux ;
- travaux internes à l'Anses et notamment du dispositif de phytopharmacovigilance et de l'Unité d'Évaluation des Risques liés à l'Eau (UERE) ;
- dires d'experts

44 composés sont des SA (dont 17 interdites d'usage), 4 sont des molécules mixtes (SA et métabolites) et 97 sont des métabolites. 12 isomères ont été ajoutés à l'étude afin de s'assurer de la spécificité des méthodes d'analyses employées. 6 des substances actives recherchées sont également des biocides employés dans d'autres secteurs que l'agriculture (médicament

vétérinaire, conservation de matériaux...). Il s'agit des substances suivantes : acétamipride, fipronil, tebuconazole, terbutryne, thiaclopride et thiamethoxame.

La liste complète mise en œuvre est disponible en Annexe 3. Lorsque certains métabolites ont été jugés d'intérêt pour cette campagne nationale, il a été décidé d'inclure une liste élargie de métabolites issus de la même substance active afin de disposer d'éléments de comparaison et d'occurrences relatives selon les métabolites.

2.1.4 Méthodes d'analyses

Le recours à deux principes analytiques a été nécessaire pour permettre l'analyse de ces 145 composés d'intérêt et des 12 isomères.

Le premier consiste en une injection directe en chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (ID-LC-MSMS). Deux injections successives sont nécessaires à l'analyse des 137 composés de la méthode. Les deux métabolitesalachlore ESA et acétochlore ESA ne pouvant être séparés chromatographiquement, leurs concentrations ont été mesurées en somme (les intensités des réponses MS étant identiques pour les transitions communes à ces deux composés). Il y a donc 136 paramètres rendus via ce principe analytique (135 molécules et une somme de deux molécules), dont 131 faisant l'objet d'une accréditation par le Cofrac. Les performances de la méthode sont satisfaisantes pour la très grande majorité des paramètres: les limites de quantification (LQ) sont comprises entre 0,005 et 0,200 µg/L et les incertitudes de mesure relatives élargies (k=2) maximales sont de 40% (60% à la LQ). La quantification est faite en étalonnage interne à l'aide de 31 étalons internes marqués.

Le second principe analytique est basé sur l'extraction par SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) et l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (SBSE-GC-MSMS). Il permet l'analyse de 8 composés d'intérêt et de 12 de leurs isomères. Le métabolite 2,4-dichlorophénol n'a pas pu être séparé de son isomère le 2,5-dichlorophénol, ils ont donc été rendus en somme (leurs réponses MS étant identiques). La méthode permet donc l'analyse de 19 paramètres dont 14 accrédités par le Cofrac. Les performances analytiques sont satisfaisantes : les LQ sont comprises entre 0,005 à 0,010 µg/L et les incertitudes de mesure relatives élargies (k=2) maximales sont de 30% (50% à la LQ). Trois étalons internes marqués permettent la quantification de ces molécules.

Les conditions opératoires pour ces deux méthodes sont détaillées dans l'Annexe 4. Les dix molécules non accréditées présentent des difficultés analytiques (réponse faible, contamination des blancs, étalement de pic...) qui ne nous permettent pas d'assurer une robustesse des résultats compatible avec les exigences de l'accréditation. Elles ont cependant été maintenues dans l'étude afin d'obtenir des premières indications d'occurrence. Pour le meptyldinocap, aucune analyse n'a été faite en eau de surface du fait d'une perte de signal liée à l'étape de centrifugation de cette matrice. Pour l'acide phtalique et l'acide phtalamique il a d'ailleurs été régulièrement décidé de ne pas rendre de résultat et d'indiquer « non mesuré » sur le rapport d'analyse (3% des échantillons pour l'acide phtalique et 68% des échantillons de surface pour l'acide phtalamique).

2.1.5 Résultats

L'ensemble des résultats est détaillé ci-dessous, avec des résultats globaux (comparatif eaux brutes/eaux traitées, comparaison avec les valeurs réglementaires...) puis des résultats détaillés en lien notamment avec des spécificités géographiques et le comportement de certains métabolites.

2.1.5.1 Bilan sur les molécules quantifiées

Sur les 157 composés recherchés, 89 ont été quantifiés au moins une fois en eau brute et 77 en eau traitée. Le détail, par type de composé (SA, molécule mixte, métabolite et isomère) est donné sur la Figure 2.

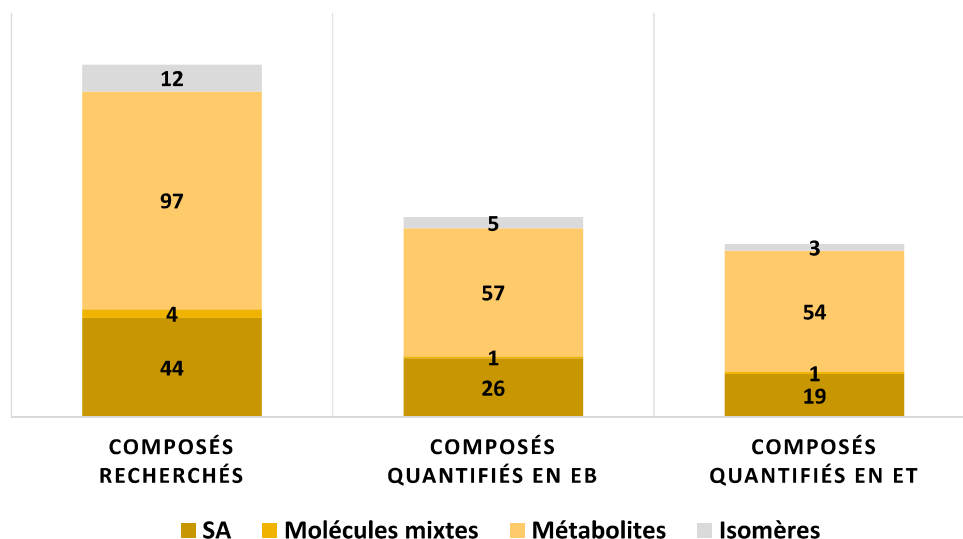


Figure 2 : Nombre de substances actives, molécules mixtes, métabolites et isomères de pesticides recherchés et quantifiés en eau brute (EB) et en eau traitée (ET)

Concernant les SA, 59% des molécules investiguées (26/44) ont été quantifiées au moins une fois en eau brute et 43% en eau traitée (19/44). Les molécules interdites d'usage ont été quantifiées dans des proportions semblables aux substances autorisées.

Sur les quatre molécules mixtes analysées, une seule a été quantifiée à la fois en eau brute et en eau traitée, le 2,6-dichlorobenzamide.

Enfin, pour les métabolites, 59% (57/97) et 56% (54/97) des composés recherchés ont été quantifiés en eau brute et en eau traitée respectivement. Cette fréquence de quantification plus importante pour les métabolites de pesticides est en accord avec ce qui a pu être observé par Kiefer et al. (2019) en terme de fréquence de quantification et de concentration mesurée.

Les molécules recherchées présentent un caractère polaire (log Kow inférieur à 3 pour 80% des molécules) pouvant partiellement expliquer une présence fréquente dans les ressources en eaux et les eaux traitées.

Sur les 89 composés quantifiés, 46 ont été quantifiés dans au moins 3 % des ressources analysées. La fréquence de quantification de ces 46 composés est présentée sur la Figure 3. Ces fréquences de quantification doivent être interprétées en considérant les limites de quantification variables selon les molécules.

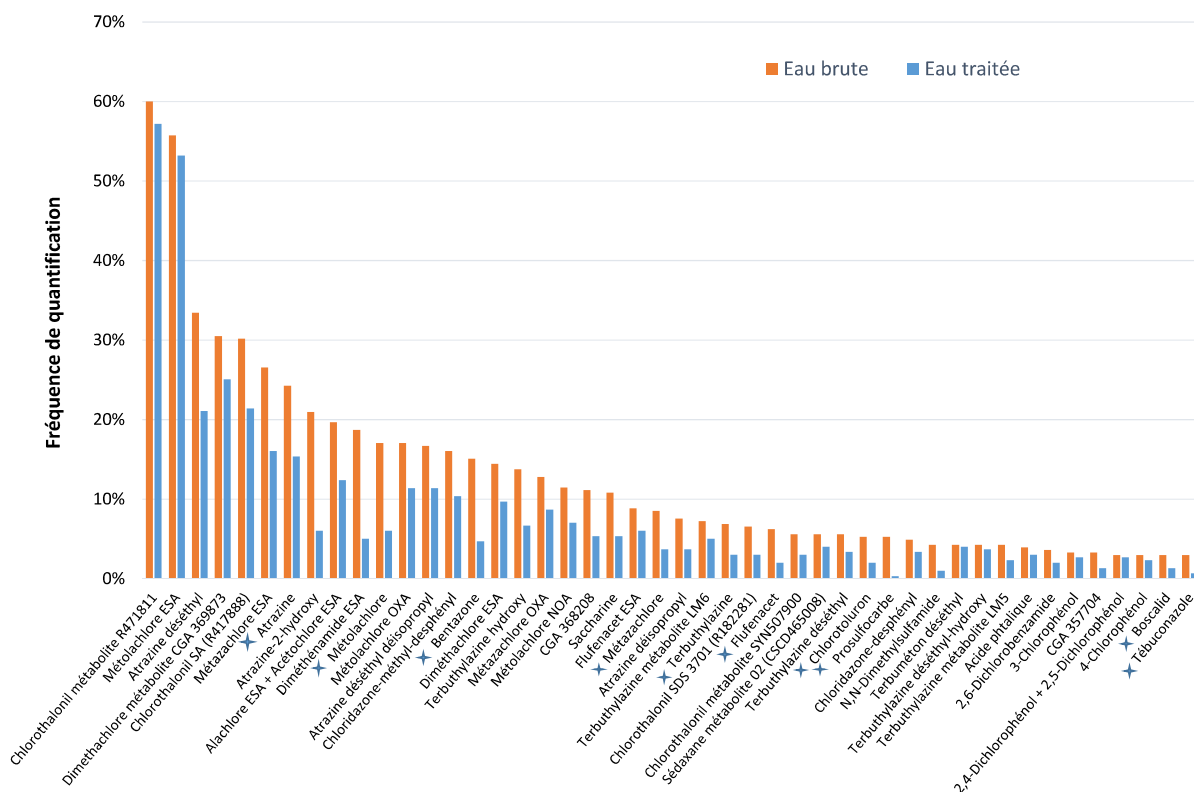


Figure 3 : Fréquence de quantification des pesticides et métabolites en eau brute (EB) et eau traitée (ET)

★ Substances actives

Deux composés ont été quantifiés dans plus de 50% des échantillons d'eaux brutes et d'eaux traitées. Il s'agit de deux métabolites : chlorothalonil R471811 (60% en EB et 57% en ET) et métolachlore ESA (56% en EB et 53% en ET), dont les limites de quantifications proches (0,020 µg/L et 0,005 µg/L respectivement) nous permettent de mettre en parallèle leurs résultats. Ces fréquences de quantification importantes en eau traitée sont à rapprocher entre autres de la grande polarité de ces molécules (log Kow respectivement de -1 et -0,46). Pour les autres molécules, la fréquence de quantification est généralement plus faible en eau traitée qu'en eau brute. Ceci peut traduire une certaine efficacité des traitements de potabilisation, la dégradation de certaines molécules en présence de chlore ou encore des phénomènes de dilution dans le cas de captages multiples.

Si l'on distingue à présent les eaux de surface (ESU) des eaux souterraines (ESO) (Figure 4), on peut noter que la majorité des composés a une fréquence de quantification plus élevée en ESU qu'en ESO, à l'exception près de l'atrazine et de ses métabolites (DEA, DIA et DEDIA) qui sont plus fréquemment quantifiés en ESO. Cela peut s'expliquer par le lessivage des sols qui entraîne une migration dans les couches plus profondes du sol de cette SA (interdite depuis 2001) et de ses métabolites, contaminant ainsi préférentiellement les ESO plutôt que les ESU. Ceci semble traduire une tendance à l'épuisement des stocks de SA par les processus de migration et de transformation via le lessivage sans pour autant conclure à une disparition complète des SA et métabolites piégés dans le sol (Bhatti et al. 2022; Buhler et al. 1993; Novak et al. 1998).

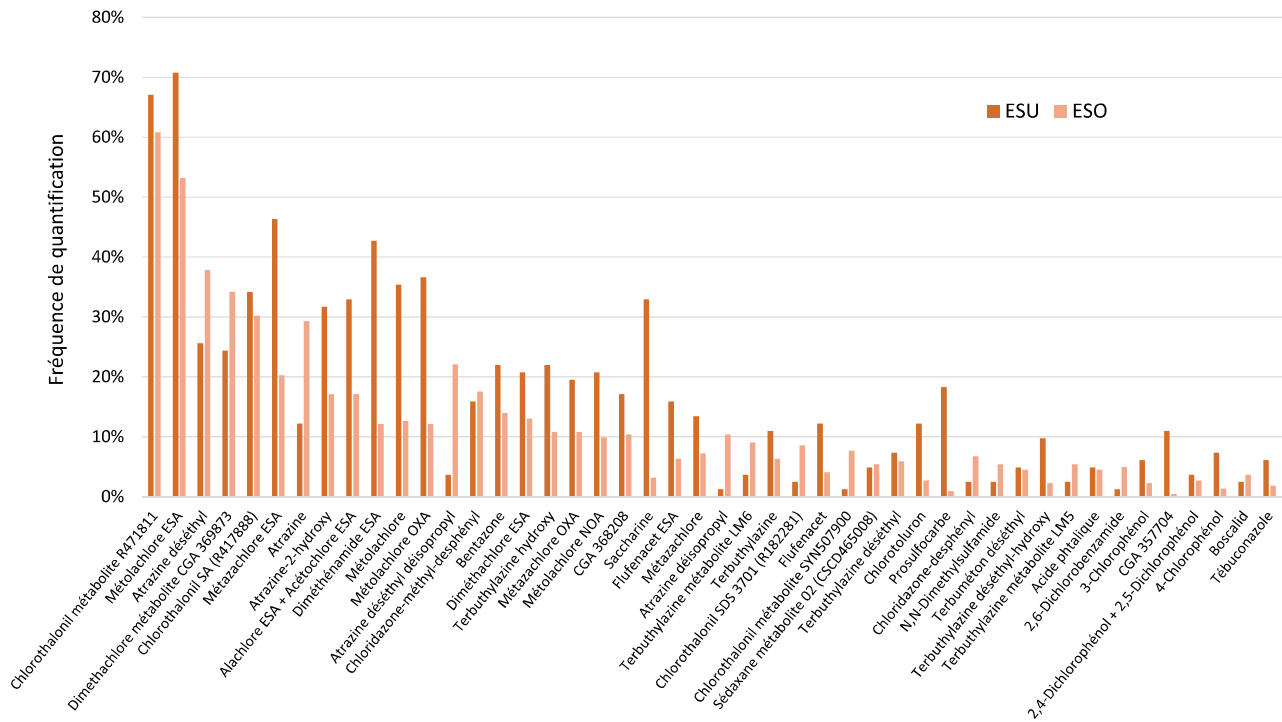


Figure 4 : Fréquence de quantification des pesticides et métabolites selon le type d'eau brute (ESU : eaux de surface et ESO : eaux souterraines)

■ **Quantifications en eaux brutes et en eaux traitées**

La Figure 5 présente les fréquences de quantifications multiples dans un même échantillon.

Aucun pesticide ou métabolite n'a été mesuré dans 19% des eaux brutes (58 échantillons) et 23% des eaux traitées (68 échantillons) prélevées.

La médiane du nombre de composés quantifiés est de 5 pour les eaux brutes et 3 pour les eaux traitées. 10 % des échantillons contiennent plus de 15 molécules en eaux brutes et 10 molécules en eaux traitées.

Un maximum de 29 composés a été mesuré dans un même captage (point d'intérêt) et 28 dans l'eau traitée correspondante.

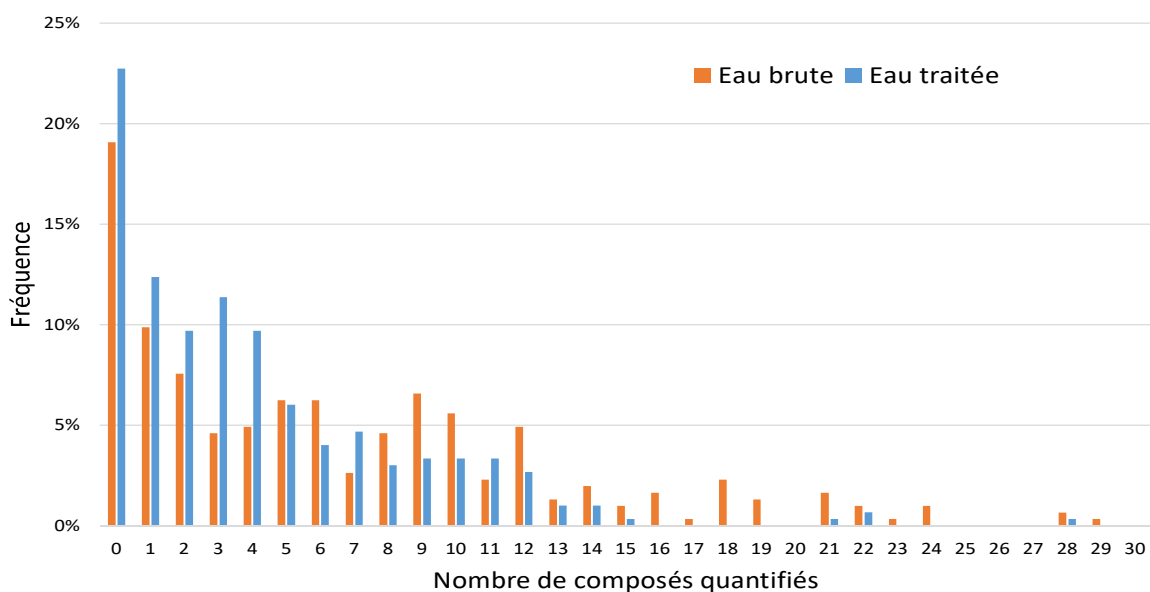


Figure 5 : Représentation des fréquences de quantifications multiples de pesticides et métabolites en eaux brutes (EB) et eaux traitées (ET)

■ Répartition selon les types de points de prélèvements (GD, AL, PI) et l'origine de l'eau

Les 304 eaux brutes et 299 eaux traitées analysées étaient réparties équitablement selon les trois types de points de prélèvements au sens du § 1.2.2 : aléatoire (AL), gros débit (GD) et point d'intérêt (PI) (Figure 1). La fréquence de quantification selon le type de point de prélèvement est représentée sur la Figure 6, pour les eaux brutes et les eaux traitées.

Cette fréquence est la plus importante pour les sites désignés comme point d'intérêt avec 97% des eaux brutes et 93% des eaux traitées contenant au moins un pesticide ou métabolite supérieur à la LQ.

Les installations produisant les plus gros débits présentent des fréquences de quantification respectivement de 85% pour les eaux brutes et 79% pour les eaux traitées alors que pour les points aléatoires cette fréquence est de respectivement 60 et 58 %.

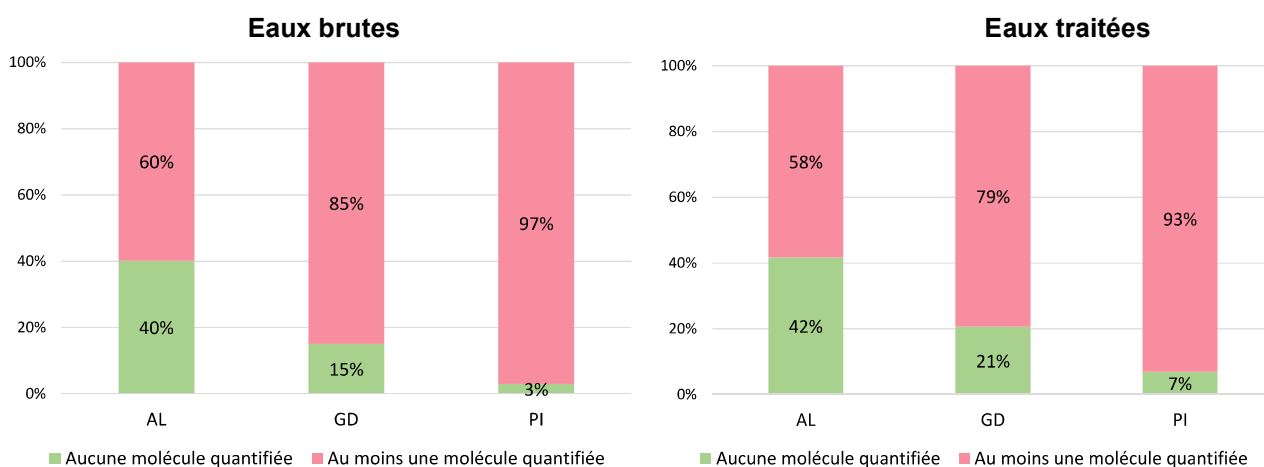


Figure 6 : Fréquence de quantification des pesticides et métabolites en eaux brutes et eaux traitées en fonction des types de points de prélèvement

Les 304 eaux brutes prélevées étaient pour deux tiers d'entre elles des eaux souterraines (222) et un tiers des eaux de surface (82). Au moins une molécule a été quantifiée dans 80% des eaux souterraines et 83 % des eaux superficielles. Ces fréquences de quantification similaires confirment les grandes capacités de migration de ces composés via les différents processus de transfert (ruissellement, infiltration, lessivages...) vers les ressources en eau (Guzzella et al. 1996; Jorfi et al. 2021; Verlicchi and Ghirardini 2022).

2.1.5.2 Quantifications dans la ressource en eaux brutes (EB) et comparaison aux limites réglementaires

89 composés ont été quantifiés au moins une fois dans les ressources en eaux brutes (EB). Certaines SA : notamment acétamipride, carbofuran, chlorpyrifos-éthyl et -méthyl, fenthion ou encore sulfoxaflor et leurs métabolites n'ont jamais été quantifiés.

De manière générale, dans une même ressource, les métabolites ont été plus fréquemment quantifiés et en concentrations plus importantes que les SA. Il a même souvent été observé l'absence de la SA alors que les métabolites étaient présents en concentrations importantes (à titre d'exemple, c'est le cas du métolachlore / métolachlore ESA, ou encore de la chloridazone / DPC et MeDPC).

Seules quatre ressources échantillonnées pour cette étude présentent des dépassements en concentration des limites applicables aux ressources en eau brute ([Instruction du 18 décembre 2020](#)) pour les substances individuelles ou la somme de composés :

- Deux captages d'eau sont potentiellement en situation de dépassement en raison de molécules dont la concentration individuelle est supérieure à 2 µg/L. Il s'agit d'une eau d'origine souterraine avec alachlore ESA + acétochlore ESA à 2,2 µg/L (molécules rendues en somme car non séparées chromatographiquement) et une eau superficielle contenant de l'acide phtalique à hauteur de 9,0 µg/L. Il est à noter que l'acide phtalique est un produit de dégradation de folpel et phosmet mais peut également provenir d'une utilisation en tant que réactif en synthèse organique ou entrer dans la composition de certains nettoyants ménagers.
- Deux autres captages en eaux souterraines sont en situation de dépassement en raison de la somme de pesticides (supérieure à 5 µg/L). Dans ces deux eaux souterraines, certains métabolites sont également en situation de dépassement : pour le chlorothalonil, le métabolite R471811, et pour la chloridazone, les métabolites DPC et MeDPC présents en concentrations individuelles supérieures à 2 µg/L.

2.1.5.3 Quantifications dans les eaux traitées et mise en regard des limites réglementaires

Le bilan complet des résultats obtenus en eaux traitées est présenté en Annexe 6. Ce tableau synthétise le nombre de quantifications et les concentrations maximales mesurées par composé. Il permet également d'identifier les composés n'ayant jamais été mesurés dans cette campagne et ceux n'ayant jamais été encore recherchés dans le cadre du contrôle sanitaire. Nous pouvons noter que 12 composés n'ayant jamais été recherchés par le contrôle sanitaire présentent des fréquences de quantification supérieures à 1% (quantifiés dans plus de 3 échantillons). 5 de ces composés n'ont jamais dépassé la valeur seuil de 0,1 µg/L (chlorothalonil SYN 507900, métolachlore CGA 357704, CGA 368208, sedaxane M02 et terbuthylazine LM5). Les 7 autres composés ont présenté au moins un dépassement de 0,1 µg/L. Il s'agit des métabolites du chlorothalonil : R471811, R417888 et SDS 3701, les acides phtalamique et phtalique (dont l'analyse est complexe et non accréditée), la saccharine (dont la source est multiple) et le métabolite LM6 de la terbuthylazine.

Les valeurs sanitaires maximales (V_{max}) déterminées par l'Anses sont précisées dans cette même annexe lorsqu'elles sont disponibles. Nous pouvons constater que les concentrations maximales mesurées sur cette campagne sont de l'ordre de 10 à 10000 fois plus basses que les V_{max} associées, en fonction des composés.

■ **Bilan des dépassements pour les SA et métabolites pertinents (> 0,1 µg/L)**

Les composés responsables d'une non-conformité, leurs fréquences de quantification, fréquences de dépassement de 0,1 µg/L et concentrations maximales mesurées sont présentés dans le Tableau 2. 25 molécules ont fait l'objet d'au moins un dépassement de la limite de qualité de 0,1 µg/L : 7 sont des SA, dont une récemment interdite en tant que phytopharmaceutique (epoxyconazole interdit depuis mai 2020) et 18 sont des métabolites (5 pertinents et 13 non évaluées à ce jour donc pertinents par défaut).

Le chlorothalonil R471811, métabolite pertinent du chlorothalonil (interdit d'utilisation en France depuis 2020 en tant que phytopharmaceutique) est le composé qui a été le plus souvent quantifié (dans plus d'un échantillon sur deux) avec la plus grande fréquence de dépassement de 0,1 µg/L : plus d'un échantillon sur trois (34%, 102 échantillons). Les autres composés ayant les fréquences de NC les plus importantes sont les métabolites chlorothalonil SA, chloridazone-desphényl (DPC) et chloridazone-méthyl-desphényl (Me-DPC) avec respectivement 3,7 %, 3,3 % et 2,7 % d'échantillons non conformes.

Ces fréquences de quantification pour les métabolites du chlorothalonil sont cohérentes avec celles observées en Suisse (Kiefer et al. 2020) où le chlorothalonil R471811 et le chlorothalonil SA (R417888) ont été mesurés dans respectivement 100% et 66% des 73 ressources en eaux souterraines et 4 ressources superficielles analysées. Dans cette étude, les concentrations de 0,1 µg/L étaient dépassées dans 52% et 14% des cas respectivement. L'abattement par les procédés de traitement classiques appliqués à ces deux métabolites est très faible (Eawag 2020) et une certaine efficacité n'est observée que via un traitement de type osmose inverse ou sur charbon actif avec une surface spécifique supérieure à 25 m³/kg.

Les concentrations maximales mesurées sont de 9,8 µg/L pour le DPC, 2,0 µg/L pour le chlorothalonil R471811 et 1,8 µg/L pour le Me-DPC.

Il convient également de noter que pour certaines substances actives, plusieurs métabolites peuvent être à l'origine de situations de dépassement. C'est notamment le cas pour :

- Les métabolites de l'atrazine, atrazine déséthyl et atrazine déséthyl déisopropyl dont les situations de dépassements sont récurrentes et connues du contrôle sanitaire malgré l'arrêt d'emploi de l'atrazine depuis vingt ans. Les métabolites de l'atrazine étaient responsables de 30% des situations de non-conformité en 2020 (Ministère des Solidarités et de la Santé 2021) et 14% des NC en 2021 (Ministère des Solidarités et de la Santé 2022). Cette diminution étant attribuée à l'évolution de la liste des composés recherchés lors du contrôle sanitaire et l'apparition d'un grand nombre de NC concernant notamment le DPC et le MeDPC ;
- Les métabolites de chloridazone, Me-DPC et DPC généralement retrouvés en concentration largement plus importante que la SA correspondante (Kiefer et al. 2019). Dans notre étude, la SA a été quantifiée dans cinq eaux traitées mais jamais au-dessus de 0,1 µg/L. Comme souligné précédemment, ces métabolites ont été mis en évidence par le contrôle sanitaire en 2021 où les dépassements en MeDPC et DPC représentaient la majorité des NC (44,1% et 18,3% des unités de distribution étaient non-conformes du fait de dépassements en DPC et MeDPC respectivement). Notre étude ne montre pas un aussi fort taux de non conformité pour ces métabolites ;
- Les métabolites de chlorothalonil : R471811, R417888 et R182281 (la SA n'étant pas analysée) ;
- Les métabolites de folpel/phosmet : acide phtalique, acide phtalamique et phtalimide (SA non analysée), dont la présence dans l'environnement peut également être attribuée à des usages industriels (Lewis and Richard 2001; Verschueren 2001) ;
- Les métabolites du Flufenacet : Flufenacet ESA et OXA ;
- Les métabolites de la terbuthylazine : terbuthylazine déséthyl, LM6 et LM2 dont la présence a également été mise en évidence dans l'étude de Kiefer et al. (2020) en Suisse.

Pour certaines molécules (DPC, acide phtalique, acide phtalamique et phtalimide) la limite de quantification élevée (0,2 µg/L) ne permet pas d'estimer avec précision/fiabilité la fréquence de dépassement.

La saccharine, métabolite du metsulfuron-méthyl, est également un édulcorant présent dans un grand nombre d'aliments dits sans sucres. Cet édulcorant n'étant pas totalement éliminé par les procédés d'épuration des eaux usées, est donc susceptible de se retrouver dans l'environnement via les rejets des stations d'épuration (Baena-Nogueras et al. 2018; Schödl and Hilliges 2021).

Tableau 2 : Bilan des non-conformités (>0,1 µg/L) pour les SA de pesticides et métabolites pertinents

SA et métabolites pertinents	Nombre de quantifications	FQ	n > 0,1 µg/L (FQ)	C max (µg/L)	Pertinence *
NA Chlorothalonil métabolite R471811	171	57%	102 (34,1%)	2,00	P
NA Chlorothalonil SA (R417888)	64	21%	11 (3,7%)	0,31	NE
NA Atrazine déséthyl	63	21%	6 (2%)	0,15	P*
NA Atrazine déséthyl déisopropyl	34	11%	6 (2%)	0,21	P*
NA Chloridazone-méthyl-desphényl	31	10%	8 (2,7%)	1,80	P
A Flufenacet ESA	18	6%	2 (0,7%)	0,80	P
A Métolachlore	18	6%	2 (0,7%)	0,21	SA
A Saccharine	16	5%	1 (0,3%)	0,26	NE
A Terbutylazine métabolite LM6	15	5%	3 (1%)	0,26	P*
A Bentazone	14	5%	2 (0,7%)	0,21	SA
NA Terbuméton déséthyl	12	4%	1 (0,3%)	0,23	P
A Métazachlore	11	4%	1 (0,3%)	0,29	SA
NA Chloridazone-desphényl	10	3%	10 (3,3%)	9,80	P
A Terbutylazine déséthyl	10	3%	1 (0,3 %)	0,13	P*
A Acide phtalique	9	3%	9 (3%)	1,10	NE
NA Chlorothalonil SDS 3701 (R182281)	9	3%	2 (0,7%)	0,20	NE
A Terbutylazine	9	3%	1 (0,3%)	0,11	SA
A Flufenacet	6	2%	2 (0,7%)	1,20	SA
A Acide phtalamique	4	1%	4 (1,3%)	1,10	NE
A Boscalid	4	1%	1 (0,3%)	0,31	SA
A Flufenacet OXA	4	1%	2 (0,7%)	0,40	NE
NA Epoxyconazole	3	1%	1 (0,3%)	0,15	SA
A Phtalimide	3	1%	3 (1%)	1,90	NE
A Diméthachlore OXA	1	0%	1 (0,3%)	0,43	NE
A Terbutylazine métabolite LM2	1	0%	1 (0,3%)	0,19	P*

SA Autorisée – Non Autorisée ; Métabolite – **substance active** ; P : pertinent ; NE : non évalué ; SA : substance active

* [L'instruction DGS du 18/12/2020](#) (page 527) précise que : « S'agissant de l'atrazine, de la simazine et de la terbutylazine, leurs métabolites n'ont pas fait l'objet, à ce stade, d'une caractérisation de la pertinence par l'Anses et sont donc à considérer comme pertinents par défaut. De plus, il faut rappeler que les molécules mères sont interdites, que la présence des molécules mères et des métabolites, certes en diminution, est historique dans de nombreuses EDCH et que ces molécules sont généralement prises en compte dans les plans de gestion pour la reconquête de la qualité des eaux. »

38 % des échantillons (114 prélèvements) présentent une situation de dépassement de 0,1 µg/L pour au moins un composé en eau traitée. Pour 77% d'entre eux (soit 88 échantillons) cette situation de dépassement n'est liée qu'à une molécule (Figure 7). Au maximum 10 dépassements de la valeur de 0,1 µg/L ont été observés dans un même échantillon.

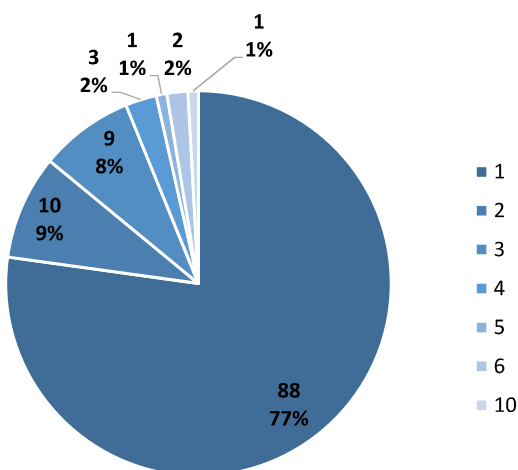


Figure 7 : Nombre de pesticides et métabolites pertinents dépassant 0,1 µg/L par échantillon non conforme

■ Bilan des dépassements de la somme de SA et métabolites pertinents (> 0,5 µg/L)

Les fréquences de non-conformité, tous critères confondus : concentration individuelle et somme, sont présentées sur la Figure 8 a. pour les différents types de points de prélèvement. Les échantillons d'eaux traitées dits aléatoires et de gros débits présentent des fréquences de non-conformité voisines de 34% et 41 % respectivement. Cette fréquence est plus importante pour les points d'intérêt avec 58% des échantillons non-conformes.

De façon globale, 55% des échantillons d'eaux traitées (tous types de points confondus) étaient conformes (Figure 8 b.). Les non conformités observées (45%) étaient liées soit à des dépassements pour des substances individuelles et une somme conforme pour 18% des cas soit à des dépassements pour les substances individuelles et la somme pour 27% des cas.

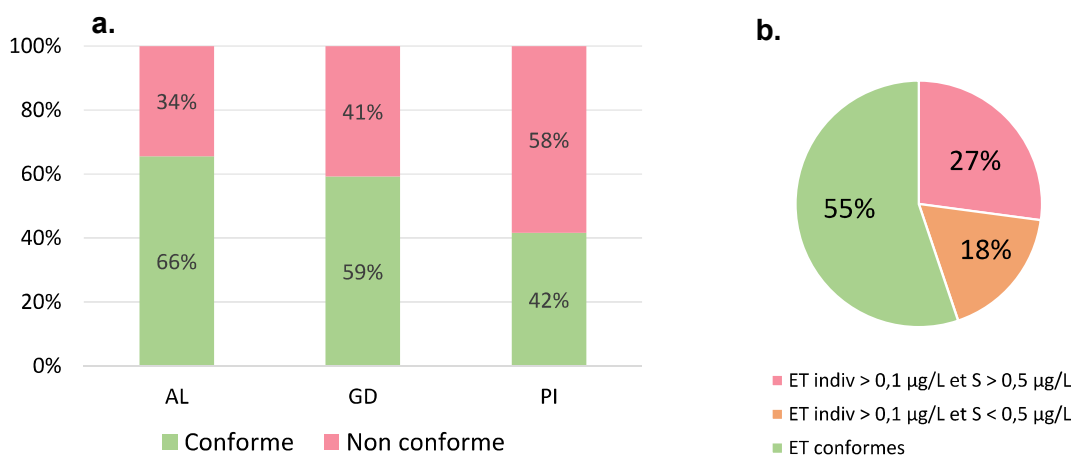


Figure 8 : Fréquence de non-conformité des eaux traitées vis-à-vis des pesticides et métabolites en fonction a. du type de point de prélèvement et b. du type de non-conformité (individuel et/ou somme)

■ Bilan des dépassements pour les métabolites non pertinents (> 0,9 µg/L)

Le bilan pour les métabolites non pertinents est présenté dans le Tableau 3.

Le métolachlore ESA, dont le classement de la pertinence dans les EDCH a évolué en septembre 2022, quantifié dans plus d'un échantillon sur deux, présente une fréquence de dépassement de valeur indicative (> 0,9 µg/L) très faible, avec seulement 1,7% (5 échantillons).

Au total, 8 dépassements de la valeur indicative pour des métabolites non pertinents ont été observés, concernant 7 échantillons. Ceux-ci concernent 3 molécules : métolachlore ESA, métazachlore ESA, Alachlore ESA + Acétochlore ESA (molécules non séparées chromatographiquement). Parmi ces 7 échantillons non conformes, 5 présentent également une non-conformité vis-à-vis du seuil de 0,1 µg/L en individuel (SA ou métabolite pertinent) pour d'autres molécules analysées et/ou concernant la somme des pesticides dépassant 0,5 µg/L. Seules deux eaux traitées présentent un dépassement du seul fait de la présence de métabolites non pertinents.

Tableau 3 : Bilan des non-conformités pour les métabolites de pesticides non pertinents (>0,9 µg/L)

	Métabolites non pertinents	Nombre de quantifications	FQ	n > 0,9 µg/L (FQ)	C maxi (µg/L)
A	Métolachlore ESA	159	53%	5 (1,7%)	3,1
A	Diméthachlore CGA 369873	75	25%	0	0,46
A	Métazachlore ESA	48	16%	2 (0,7%)	1,5
NA	Alachlore ESA + Acétochlore ESA	37	12%	1 (0,3%)	1,8
A	Métolachlore OXA	34	11%	0	0,32
A	Diméthachlore ESA	29	10%	0	0,71
A	Métazachlore OXA	26	9%	0	0,86
A	Diméthénamide ESA	15	5%	0	0,13
A	Métolachlore NOA	21	7%	0	0,50

SA A Autorisée – Non A Autorisée

2.1.5.4 Bilan par région

Pour rappel, tous les départements ont pu faire l'objet d'un échantillonnage. Ainsi 300 sites équitablement répartis sur le territoire français et pour lesquels les couples eau brute (EB)/eau traitée (ET) ont été analysés (détails en §1.2.2).

Toutes les régions, à l'exception de la Corse et des DROM, présentent des fréquences de quantification en eaux brutes et eaux traitées supérieures à 60% (Figure 9). La faible fréquence de quantification en Corse et DROM peut s'expliquer par un manque d'adéquation des substances sélectionnées au regard des usages sur ces territoires. Pour les territoires d'outre-mer des campagnes de recherches ciblées sur les pratiques locales sembleraient plus adaptées, notamment concernant les SA utilisées en cultures tropicales (canne à sucre, banane...).

La totalité des eaux brutes et eaux traitées prélevées en Bretagne et dans les Hauts de France contiennent au moins un pesticide ou métabolite. Ces deux régions présentent également des fréquences de non conformités élevées en eaux traitées : 92% en Bretagne et 76% en Hauts de France.

Des fréquences de quantification élevées n'impliquent pas systématiquement d'importantes fréquences de non-conformité. C'est notamment le cas des eaux traitées du Grand-Est avec une fréquence de quantification de 93% contre 52% de non conformité, de la Nouvelle Aquitaine (71% contre 26%), de l'Occitanie (72% contre 23%) ou encore de la région PACA (61% contre 6%).

Les concentrations les plus élevées en somme de pesticides et métabolites dans l'eau traitée (Figure 9 a.) ont été observées dans les régions Hauts de France et Bourgogne-Franche-Comté avec respectivement 14,3 µg/L et 7,3 µg/L.

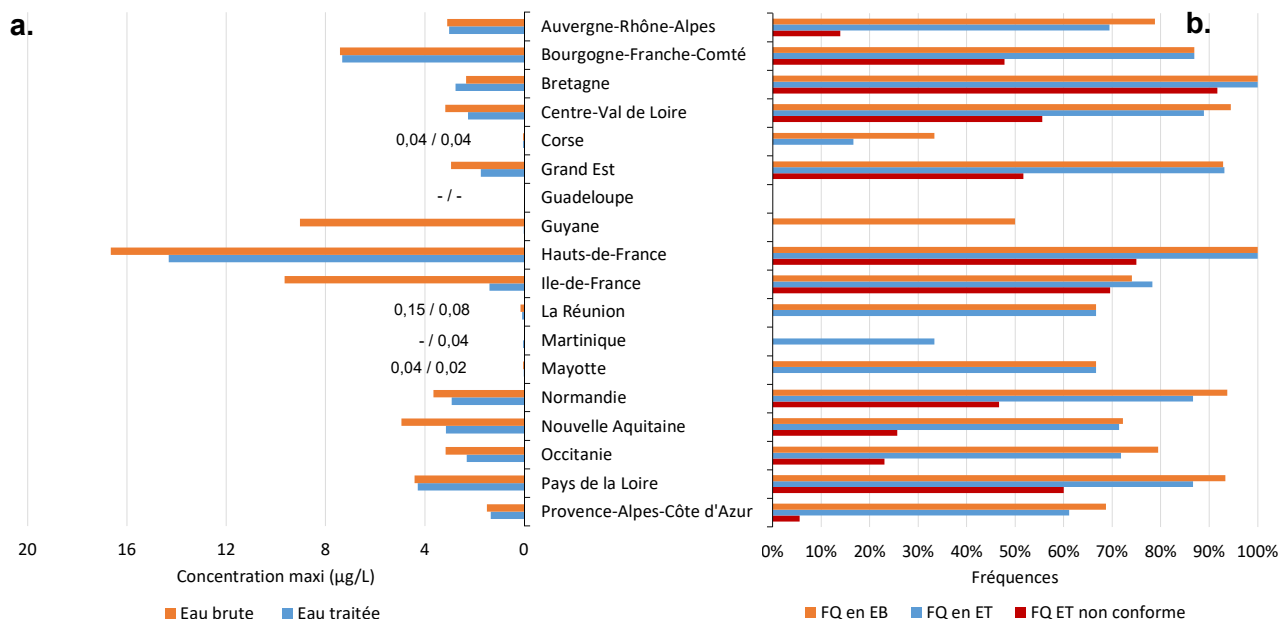


Figure 9 : Concentrations maximales (en somme de pesticides et métabolites) mesurées en EB et ET par région (a.) et fréquences de quantification (EB et ET) et d'ET non-conformes par région (b.)

2.1.5.5 Présences concomitantes de différents métabolites :

La liste des composés recherchés incluait un nombre de métabolites élargi pour une même substance active afin de déterminer des occurrences relatives de différents métabolites. Quelques exemples sont donnés dans les Tableau 4 à 6.

Tableau 4 : Fréquences de quantifications de l'atrazine et de ses métabolites

	LQ (µg/L)	N _{EB} > LQ (n _{tot} =304)	C _{max} EB (µg/L)	N _{ET} > LQ (n _{tot} =299)	C _{max} ET (µg/L)	N _{ET} NC (>0,1 µg/L)
Atrazine	0,005	75	0,085	46	0,060	0
Atrazine-2-hydroxy	0,010	64	0,074	18	0,045	0
Atrazine déisopropyl (DIA)	0,010	24	0,160	11	0,087	0
Atrazine déisopropyl-2-hydroxy	0,020	6	0,082	1	0,036	0
Atrazine déséthyl (DEA)	0,010	105	0,310	63	0,150	6
Atrazine déséthyl-2-hydroxy	0,010	3	0,043	2	0,060	0
DEDIA	0,020	52	0,310	34	0,210	6

Tableau 5 : Fréquences de quantifications du métolachlore et de ses métabolites

	LQ (µg/L)	N _{EB} > LQ (n _{tot} =304)	C _{max} EB (µg/L)	N _{ET} > LQ (n _{tot} =299)	C _{max} ET (µg/L)	N _{ET} NC
Métolachlore	0,005	56	0,230	19	0,210	2 > 0,1 µg/L
CGA357704	0,020	10	0,078	4	0,044	0
CGA368208	0,010	37	0,110	16	0,067	0
CGA37735	0,005	0	< LQ	0	< LQ	0
CGA50267	0,005	0	< LQ	0	< LQ	0
CGA50720	0,020	0	< LQ	0	< LQ	0
Métolachlore ESA	0,005	175	3,200	160	3,100	5 > 0,9 µg/L
Métolachlore NOA	0,050	38	0,680	21	0,500	0 > 0,9 µg/L
Métolachlore OXA	0,020	56	0,420	34	0,320	0 > 0,9 µg/L

Tableau 6 : Fréquences de quantifications de la terbuthylazine et de ses métabolites

	LQ (µg/L)	N _{EB} > LQ (n _{tot} =304)	C _{max} EB (µg/L)	N _{ET} > LQ (n _{tot} =299)	C _{max} ET (µg/L)	N _{ET} NC (>0,1 µg/L)
Terbuthylazine	0,005	23	0,120	9	0,110	1
Terbuthylazine déséthyl	0,005	19	0,140	10	0,130	1
Terbuthylazine déséthyl-hydroxy	0,005	13	0,035	11	0,020	0
Terbuthylazine hydroxy	0,005	42	0,040	20	0,037	0
Terbuthylazine métabolite LM2	0,050	2	0,270	1	0,190	1
Terbuthylazine métabolite LM3	0,050	4	0,210	1	0,053	0
Terbuthylazine métabolite LM4	0,050	0	< LQ	0	< LQ	0
Terbuthylazine métabolite LM5	0,020	14	0,120	7	0,053	0
Terbuthylazine métabolite LM6	0,020	23	0,320	15	0,260	3
Terbutryne	0,005	0	< LQ	0	< 5	0

Au regard de ces résultats, pour ces trois SA et leurs métabolites, il peut être noté que les métabolites sont plus fréquemment quantifiés que les substances actives et que les métabolites actuellement recherchés dans les réseaux de surveillance et le contrôle sanitaire sont généralement ceux présentant les plus grandes fréquences de quantification :

- Ainsi les métabolites DEA et DEDIA de l'atrazine sont à l'origine de valeurs supérieures à 0,1 µg/L dans 2 % des échantillons contrairement à la substance active et aux autres métabolites pour lesquels aucun dépassement n'a été relevé ;
- Concernant le métolachlore et ses huit métabolites, la SA présente trois situations de dépassement. Les cinq métabolites CGA357704, CGA368208, CGA37735, CGA50267 et CGA50720 dont la pertinence n'a pas été évaluée, ne présentent aucun dépassement. Enfin, parmi les trois métabolites ESA, NOA et OXA, non pertinents, seul la forme ESA présente des dépassements à la valeur indicative de 0,9 µg/L pour les eaux traitées ;

- Concernant les métabolites de la terbuthylazine, la forme LM6, peu recherchée aujourd'hui dans les réseaux de surveillance présente des valeurs supérieures à 0,1 µg/L pour 1 % des échantillons.

2.1.6 Analyses de confirmation

Dans le cadre de cette campagne, il a été proposé aux ARS de confirmer les résultats pour les eaux traitées présentant une situation de dépassement de la limite de qualité pour les SA et métabolites pertinents et/ou de la valeur indicative pour les métabolites non pertinents. Si le dépassement concernait une molécule déjà suivie dans le cadre du contrôle sanitaire (ou analysable par le laboratoire titulaire du marché) l'analyse de confirmation pouvait être réalisée par ce laboratoire en lien avec la programmation du CS.

Au total 134 sites ont été proposés aux ARS pour une analyse de confirmation (102 sites ayant eu un dépassement en chlorothalonil R471811, métabolite non suivi dans le cadre du CS). 39 eaux traitées ont été prélevés pour confirmation, dont 33 pour la contamination en chlorothalonil R471811.

Ces nouvelles analyses ont confirmé les dépassements observés pour 82% des sites (32 ET). Pour trois sites, les dépassements observés en acide phtalique ou acide phtalamique n'ont pas été confirmés et pour trois sites la présence respective de saccharine, DEDIA et terbuthylazine LM6, metolachlore ESA et alachlore ESA /acétochlore ESA n'a pas été montrée. Concernant les 33 dépassements en chlorothalonil R471811, 32 ont été confirmés.

2.2 Résidus d'explosifs

La contamination des eaux destinées à la consommation humaine par les résidus d'explosifs est une question qui a pour principale origine le contexte historique. En effet, cette préoccupation est une conséquence des deux guerres mondiales du XX^{ème} siècle, et plus particulièrement de la première (1914-1918). Les activités militaires (fabrication de munitions, zones de combats, zones de destruction) ont entraîné une potentielle pollution environnementale d'une grande diversité chimique.

Les premiers composés dont la présence a été analysée et reliée à cette origine historique sont les ions perchlorate, employés pour la fabrication d'explosifs du fait de leurs propriétés énergétiques particulières (Hubé 2016) et toujours utilisés dans certaines activités industrielles. Les travaux d'évaluation des risques sanitaires liés à cette molécule ont été publiés et aujourd'hui les eaux distribuées renfermant des ions perchlorate sont désormais bien connus (Anses 2014) et les zones contaminées font l'objet de suivis renforcés par les ARS. Des travaux plus spécifiques sur un site historique de destruction d'obus en Meuse ont mis en évidence la présence d'un cortège de molécules organiques dans les sols (Anses 2013a).

La question de la présence de composés nitroaromatiques dans les eaux de consommation associés aux ions perchlorate est donc posée. Pour y répondre, cette campagne nationale s'est intéressée à la recherche de différents composés organiques constitutifs des munitions des deux guerres mondiales.

2.2.1 Origines et usages

Au vu du caractère historique de l'usage du 2,4,6-Trinitrotoluène (TNT) et de sa dégradation dans l'environnement, ces travaux ont porté sur la molécule mère et différents métabolites tels que l'amino-dinitrotoluène et le dinitrotoluène (Borch and Gerlach 2004). D'autres molécules organiques entrant dans la composition d'engins explosifs comme les mono-, di- et trinitronaphtalènes (Bausinger et al. 2004; Hubé 2016) ou les diphenylamines (Yasuka 1964) sont également susceptibles d'être présentes dans l'environnement.

La construction de la liste d'intérêts s'est basée sur des articles scientifiques (Bausinger et al. 2007; Pichtel 2012), des travaux d'inventaires et d'expertise réalisés en France et à l'étranger, des normes analytiques (EPA 2007a, 2007b) (NF EN ISO 22478) et sur des échanges avec le Bureau de Recherche en Géologie Minière (BRGM).

Ces travaux de recherche, croisés aux faisabilités analytiques, ont abouti à la liste des 54 molécules suivantes :

- Les explosifs secondaires (charge militaire explosive) avec le TNT (2,4,6-trinitrotoluène ou « tolite »), la mélinite (2,4,6-trinitrophénol ou acide picrique), le RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine ou « hexogène »), l'HMX (cyclotétraméthylène-tétranitramine ou « octogène »), les di-, trinitronaphtalènes, le PETN (tétranitrate de pentaérythrite),
- Les composés entrant dans la formulation d'explosifs primaires (étoupilles, amorces et gaines), avec le tétyl (N-méthyl-N,2,4,6-tétranitroaniline),
- Les impuretés et sous-produits de transformation environnementale des explosifs avec les 2,4/2,6-dinitrotoluène, les isomères de l'amino-dinitrotoluène,
- La famille des nitrodiphenylamines utilisée comme additifs (ex : comme stabilisants des poudres),
- Les composés mobiles entrant dans la composition des poudres propulsives, comme la nitroglycérine.

Les composés étudiés peuvent également avoir d'autres usages, en effet les dinitrotoluènes sont utilisés dans la production de polyuréthane ainsi que dans l'industrie du métal (Ineris 2018), le TNT comme intermédiaire dans la fabrication de colorants et de produits chimiques utilisés en photographie. Actuellement, l'HMX est principalement utilisé comme explosif militaire dans les missiles ou les bombes, ainsi que propulseur solide pour fusées. La diphenylamine est également utilisée pour l'entreposage des pommes et des poires, où on fait appel à ses propriétés fongicides.

La liste avec l'origine (actuelle et/ou historique) des composés analysés est présentée en Annexe 7.

2.2.2 Valeurs réglementaires et valeurs guides dans les EDCH

A ce jour, les réglementations européenne et nationale ne prévoient pas de valeur réglementaire pour les résidus d'explosifs dans les EDCH.

Cependant quelques valeurs guides pour certaines molécules ont été établies (Tableau 7). Ces valeurs guides sont très hétérogènes. Selon l'organisme de référence, elles peuvent aussi être variables pour une même molécule (ex : HMX, RDX).

Dans cette étude, les meilleures performances analytiques ont été recherchées sans mettre en perspective avec les valeurs guides en raison de la grande hétérogénéité des valeurs.

Tableau 7 : Valeurs guides pour les résidus d'explosifs dans les eaux destinées à la consommation humaine en µg/L

	ATSDR 1997 (ATSDR 1997)	Health Canada nov2020 (Santé Canada 2020)	EPA aout 2021 (EPA 2021)	US EPA 2018 (EPA 2018)	Wisconsin 2017 (Wisconsin Department of Natural Resources 2017)
2,4,6-TNT			2		2
2,4-DNT				100	
2,6-DNT				40	
2-A-4,6-DNT					1
4-A-2,6-DNT					
2-NT					0,15
3-NT					200
4-NT					2
HMX	400			2000	400
RDX		100		100	2
NB					0,35
1,3-DNB				5	

2.2.3 Principes analytiques

En raison des propriétés physico-chimiques des molécules entrant dans les formulations d'explosifs, de nombreux travaux évoquent une séparation par chromatographie en phase liquide couplée à de la spectrométrie de masse (Berset et al. 2010; Duretz ; Jiang 2010). Une méthode s'appuyant sur ce principe de séparation a été développée au laboratoire pour être appliquée à des composés tels que l'acide picrique (ou 2,4,6-trinitrophénol), le HMX, le RDX ou encore les métabolites de la nitroglycérine.

Toutefois, au regard de la diversité des résidus d'explosifs susceptibles d'être présents et afin de pouvoir analyser un plus large spectre de molécules avec des limites de quantification les plus adéquates, un second principe analytique a été mis en œuvre basé sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (afin notamment de mieux différencier les différents isomères des molécules nitroaromatiques).

Au total 54 molécules ont été analysées selon deux filières analytiques :

- 23 molécules sont dosées par injection directe chromatographie en phase liquide couplée à de la spectrométrie de masse en tandem (ID-LC-MSMS)
- 31 molécules sont dosées par une technique innovante basée sur une extraction sur barreau puis désorption et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse en tandem (SBSE-GC-MSMS) (Galmiche et al. 2021).

Le délai de prise en charge de l'échantillon (injection en LC-MSMS et extraction en GC-MSMS) devait être le plus court possible afin de limiter le risque de dégradation des molécules. Un délai de 48 heures après prélèvement permettait ainsi d'analyser 100% des molécules. Pour la méthode d'analyse GC-MSMS, l'extraction sur barreau permet d'allonger le délai d'analyse avec une stabilité de 54 jours pour 80% des molécules. Ainsi, même avec une prise en charge de l'échantillon jusqu'à 10 jours après prélèvement, 87% des paramètres ont pu être rendus.

Les étalons analytiques sous forme de poudre ou en solution (concentrations de 100 ou 1000 mg/L principalement dans l'acétonitrile ou le méthanol) ont été achetés auprès de différents fournisseurs comme Neochema (Bodenheim, Allemagne), Techlab (St Julien-les-Metz, France) ou encore Envilytix (Wiesbaden, Allemagne).

L'acétonitrile et l'eau utilisés pour la préparation des solutions et pour l'analyse de qualité ULC-MS ont été fournis par Biosolve (Dieppe, France).

2.2.3.1 Analyse par GC-MS/MS

Les échantillons sont prélevés dans des flacons en verre brun de 250 mL pour les points de prélèvement GD et AL, et dans des tubes en verre brun de 40mL pour le point de prélèvement PI.

Les instruments d'analyse utilisés pour cette campagne nationale sont composés d'un chromatographe en phase gazeuse (GC 7890B, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) couplé à un spectromètre de masse de type triple quadripolaire (7000D, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) et d'un passeur automatique MPS (Gerstel GmbH & Co. KG, Müllheim an der Ruhr, Germany). L'injection est réalisée par une thermo désorption du barreau magnétique dans l'unité de désorption thermique (TDU), suivie d'une condensation dans la partie de l'injecteur appelée « Cooled Injection System » (CIS), qui est directement relié à l'entrée de la colonne GC.

Les conditions opératoires de la méthode sont présentées en Annexes 8 et 9.

Les limites de quantification (LQ) varient de 1 à 50 ng/L (voir Annexe 7) avec un domaine d'application allant de 0,0005 à 2,5 µg/L (selon la sensibilité des molécules).

2.2.3.2 Analyse par LC-MS/MS

Les échantillons ont été prélevés et conservés dans deux tubes en verre brun de 40 mL : un flacon non acidifié et un flacon stabilisé avec 0,05 % acide acétique glacial et 2% d'acétonitrile afin d'avoir un délai d'analyse plus important pour le 2,4,6-TNT.

Deux méthodes d'analyse basées sur l'injection directe puis séparation et détection par un système de chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MSMS) ont été mises en œuvre afin de pouvoir quantifier un plus grand nombre de molécules.

L'instrument d'analyse est composé d'un chromatographe en phase liquide (UFLC- XR, Shimadzu, Columbia, MD, USA) constitué de trois pompes LC-20AD (A, B, et C) et d'un échantillonneur automatique PAL CTC (Eksigent, Dublin, CA, USA) couplé à un quadripôle avec un piège à ions QTRAP 5500 (Sciex, Framingham, MA, USA).

Les conditions opératoires des deux méthodes sont présentées en Annexes 10 et 11.

Les limites de quantification (LQ) varient de 10 à 50 ng/L (voir Annexe 7) avec un domaine d'application allant de 0,010 à 1,25 µg/L (selon la sensibilité des molécules).

Enfin, en l'absence d'étalon interne et au vue de la stabilité des molécules, chaque échantillon a été dopé à un niveau de concentration (en milieu de gamme) afin de prendre en compte l'effet matrice par application du rendement de dopage de l'échantillon.

2.2.4 Résultats

L'étude portait sur des réseaux d'eau potable alimentés par des eaux souterraines et superficielles. Compte tenu de la stratégie d'échantillonnage mise en place, les échantillons d'eau d'origine souterraine étaient majoritaires avec 74% des 363 échantillons d'eaux brutes prélevés (Figure 10).

Sur les 54 molécules analysées, 18 ont été quantifiées au moins une fois (soit 33%). Dans moins de 10% des échantillons (64/709) un composé a été quantifié à une concentration supérieure à la limite de quantification. Les résultats positifs concernent principalement des eaux brutes souterraines avec une fréquence de quantification de 11% contre 5 % pour les captages d'eaux superficielles.

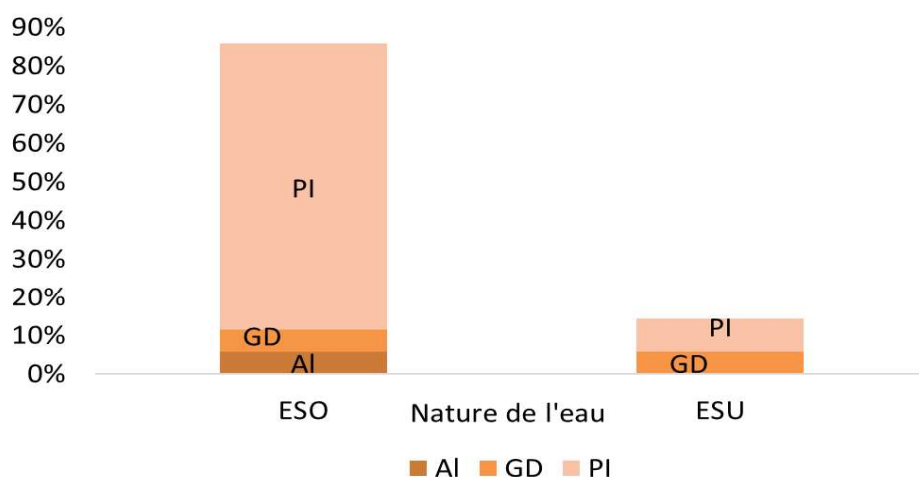


Figure 10 : Répartition par type d'eau et nature des eaux brutes (eaux de surface, ESU, ou souterraines, ESO) pour la campagne résidus d'explosifs

Il est intéressant de noter que plus de 80 % de ces échantillons sont des points d'intérêt sélectionnés par les ARS (Figure 11), en cohérence avec la modalité de sélection des points (cf § 1.2.2). Les sites en lien avec les activités de la première guerre mondiale ont été particulièrement ciblés. Avec environ 1 milliard de munitions tirés par les belligérants et environ 500 000 tonnes de composés nitroaromatiques fabriqués en Allemagne durant cette période, l'empreinte environnementale de ces événements reste très présente (Bausinger et al. 2007).

Pour les eaux traitées, une quantification a été observée dans moins de 10% des échantillons analysés principalement sur des points d'intérêt (59% des échantillons positifs).

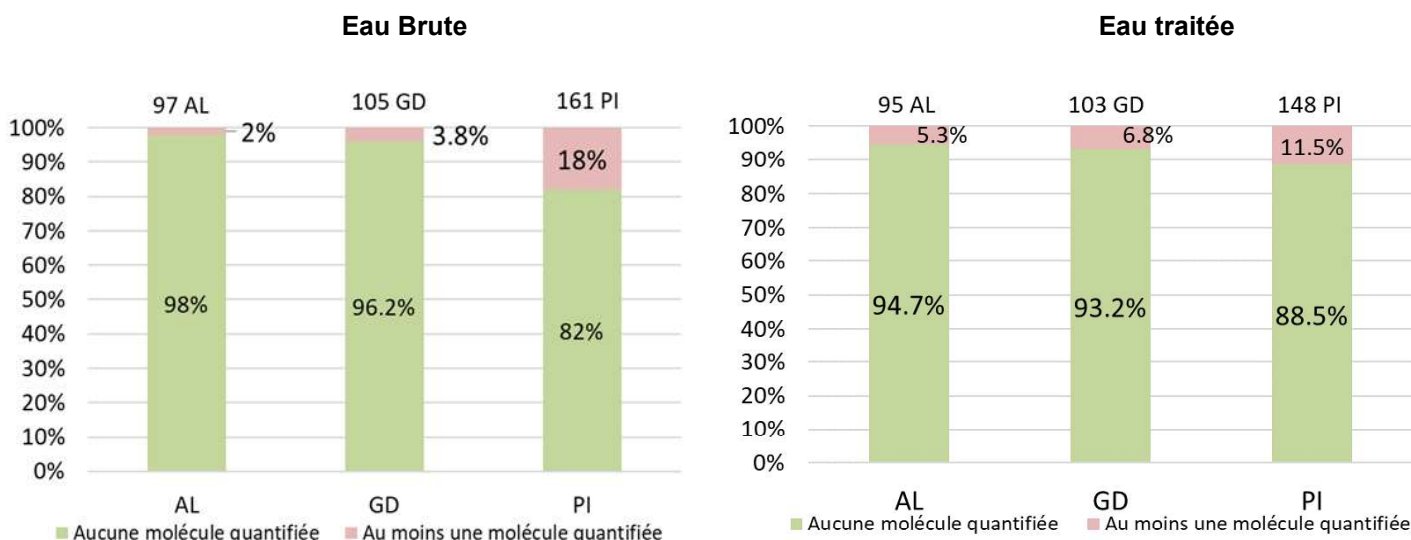


Figure 11 : Fréquence de quantification en eau brute et eau traitée en fonction des types de points de prélèvement pour la campagne résidus d'explosifs

La fréquence de quantification des molécules par type d'eau est présentée dans le Tableau 8. Les molécules présentes dans les eaux brutes et les eaux traitées, et les fréquences de quantification sont sensiblement les mêmes. En effet, ces molécules présentent généralement un caractère polaire avec 75% des molécules recherchées avec un log Kow < 3.

Tableau 8 : Fréquence de quantification des résidus d'explosifs dans les eaux brutes (EB) et eaux traitées (ET)

Molécules	LQ (µg/L)	FQ EB (%)	Valeur max en µg/L	FQ ET (%)	Valeur max en µg/L
2,6-Dinitrotoluène	0,001	3,9	0,31	3,0	0,4
1,3,5-Trinitro-hexahydro-1,3,5-triazine (RDX)	0,01	3,3	2,3	2,2	0,85
2,4-Dinitrotoluène	0,005	2,2	0,26	1,7	0,026
2,3-Dinitrotoluène	0,002	1,7	0,13	1,1	0,18
3,4-Dinitrotoluène	0,005	1,7	0,15	1,1	0,22
2-Nitrotoluène	0,002	1,1	0,015	0,8	0,023
Diphénylamine	0,005	1,1	0,018	1,7	0,027
2-Amino-4,6-Dinitrotoluène + 4-Amino-2,6-Dinitrotoluène	0,01	1,1	0,16	0,6	0,05
1-Chloro-2-Nitrobenzène + 1-Chloro-4-Nitrobenzène	0,002	0,6	0,0093	0,3	0,0044
1,3,5,7-Tétranitro-octahydro-1,3,5,7-tétrazocine (HMX)	0,01	0,6	0,066	0,6	0,08
2-Nitrophénol	0,02	0,6	0,079	0,6	0,042
4-Nitrotoluène	0,005	0,6	0,0097	0,3	0,015

1-Nitronaphtalène	0,002	0,3	0,0021	0,3	0,0088
1,2-Dinitrobenzène	0,02	0,3	0,022	0,3	0,023
2,4,6-Trinitrotoluène (TNT)	0,01	0,3	0,068	0,3	0,028
3-Nitrotoluène	0,01	0,3	0,012	0,3	0,018
1,3-Dinitrobenzène	0,01	0	/	0,3	0,011

Les molécules les plus quantifiées sont le 2,4-Dinitrotoluène et le 2,6-Dinitrotoluène. Il s'agit d'explosifs « primaires » historiques, ainsi que de métabolites du 2,4,6-TNT. Ces molécules organiques semi volatiles, uniquement d'origine anthropique, sont peu biodégradables et présentent des demi-vies importantes dans l'eau. Le TNT est l'un des explosifs les plus communs, très utilisé depuis la première guerre mondiale et toujours utilisé dans le domaine militaire et industriel (mines, carrières). Près de 200 000 tonnes de TNT ont été utilisées en Allemagne entre 1914 et 1918 contre moins de 80 000 tonnes en France sur la même période (Bausinger et al. 2007). Le DNT a été utilisé en Allemagne à hauteur de 67 000 tonnes.

Le 2,4-Dinitrotoluène et le 2,6-Dinitrotoluène présentent une légère capacité d'adsorption avec des Log Kow respectivement de 1,98 et 2,10 et des Log Koc de 2,45 et 2,31. Les isomères 2,3-Dinitrotoluène et 3,4-Dinitrotoluène ont également été quantifiés dans une moindre mesure. Le 2,4-Dinitrotoluène et le 2,6-Dinitrotoluène représentent 95% des dinitrotoluènes synthétisés et les 5% restants sont principalement constitués de quatre autres isomères (2,3-, 2,5-, 3,4- et 3,5-DNT) (ATSDR 2016).

Aux Etats-Unis, les DNT ont fait l'objet de campagnes de surveillance dans les eaux potables et ont été très rarement détectés. Une seule détection de 2,4-DNT et aucune du 2,6-DNT sur plus de 33 000 échantillons d'eaux traitées, avec toutefois une limite de quantification élevée de 2 µg/L non compatible avec les valeurs guides visées de 0,05 µg/L (ATSDR 2016). Les activités militaires et industrielles ont conduit ponctuellement à des rejets importants de DNT dans le sol, les eaux souterraines ou les eaux de surface. Ainsi, des concentrations de dinitrotoluènes allant jusqu'à 10 mg/L ont été retrouvées dans les eaux potables d'origine souterraine de l'usine de munitions de l'armée de Joliet située dans l'Illinois (ATSDR 2016). Toujours aux Etats unis, des DNT ont été détectés dans les eaux de surface et les eaux souterraines à proximité de sources telles que des sites de munitions. Les concentrations de 2,4- et 2,6-DNT obtenues à partir d'un petit ruisseau et d'une rivière adjacente à une ancienne usine de munitions étaient respectivement de 0,5 à 13,0 et de 0,1 à 7,6 µg/L. Des teneurs en 2,4-DNT pouvant atteindre 1 mg/L ont été détectées en Allemagne dans des eaux souterraines à proximité d'un site industriel (Bart et al. 1997) alors que des teneurs de 500 µg/L ont été relevées pour le 2,6-DNT. Les isomères 2,3-, 2,5-, 3,4- et 3,5-DNT ont été identifiés dans les puits près d'un site de munitions de l'armée dans le Wisconsin (ATSDR 2016).

Cette campagne nationale a également mis en évidence la présence de 2,4,6-TNT et ses métabolites (les amino-dinitrotoluènes et nitrotoluène) à des concentrations généralement inférieures à 0,1 µg/L. Les 2-Amino-4,6-Dinitrotoluène et 4-Amino-2,6-Dinitrotoluène sont des produits de dégradation typique d'un usage du 2,4,6-TNT après dégradation en milieu réducteur par voie bactérienne (Hubé 2016).

Le RDX, explosif contemporain de la famille des nitramines, très stable dans l'environnement, est également assez fréquemment quantifié avec 3% des captages présentant un résultat supérieur à la limite de quantification, et une concentration maximale de 2,3 µg/L en captage. Cette molécule présente une faible capacité d'adsorption avec un log Kow de 0,90. Aux Etats-Unis ou encore en Allemagne, le RDX a été identifié dans des échantillons d'eaux souterraines provenant d'usines de munitions, avec des concentrations allant jusqu'à 14100 µg/L aux États-Unis et de 21 à 3 800 µg/L en Allemagne (Bart et al. 1997; Best et al. 1999; Godejohann et al. 1998; Steuckart et al. 1994). En 2011, l'armée américaine a quantifié le RDX dans des eaux souterraines (de 50 à 18 000 µg/L) et dans les eaux de surface (de 80 à 120 µg/L) à proximité de l'usine de munitions de l'armée de Milan. De plus, près d'un dépôt de stockage de munition dans l'Oregon, les concentrations en RDX pouvaient atteindre 8160 µg/L (Bart et al. 1997). Cette molécule a également été identifiée dans un échantillon d'eau prélevé sur un site d'entraînement militaire en Allemagne à 21 µg/L (Godejohann et al. 1998), ce qui est cohérent avec les sites positifs identifiés lors de cette campagne nationale.

On note également la présence d'autres molécules pouvant avoir des origines industrielles, non nécessairement associées à des activités militaires. C'est le cas pour la DPA avec une fréquence de quantification de 1% en eaux brutes et 1,7% en eaux traitées, ainsi que le 2-Nitrophénol dont la fréquence de quantification est inférieure à 1%. La présence de ces 2 molécules n'était pas associée à la présence d'autres explosifs dans les échantillons.

La Figure 12 apporte des informations complémentaires à ces observations, avec la fréquence de quantification par région ainsi que les concentrations maximales retrouvées.

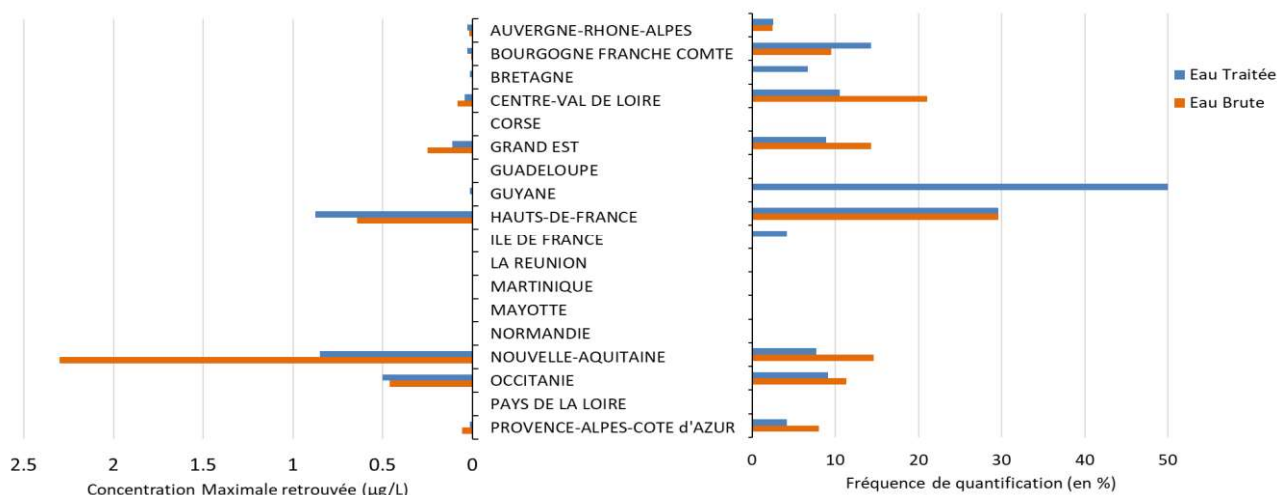


Figure 12 : Fréquence de quantification des résidus d'explosifs par région avec les concentrations maximales associées

On constate l'absence de contamination par les résidus d'explosifs dans certaines régions comme en Pays de la Loire et les DROM. L'absence de quantification en Normandie peut être liée à la nature des molécules recherchées (focalisées sur la première guerre mondiale) et à la nature des ressources en eaux échantillonnées.

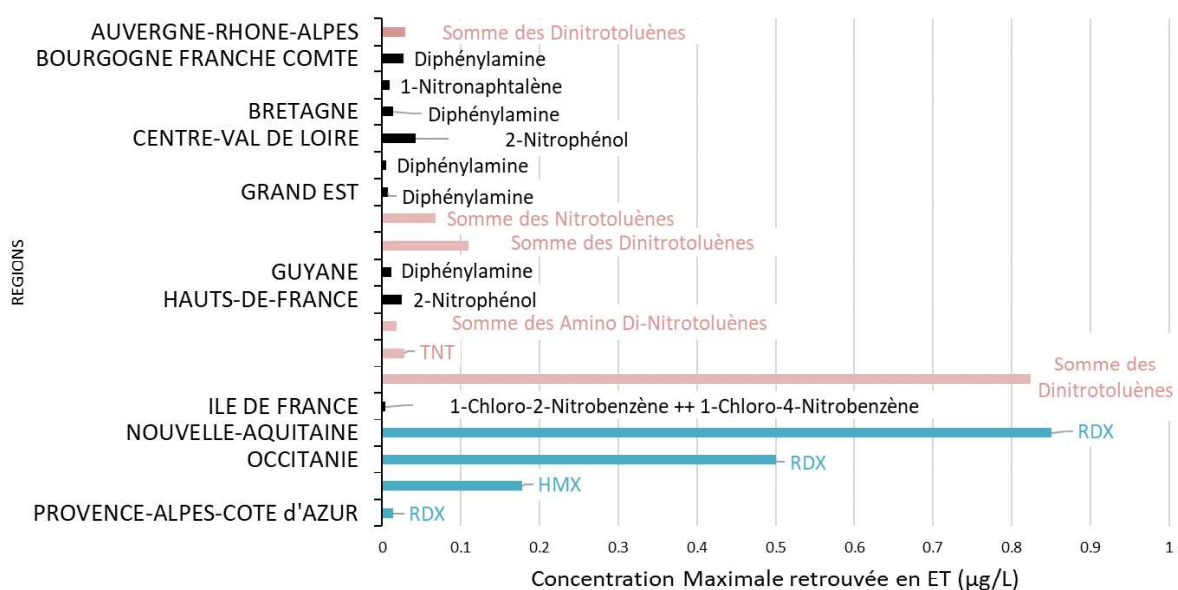


Figure 13 : Résidus d'explosifs retrouvés dans les différentes régions en eau traitée (ET)

Dans les Hauts de France et le Grand Est, les contaminations sont plutôt d'origine historique avec principalement des molécules de la famille des nitrotoluènes, des dinitrotoluènes, ou encore des amino-dinitrotoluènes (figure 13).

En Nouvelle Aquitaine et en Occitanie ce sont le RDX et le HMX qui sont principalement retrouvés, en lien avec un usage plutôt contemporain.

Quant aux autres régions où des résidus d'explosifs ont été identifiés, les molécules sont d'origine industrielle non nécessairement liés à un usage militaire (utilisé dans les usines phytopharmaceutiques, pour le stockage des fruits,...) (Federal Institute for Occupational Safety and Health Division for Chemicals and Biocides Regulation 2008).

2.2.4.1 Paramètres complémentaires : les ions perchlorate

En parallèle, pour tous les échantillons de la campagne, l'analyse des ions perchlorate a été réalisée afin de mettre en évidence une éventuelle corrélation entre les composés nitroaromatiques et les ions perchlorate et de vérifier le caractère sentinelle de l'ion perchlorate par rapport à une contamination aux autres molécules.

Comme le montre le Tableau 9, en présence de molécules dites « historiques » telles que les dinitrotoluènes, les amino-dinitrotoluènes, les ions perchlorate ont été également quantifiés. A l'inverse, lorsque des molécules comme HMX, RDX ou encore la diphénylamine sont présentes, il y a absence d'ions perchlorate. Cette observation illustre le caractère prédictif de l'ion perchlorate pour les pollutions nitro-aromatiques historiques.

Tableau 9 : Concomitance Perchlorates/Résidus explosifs pour les ressources contaminées en nitroaromatiques

	Molécules « historiques »	Molécules « actuelles »
<i>ions perchlorate < LQ</i>	3%	57%
<i>ions perchlorate > LQ</i>	40%	/

2.2.5 Analyses de confirmation

Dans le cadre de cette campagne, il a été proposé aux ARS de confirmer les résultats pour les échantillons selon deux critères :

- au moins trois molécules ont été quantifiées simultanément ;
- une ou deux molécules ont été quantifiées avec une concentration individuelle supérieure à 60 ng/L.

Les 16 sites proposés pour la campagne de confirmation ont pu faire l'objet de nouvelles analyses dont les résultats sont représentés sur les graphiques suivants par département. A noter que pour les départements 62 et 80, des captages et eaux traitées supplémentaires ont été prélevés, les ARS estimant ces points pertinents afin de mieux évaluer l'étendue de la contamination.

Ces analyses de confirmation réalisées plus d'un an après les premiers prélèvements ont permis de confirmer la présence de résidus d'explosifs dans 67% des cas.

Il faut noter que pour le point d'intérêt du département 02 (avec 7 molécules présentes de façon concomitante) les premiers résultats n'ont pas été confirmés (Figure 14). Ce constat peut être lié à un changement de ressource en lien avec des concentrations importantes en ions perchlorate. La conductivité des échantillons, très différente entre le premier et le second prélèvement, semble renforcer cette hypothèse.

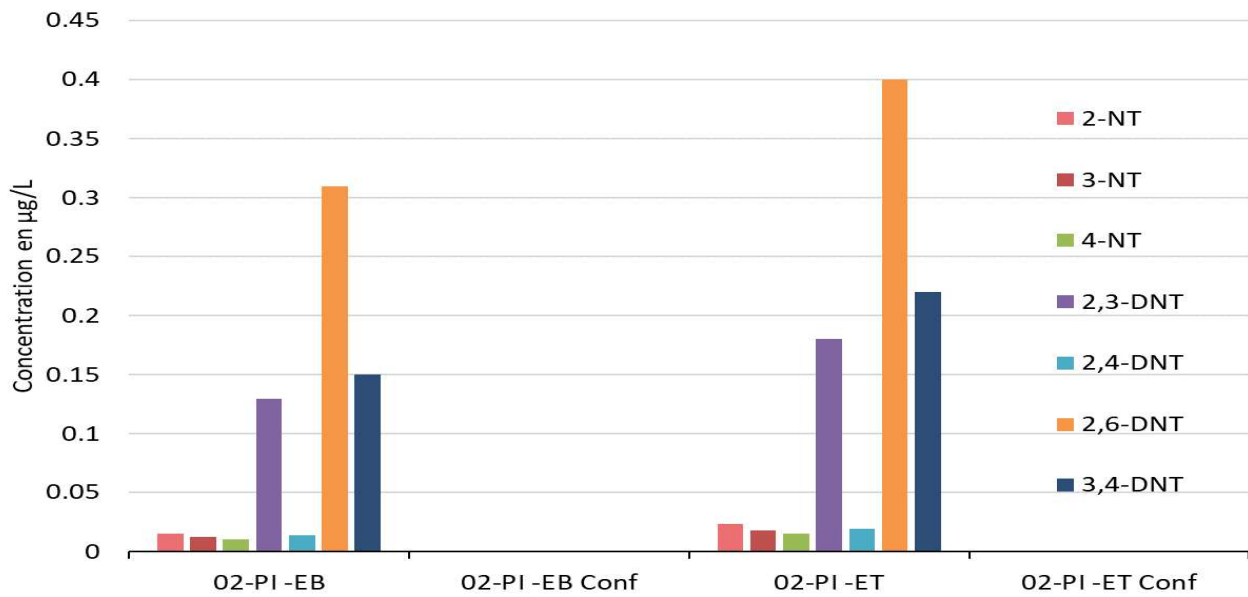


Figure 14 : Département 02: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons > LQ (campagne nationale et campagne de confirmation)

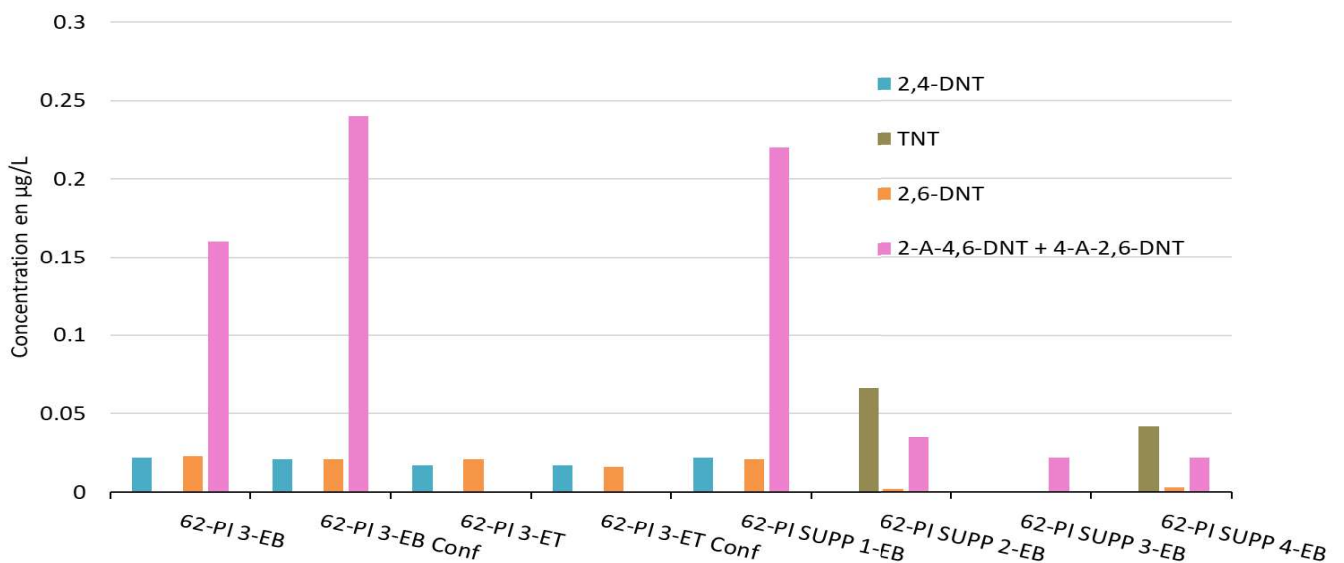


Figure 15 : Département 62: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons >LQ (campagne nationale et campagne de confirmation)

Dans le département du Pas de Calais (Figure 15), la campagne de confirmation a permis de conforter les résultats obtenus lors des premières analyses. Des captages supplémentaires environnants ceux de la première campagne montrent également la présence de TNT et ses produits de dégradation : les amino-dinitrotoluènes.

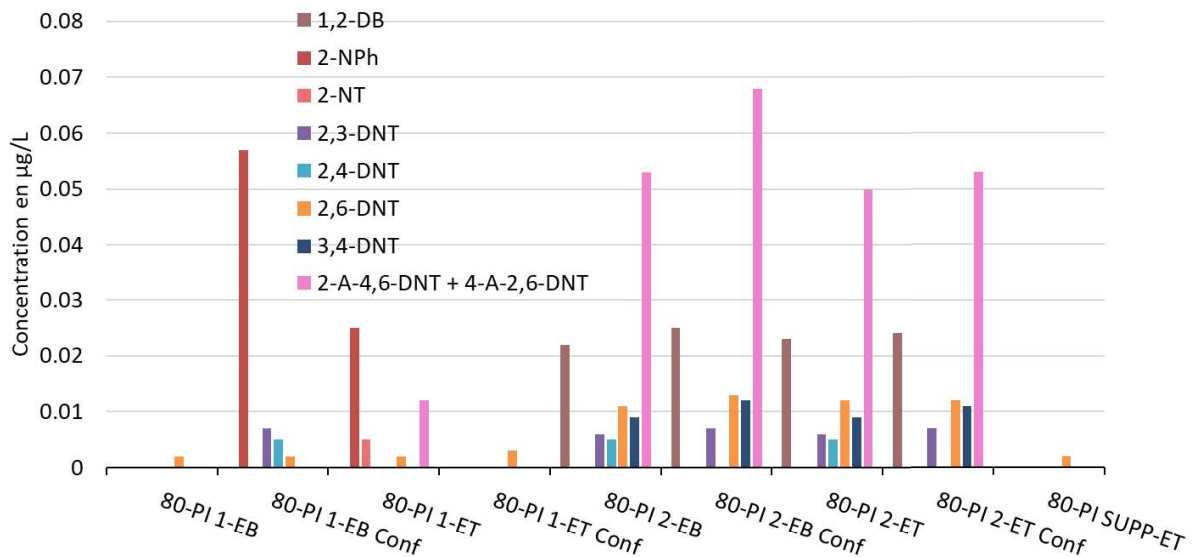


Figure 16 : Département 80: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons >LQ (campagne nationale et campagne de confirmation)

Au vu des résultats représentés sur la figure 16, pour le département de la Somme, il semble probable que, pour un point d'intérêt, le captage et l'eau traitée aient été inversés lors de la première campagne. Pour les autres prélèvements, les résultats de la campagne de confirmation sont cohérents avec les premières analyses.

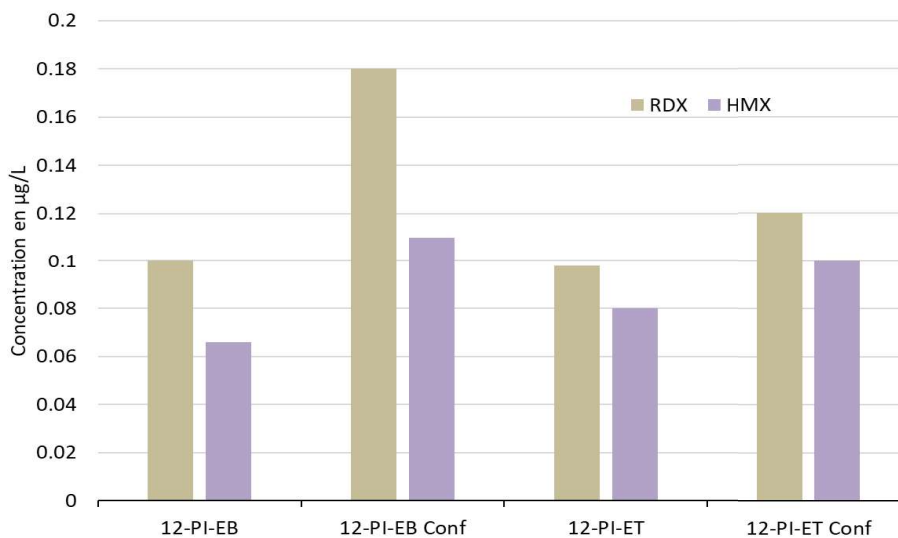


Figure 17 : Département 12: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons >LQ (campagne nationale et campagne de confirmation)

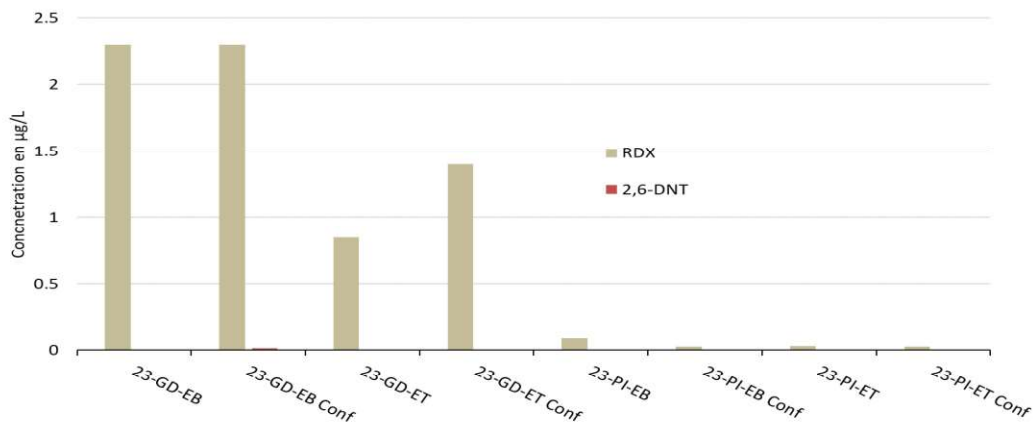


Figure 18 : Département 23: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons >LQ (campagne nationale et campagne de confirmation)

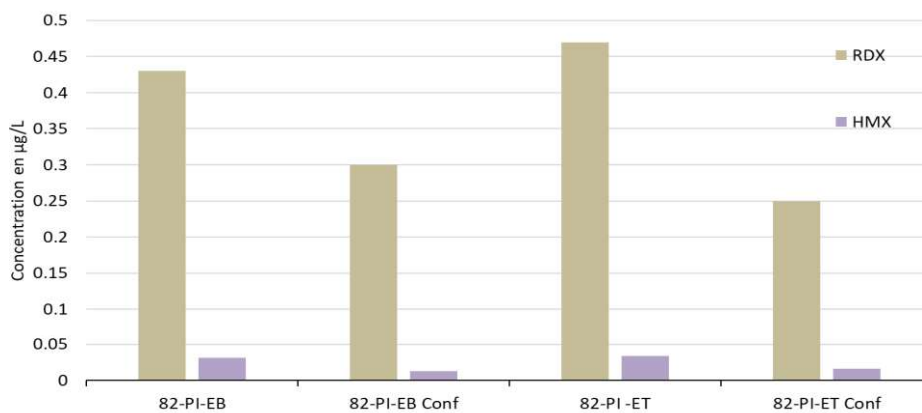


Figure 19 : Département 82: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons >LQ (campagne nationale et campagne de confirmation)

En effet, la majorité des sites ré-analysés dans les départements de l'Aveyron (12) (Figure 17), la Creuse (23) (Figure 18) et le Tarn-et-Garonne (82) (Figure 19) présentent des concentrations du même ordre de grandeur que lors de la première analyse. Pour le département de l'Hérault (34) (Figure 20), les concentrations retrouvées pour RDX sont plus faibles mais la cohérence EB/ET est la même.

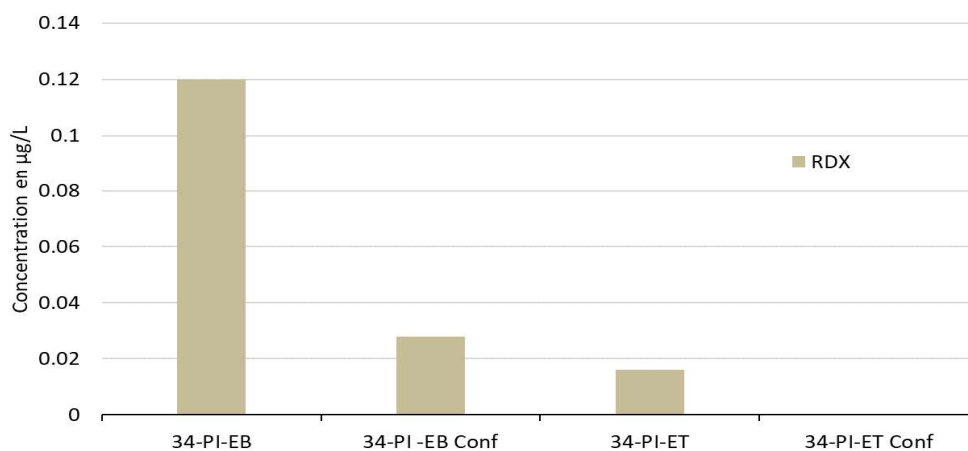


Figure 20 : Département 34: Concentration en Résidus d'explosifs pour les échantillons >LQ (campagne nationale et campagne de confirmation)

Il est à noter que la présence de 2,4,6-TNT dans le département de l'Oise et du 2-Nitrophénol dans le département du Loir-et-Cher n'a pas été confirmée lors de cette deuxième campagne.

En résumé, cette campagne a mis en évidence une soixantaine de sites positifs de différentes origines, qui peuvent être caractérisées par :

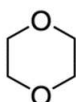
- Soit une contamination par des nitroaromatiques dits « historiques » c'est-à-dire des sites où l'on retrouve une forte concentration de molécules de la famille du TNT, comme les sites correspondants à des combats de la Grande guerre ou des terrains de démolition après la Première guerre mondiale ;
- Soit une contamination par des explosifs dits « modernes » comme HMX et RDX, utilisés depuis la Seconde guerre mondiale que l'on retrouve encore dans des compositions d'explosifs actuels. Ces molécules ont été quantifiées sur des camps militaires où il peut y avoir usage ou encore élimination de munitions ;
- Soit une contamination d'origine industrialo-militaire comme le 1-Nitronaphtalène (poudrerie) ;
- Soit une origine industrielle autre pour les sites où DPA et 2-Nitrophénol sont quantifiées.

2.3 1,4-dioxane

2.3.1 Structure et propriétés chimiques

Le 1,4-dioxane (N° CAS 123-91-1) est une molécule organique anthropique de faible poids moléculaire : 88,11 g/mol.

De formule brute $C_4H_8O_2$, cet éther cyclique présente la formule semi-développée suivante:



Avec un $\log K_{ow}$ de -0,27, et la présence des deux atomes d'oxygène, ce composé est complètement miscible dans l'eau, très mobile et peu volatil (constante de Henry de 0,187 Pa*m³/mol) (Santé Canada 2021).

Il ne se dégrade pas facilement dans l'environnement aquatique (EPA 2017) (Godri Pollitt et al. 2019). Cette molécule n'est pas hydrolysable, sa demi-vie par photo-oxydation peut être estimée à plusieurs années et les tests OCDE réalisés sur cette molécule mettent en évidence une très faible biodégradation.

2.3.2 Origines et usages

C'est à partir des années 60, que les premières utilisations industrielles de cette molécule synthétique sont décrites. Historiquement, elle était principalement utilisée comme stabilisant de solvants chlorés, tels que le 1,1,1-trichloroéthane ou encore le trichloroéthylène (BRGM 2020). Plus récemment, elle a été incorporée en tant que solvant dans la production d'une grande variété de molécules organiques, les peintures, les vernis, les colorants, et les antigels (Mohr 2010). Dans la littérature, le 1,4-dioxane est aussi mentionné en tant :

- Qu'impureté de certains additifs alimentaires (ex : polysorbate) et surfactants utilisés dans des détergents, des déodorants, des shampoings, des cosmétiques, et des pesticides
- Qu'agent de purification dans l'industrie pharmaceutique,
- Qu'agent mouillant et dispersant dans la production de textiles,
- Que solvant dans l'industrie papetière et la production de membranes/filtres en acétate de cellulose,
- Que sous-produit de la production de polyéthylène téréphtalate (PET).

Une vue exhaustive des usages et des sources potentielles de 1,4-dioxane est donnée par Mohr (2010). Il existe des isomères du 1,4-dioxane (1,2- et 1,3-dioxane) qui sont rarement rencontrés, selon l'US-EPA.

Son rejet dans l'environnement est principalement lié aux pratiques d'élimination des déchets chimiques ou aux rejets d'eaux résiduaire. En raison de ses propriétés chimiques, le 1,4-dioxane est très mobile dans les sols ($\log K_{oc}$ 0,85) et est susceptible de contaminer les eaux souterraines. Les contaminations en 1,4-dioxane dans les eaux sont souvent associées à des pollutions en solvants chlorés tels que le trichloroéthylène (Santé Canada 2021).

2.3.3 Valeurs réglementaires et valeurs guides dans les EDCH

A ce jour, les réglementations européenne et nationale ne prévoient pas de valeur réglementaire pour le 1,4-dioxane dans les EDCH.

L'OMS a fixé le critère de qualité à 50 µg/L pour l'eau potable. Ce même seuil est suivi au Japon, en Nouvelle-Zélande, en Corée du sud et au Canada (Santé Canada 2021). Aux États-Unis, l'Environmental Protection Agency (US-EPA) préconise le seuil maximal à 0,35 µg/L pour les EDCH. En parallèle, 33 Etats ont établi des valeurs guides pour la qualité de l'eau allant de 0,25 µg/L, valeur la plus sévère pour le New Hampshire à 77 µg/L pour d'autres Etats. En Allemagne, une limite à 0,1 µg/L a été instaurée pour les EDCH (INRS 2016).

2.3.4 Principe analytique

Le principe analytique retenu est une extraction sur phase solide (SPE) suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS. Les conditions opératoires de la méthode sont présentées en Annexe 12. Les performances de la méthode sont satisfaisantes avec une limite de quantification (LQ) à 0,15 µg/L et un domaine d'application jusqu'à 5 µg/L, une incertitude relative élargie ($k=2$) à 47 % à la LQ puis à 33% sur le reste du domaine. Cette méthode analytique fait l'objet d'une accréditation par le Cofrac.

A noter qu'un pré-screening par la technique dégazage et piégeage suivie d'une analyse GC-MS a été réalisé systématiquement en amont de l'analyse citée ci-dessus. Cette technique, moins sensible, présente une LQ de 0,5 µg/L et un domaine d'application de 0,20 à 25 µg/L. Cette analyse permettait d'anticiper une éventuelle dilution des échantillons et de confirmer les résultats par un second principe analytique.

Les étalons analytiques du 1,4-dioxane et du 1,4-dioxane- d_8 ont été achetés auprès de Dr. Ehrenstorfer via LGC Standards (Molsheim, France). Le dichlorométhane et l'acétate d'éthyle utilisés pour la préparation des échantillons sont de qualité GC-MS et ont été fournis par VWR International (Pennsylvanie, USA) et Carlo Erba-SDS (Val de Reuil, France).

Les échantillons sont prélevés dans des flacons en verre brun de 1 L. L'étude de stabilité montre que les échantillons aqueux restent stables 15 jours à température ambiante et 4 mois conservés en enceinte réfrigérée à $5 \pm 3^\circ\text{C}$. Les extraits de l'extraction SPE restent stables 6 mois au congélateur.

2.3.5 Résultats

L'étude portait sur des réseaux d'eau potable alimentés par des eaux souterraines et superficielles. Compte tenu de la stratégie d'échantillonnage mise en place, les échantillons d'eau d'origine souterraine étaient majoritaires avec 71% des 297 échantillons d'eaux brutes prélevés.

Les résultats analysés par les deux filières analytiques citées dans le paragraphe précédent sont convergents et c'est uniquement ceux de la méthode la plus sensible et accréditée qui sont présentés ci-après.

Sur les 586 échantillons analysés (eaux brutes et eaux traitées) pour ce paramètre, seuls 8 % d'entre eux présentent des concentrations supérieures ou égales à la LQ (0,15 µg/L).

Ces résultats sont en accord avec ceux d'une étude américaine, UCMR3, menée entre 2013 et 2015 dans laquelle 28 contaminants non réglementés dont le 1,4-dioxane ont été analysés dans les stations en eau potable (5000 ressources) (Adamson et al. 2017). Cette étude montre que 6,9 % des échantillons dépassaient la valeur sanitaire de 0,35 µg/L.

Le Tableau 10 présente la répartition des concentrations du 1,4-dioxane dans les échantillons eaux brutes (captages) et eaux traitées (TTP) pour cette campagne nationale.

Tableau 10 : Statistiques descriptives avec seulement les résultats > limite de quantification pour le 1,4-dioxane

Paramètre	LQ (µg/L)	Fréquence quantification CAP (%)	Valeur maximale (µg/L)	Fréquence quantification TTP (%)	Valeur maximale (µg/L)
1,4-dioxane	0,15	8 %	2,85	7 %	2,46

Les échantillons positifs se répartissent équitablement entre eaux brutes (55 %) et eaux traitées (45 %). Cette répartition est cohérente avec les observations faites par (Adamson et al. 2017) et une précédente étude américaine (New Jersey Drinking Water Quality Institute 2020) qui montrent toutefois une légère prédominance de la contamination des eaux distribuées alimentées par des eaux souterraines. Les échantillons quantifiés sont majoritairement des points d'intérêt (63 %) et dans une moindre mesure des gros débits (25%) et des points aléatoires (12%). La quantification plus fréquente sur les PI illustre la plus-value d'une bonne connaissance des sites susceptibles d'être influencés par des rejets anthropiques La concentration maximale rencontrée est de 2,85 µg/L et correspond à une eau brute provenant d'un point d'intérêt dont l'origine est superficielle. Pour l'eau traitée, la concentration maximale rencontrée est de 2,46 µg/L. Une campagne réalisée en Allemagne sur 12 eaux de distribution publique met en évidence une concentration maximale de 0,6 µg/L (ECHA 2021b).

La figure 21 apporte des informations complémentaires à ces observations avec la fréquence de quantification du 1,4-dioxane par région ainsi que les concentrations maximales retrouvées. Ces observations sont néanmoins à pondérer en raison du faible nombre de points échantillonnés par région et des modalités de sélection des sites par les ARS.

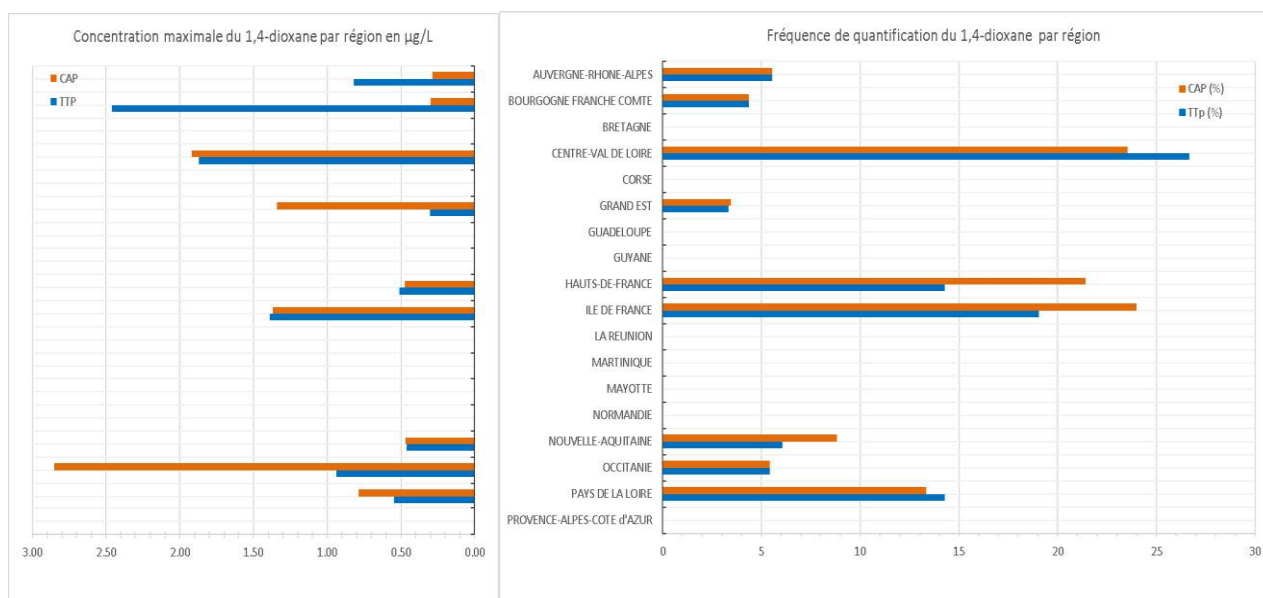


Figure 21 : Fréquence de quantification du 1,4-dioxane par région avec les concentrations maximales associées en µg/L

On peut constater que certaines régions semblent épargnées par une contamination en 1,4-dioxane comme le Sud-Est et le Nord-Ouest de la France, la Corse et les DROM. Seules 9 régions sont concernées, dans le cadre de cette campagne, par la présence de ce composé avec l'Île de France, le Centre-Val de Loire et les Hauts de France.

Cette fréquence de quantification ne semble pas être corrélée avec les concentrations maximales comme le montre l'exemple de l'Occitanie avec une concentration maximale de 2,85 µg/L. Ce type de représentation met également en évidence des fréquences de quantification en captages et sortie station eaux traitées très semblables en cohérence avec les observations faites dans le rapport (ECHA 2021a).

La figure 22 présente les résultats quantifiés par couple eau brute/eau traitée. 18 couples eau brute/eau traitée, peuvent être ainsi observés.

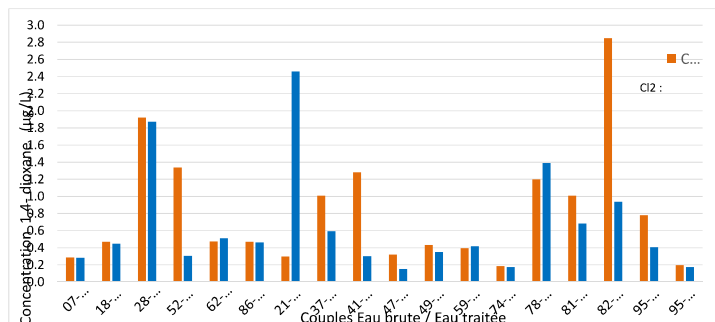


Figure 22 : Principaux résultats quantifiés sur les couples eau brute/ eau traitée (µg/L) pour le 1,4-dioxane

Il est intéressant de constater une concentration équivalente en sortie d'usine et en entrée pour les stations de traitement qui ne réalisent qu'une simple désinfection (CL2). Pour le site de la Haute-Marne (52), la baisse constatée en sortie d'usine après chloration est liée à une dilution de la ressource (à hauteur d'un tiers environ). En outre, pour 6 couples, on remarque une baisse de la concentration en sortie de traitement. Les traitements utilisés par ces usines ne sont pas tous similaires mais comprennent à minima une filtration sur sable, une ozonation et une filtration sur charbon actif. A noter qu'une usine utilise une filière de nanofiltration (95 Val d'Oise). Ces résultats sont cohérents avec les propriétés physico-chimiques de la molécule : faible poids moléculaire, mobile dans l'eau, hydrophile avec un $\log K_{ow}$ égal à - 0,27. Peu de filières dites conventionnelles de potabilisation sont susceptibles de l'éliminer (Lee et al. 2020; Zenker et al. 2003). Carrera et al. (2019) ont investigué l'efficacité de différents procédés de traitements conventionnels pour une usine d'eau potable alimentant plus de 3 millions de personnes sur 4 périodes de prélèvement pendant l'année 2015. Les auteurs rapportent une élimination du 1,4-dioxane par ozonation de $32 \pm 18\%$, par filtration sur charbon actif de 12%, ultrafiltration de 4 - 9% et osmose inverse de 70 - 85 %. Plusieurs articles reportent également que les nouveaux procédés de traitements (par exemple le processus d'oxydation avancée [AOP] comme le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou la nanofiltration) permettent un meilleur abattement en sortie de filière (Broughton et al. 2019; Higgins and Duranceau 2020).

Ces observations doivent être interprétées avec précaution en raison de la typologie des installations rencontrées notamment des mélanges et dilutions entre eau brute et eau traitée. Pour deux couples (21-PI et 78-PI), la concentration en eau traitée est plus élevée qu'en ressource. Pour le site du 78-PI, une seconde ressource alimente l'usine de traitement et la concentration en 1,4-dioxane est de 1,39 µg/L. Cela permet donc expliquer la valeur de l'eau traitée pour ce site. Pour l'autre site, 21-PI, une seconde ressource alimente aussi l'usine et l'hypothèse que la seconde ressource, non analysée lors de cette campagne soit à l'origine de cette contamination a été émise.

2.3.6 Analyses de confirmation

Dans le cadre de cette campagne, il a été proposé aux ARS de confirmer les résultats pour les échantillons selon deux critères :

- une des composantes du couple eau brute/eau traitée soit quantifiée et,
- une concentration soit au moins égale à 0,5 µg/L c'est-à-dire 3 fois la LQ environ.

Sur les 14 sites concernés, 11 ont pu faire l'objet de nouvelles analyses, les résultats sont représentés sur la Figure 23. A noter que pour certains sites, des captages supplémentaires ont été prélevés pour permettre aux ARS de mieux évaluer l'étendue de cette contamination.

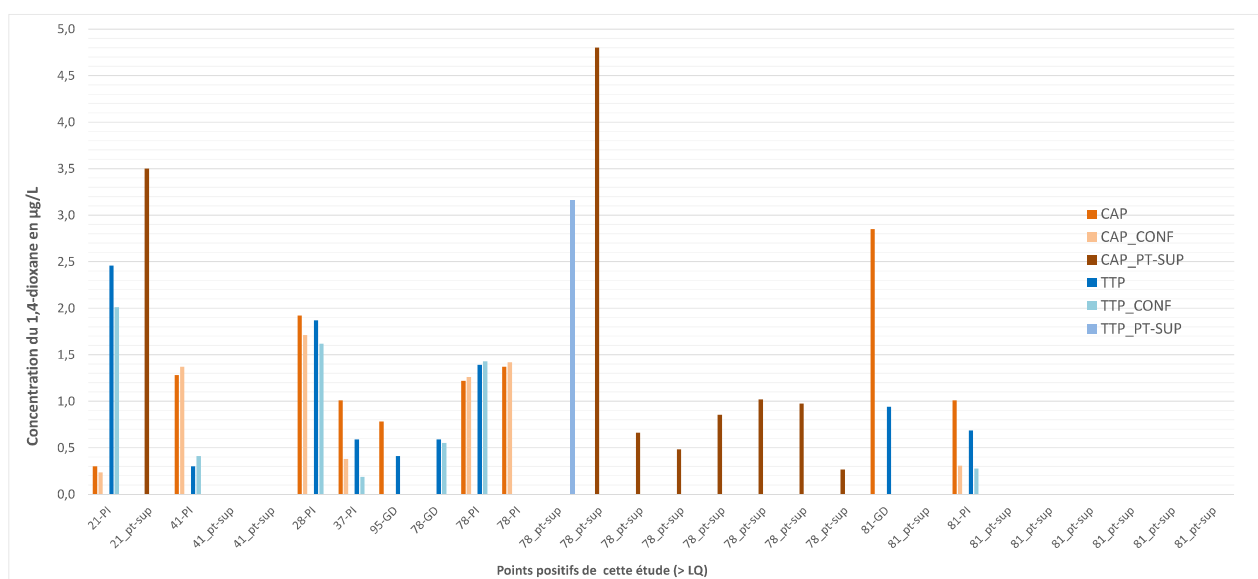


Figure 23 : Concentrations en µg/L du 1,4-dioxane dans les échantillons dits positifs (> LQ) de cette étude (campagne nationale et campagne de confirmation)

La majorité des sites ré-analysés présentent des concentrations comparables à celles mesurées lors de la première campagne. Deux sites (départements 95 et 81 : eaux brutes d'origine superficielle) présentent des résultats divergents, la quantification de 1,4-dioxane n'étant pas confirmée. Avec des prélèvements de confirmation réalisés plus d'un an après les premières analyses, cette divergence peut être liée à un changement de ressource ou à des conditions hydrauliques différentes. Concernant le site 21-PI, la campagne de confirmation confirme la forte teneur en eau traitée (2 µg/L) par rapport à la ressource (0,24 µg/L). L'analyse de la seconde ressource alimentant ce site, avec une valeur très élevée en 1,4-dioxane, à hauteur de 3,5 µg/L, permet de comprendre la valeur retrouvée dans l'eau traitée, sachant que le mélange est constitué à hauteur de 50/50 pour ces 2 ressources.

Il est intéressant de noter que pour le département des Yvelines (78), les points supplémentaires sont tous positifs avec une concentration maximale à 4,8 µg/L. Pour comprendre ces niveaux de concentration et leur origine, des investigations complémentaires vont être menées par le LHN en relation avec l'ARS de ce département. Deux sites sont concernés par ces investigations. Pour l'un deux, on sait d'ores et déjà que ces teneurs élevées sont en lien avec une pollution aux solvants chlorés dans les années 80. Pour le second, l'origine n'est pas clairement identifiée.

Ces premières données nationales concernant les ressources en eau et eaux traitées ont permis de disposer d'un premier état des lieux d'exposition hydrique de la population à cette molécule. Celles-ci pourront complétées notamment par des données de surveillance environnementale en application de l'arrêté établissant le programme de surveillance de l'état des eaux révisé en 2022 et intégrant le 1,4-dioxane ([Arrêté du 25 janvier 2010](#)).

3 Conclusions

Les travaux de cette campagne exploratoire avaient pour objectif de dresser un état des lieux de l'exposition de la population à des composés d'intérêt émergents. Couvrant près de 300 couples eaux brutes/eaux traitées dans l'ensemble des départements français et environ 20% de la consommation d'EDCH, ces travaux ont permis de collecter plus de 136 000 résultats en intégrant des sites d'intérêt susceptibles de présenter des résultats positifs.

- **S'agissant des pesticides et métabolites de pesticides** : Sur les 157 molécules recherchées 89 ont été quantifiées au moins une fois. Les fréquences de quantification sont assez semblables entre eaux brutes / eaux traitées et entre eaux souterraines / eaux superficielles. Les métabolites sont généralement plus fréquemment quantifiés que les substances actives correspondantes. Parmi les métabolites recherchés, le chlorothalonil R471811 et le métolachlore ESA sont les molécules les plus fréquemment quantifiées avec plus de 50 % de quantification en eaux traitées et respectivement 34% et 1,7% d'échantillons en situation de dépassement du fait de concentrations supérieures à 0,1 µg/L pour le métabolite R471811 et supérieures à 0,9 µg/L pour métolachlore ESA. Toutes les concentrations mesurées pour les différentes molécules restent cependant très inférieures aux Vmax lorsque celles-ci sont disponibles.
- **S'agissant des résidus d'explosifs** : Parmi les 54 molécules recherchées, 18 ont été quantifiées au moins une fois. Une quantification a été relevée dans moins de 10 % des échantillons. Ces quantifications concernent principalement des points d'intérêt d'origine souterraine sélectionnées par les ARS, avec une teneur maximale observée de 0,85 µg/L pour le RDX. Les molécules quantifiées concernent principalement :
 - Des métabolites du TNT, 2,4-DNT et 2,6-DNT pour les régions du Nord et de l'Est de la France en lien avec la première guerre mondiale présentant une bonne corrélation avec les teneurs en ions perchlorate.
 - Des molécules d'utilisation plus récente telles que le HMX, RDX pouvant concerner des usages industriels (carrières, mines) ou militaires.
- **S'agissant du 1,4-dioxane** : Pour plus de 90 % des ressources analysées aucune quantification de 1,4-dioxane n'a été mise en évidence avec la limite de quantification de 0,15 µg/L de la méthode mise en œuvre. La présence de ce composé dans les ressources touche autant celles d'origine superficielle que celles d'origine souterraine. La concentration maximale observée en eau brute est de 4,8 µg/L. Les résultats mettent en évidence une fréquence de quantification plus importante sur les points d'intérêt mettant en évidence une contamination de la ressource une origine industrielle, avec des concentrations généralement voisines entre eau brute et eau traitée. Ces observations sont cohérentes avec les propriétés physico chimiques de cette molécule. De nouveaux échantillonnages réalisés sur les sites présentant les concentrations les plus élevées confirment généralement les teneurs observées lors des premières analyses.

Ces travaux ont permis de caractériser des niveaux d'exposition hydrique de la population pour un grand nombre de molécules peu surveillées actuellement. L'étroite collaboration avec les Agences régionales de santé a permis d'optimiser le plan d'échantillonnage et de mieux cerner l'étendue de cette contamination en lançant des investigations complémentaires sur certains sites.

Sur la base des résultats obtenus, des travaux d'évaluation des risques sanitaires ont été engagés par l'unité d'évaluation des risques des eaux (UERE) de l'ANSES pour certaines molécules quantifiées afin de proposer des valeurs guides dans les EDCH.

Concernant les métabolites de pesticides, ces travaux devraient permettre de faire évoluer la liste de molécules intégrées dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux afin d'en améliorer la pertinence.

Date de validation du rapport : Mars 2023

4 Bibliographie

4.1 Normes

AFNOR. 2006. Qualité de l'eau - *Dosage de certains explosifs et de composés apparentés - Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) avec détection UV*. AFNOR (indice de classement T90-183)

AFNOR. 2019. NF EN ISO 21253-1 *Qualité de l'eau - Méthodes d'analyse de composés multi-classes - Partie 1 : critères pour l'identification des composés cibles par chromatographie en phase gazeuse et liquide et spectrométrie de masse*. AFNOR (indice de classement T90-253-1)

AFNOR. 2019. NF EN ISO 21253-2 *Qualité de l'eau - Méthodes d'analyse de composés multi-classes - Partie 2 : critères pour la détermination quantitative de composés organiques avec une méthode d'analyse de composés multi-classes*. AFNOR (indice de classement T90-253-2)

AFNOR. 2022. FD T90-240 *Qualité de l'eau - Caractérisation des méthodes d'analyses - Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau*. AFNOR (indice de classement T90-240)

4.2 Législation et réglementation

Ministère de la Santé et des Solidarités. Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique. Journal Officiel, n°0031, texte n°17, du 6 février 2007.

Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer, en charge des Technologies Vertes et des Négociations sur le Climat. Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. Journal Officiel, n°0046, texte n°8, du 24 février 2010.

Ministère des Solidarités et de la Santé. Instruction n° DGS/EA4/2020/177 du 18 décembre 2020 relative à la gestion des risques sanitaires en cas de présence de pesticides et métabolites de pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux conditionnées. Bulletin officiel Santé - Protection sociale – Solidarité, n°2021/1, du 29 janvier 2021, page 527.

Parlement Européen, Conseil de l'Union Européenne. Directive (UE) 2020/2184 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2020 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (refonte). Journal Officiel de l'Union Européenne, n°L435, du 23 décembre 2020.

Ministère de la Santé et de la Prévention. Arrêté du 30 décembre 2022 modifiant l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique. Journal Officiel, n°0303, texte n°161, du 31 décembre 2022.

4.3 Publications

- Adamson, David T., Elizabeth A. Piña, Abigail E. Cartwright, Sharon R. Rauch, R. Hunter Anderson, Thomas Mohr, and John A. Connor. 2017. "1,4-Dioxane drinking water occurrence data from the third unregulated contaminant monitoring rule." *Science of The Total Environment* 596-597: 236-245. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.085>.
- Anses. (2011a). Campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine. Maisons-Alfort: Anses, 120 p.
- Anses. (2011b). Rapport sur la campagne nationale d'occurrence des résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine - Ressources en eaux brutes et eaux traitées. Maisons-Alfort: Anses, 36 p.
- Anses. (2013a). Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif au risque sanitaire lié à la consommation de productions végétales et animales produites sur un site pollué par des constituants de munitions chimiques dans la Meuse. Maisons-Alfort: Anses, 56 p.
- Anses. (2013b). Campagne nationale d'occurrence de polluants émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine - Tome I : Perchlorate-Nitrosamines. Maisons-Alfort: Anses, 56 p.
- Anses. (2014). Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à la présence d'ions perchlorate dans le lait infantile et dans l'eau destinée à la consommation humaine en France Maisons-Alfort: Anses, 55 p.
- Anses. (2018). Campagne nationale de mesures de l'occurrence de polluants émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine : Haloacétonitriles, Trihalométhanes iodés, Halocétones, Chloropicrine Alkylphénols, Bisphénols. Maisons-Alfort: Anses, 72 p.
- Anses. (2019a). Avis de l'Anses relatif à l'évaluation de la pertinence des métabolites de pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine. Maisons-Alfort: Anses, 101 p.
- Anses. (2019b). Campagnes nationales de mesures de l'occurrence de chrome hexavalent et chrome total dans les eaux destinées à la consommation humaine. Maisons-Alfort: Anses, 41 p.
- Anses. (2020). Campagne nationale de mesure de l'occurrence de composés émergents dans les eaux destinées à la consommation humaine : Acides haloacétiques - Chlorates - Phtalates - *Rouxiella chamberiensis*. Maisons-Alfort: Anses, 52 p.
- ATSDR. (1997). Public Health Statement HMX (CAS: 2691-41-0). Atlanta, United-States: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 4 p.
- ATSDR. (2016). Toxicological profile for dinitrotoluenes. Atlanta, United-States: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 354 p.
- Baena-Nogueras, R. M., J. M. Traverso-Soto, M. Biel-Maeso, E. Villar-Navarro, and P. A. Lara-Martín. 2018. "Sources and trends of artificial sweeteners in coastal waters in the bay of Cadiz (NE Atlantic)." *Marine Pollution Bulletin* 135: 607-616. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.069>.
- Bart, John C., Linda L. Judd, Karen E. Hoffman, Angela M. Wilkins, and Anne W. Kusterbeck. 1997. "Application of a Portable Immunosensor To Detect the Explosives TNT and RDX in Groundwater Samples." *Environmental Science & Technology* 31 (5): 1505-1511. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es960777l>.
- Bausinger, Tobias, Eric Bonnaire, and Johannes Preuß. 2007. "Exposure assessment of a burning ground for chemical ammunition on the Great War battlefields of Verdun." *Science of The Total Environment* 382 (2): 259-271. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.029>.
- Bausinger, Tobias, Ulrich Dehner, and Johannes Preuß. 2004. "Determination of mono-, di- and trinitronaphthalenes in soil samples contaminated by explosives." *Chemosphere* 57 (8): 821-829. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.018>.

- Berset, J. D., N. Schiesser, Th. Schnyder, A. Affolter, St. König, and A. Schreiber. (2010). Quantitative Analysis of Explosives in Surface Water Comparing Off-Line Solid Phase Extraction and Direct Injection LC-MS/MS. Framingham, United-States: AB Sciex, 4 p.
- Best, Elly P. H., Susan L. Sprecher, Steven L. Larson, Herb L. Fredrickson, and Bader F. Darlene. 1999. "Environmental behavior of explosives in groundwater in groundwater from the Milan army ammunition plant in aquatic and wetland plant treatments. Removal, mass balances and fate in groundwater of TNT and RDX." *Chemosphere* 38 (14): 3383-3396. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00550-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00550-5).
- Bhatti, Priyanka, Anil Duhan, Ajay Pal, Monika, Ravi Kumar Beniwal, Priyanka Kumawat, and Dharam Bir Yadav. 2022. "Ultimate fate and possible ecological risks associated with atrazine and its principal metabolites (DIA and DEA) in soil and water environment." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 248: 114299. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114299>.
- Borch, Thomas, and Robin Gerlach. 2004. "Use of reversed-phase high-performance liquid chromatography–diode array detection for complete separation of 2,4,6-trinitrotoluene metabolites and EPA Method 8330 explosives: influence of temperature and an ion-pair reagent." *Journal of Chromatography A* 1022 (1): 83-94. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.09.067>.
- BRGM. (2020). Additifs du 1,1,1-trichloroéthane État de l'art et enjeux en contexte « sites et sols pollués ».
- Broughton, A., A. Sepulveda, K. Foster, T. Kruk, M. G. Nickelsen, M. Gillan, and T. K. G. Mohr. 2019. "1,4-Dioxane: Emerging technologies for an emerging contaminant." *Remediation* 29 (4): 49-63. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/rem.21613>.
- Buhler, D. D., G. W. Randall, W. C. Koskinen, and D. L. Wyse. 1993. "Atrazine and alachlor losses from subsurface tile drainage of a clay loam soil." *Journal of Environmental Quality* 22 (3): 583-588. <https://doi.org/https://doi.org/10.2134/jeq1993.00472425002200030024x>.
- Carrera, Guillem, Lúdia Vegué, Francesc Ventura, Alejandra Hernández-Valencia, Ricard Devesa, and M. Rosa Boleda. 2019. "Dioxanes and dioxolanes in source waters: Occurrence, odor thresholds and behavior through upgraded conventional and advanced processes in a drinking water treatment plant." *Water Research* 156: 404-413. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.026>.
- Duretz, Véronique. Explosives analysis using LC/MS/MS. Waltham, United States: Thermo Fisher Scientific, 14 p.
- Eawag. (2020). Métabolites du chlorothalonil: un nouveau challenge pour l'approvisionnement en eau potable. Institut Fédéral Suisse des Sciences et Technologies de l'Eau, 4 p.
- ECHA. (2021a). Member state committee support document for identification of 1,4-dioxane as a substance of very high concern because of its hazardous properties which cause probable serious effects to human health and the environment which give rise to an equivalent level of concern to those of cmr1 and PBT/VPVB2 substances (article 57f). Helsinki, Finland: European Chemicals Agency, 52 p.
- ECHA. (2021b). Proposal for identification of a substance of very high concern on the basis of the criteria set out in Reach article 57: Annex XV – Identification of 1,4-dioxane as SVHC. Helsinki, Finland: European Chemicals Agency, 54 p.
- EPA. (2007a). Method 8095-Explosives By Gas Chromatography. Washington, United-States: Environmental Protection Agency, 27 p.
- EPA. (2007b). Method 8330A: Nitroaromatics and nitramines by high performance liquid chromatography (HPLC). Washington, United-States: Environmental Protection Agency, 28 p.
- EPA. (2017). Technical Fact Sheet - 1,4-Dioxane. Washington, United-States: Environmental Protection Agency, 9 p.
- EPA. (2018). Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables. Washington, United-States: Environmental Protection Agency, 20 p.

- EPA. (2021). Fact Sheet - 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT). Washington, United-States: Environmental Protection Agency, 7 p.
- European Commission. (2019). SANTE/12682/2019: Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. European Commission, 52 p.
- Federal Institute for Occupational Safety and Health Division for Chemicals and Biocides Regulation. (2008). Summary Risk Assessment Report Diphenylamine (CAS: 122-39-4). Dortmund, Germany: Federal Institute for Occupational Safety and Health Division for Chemicals and Biocides Regulation, 44 p.
- Galmiche, Mathieu, Adeline Colin, Marie-Christelle Clavos, Christelle Pallez, Christophe Rosin, and Xavier Dauchy. 2021. "Determination of nitroaromatic explosive residues in water by stir bar sorptive extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 413 (1): 159-169. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00216-020-02985-y>.
- Godejohann, M., A. Preiss, K. Levsen, K. M. Wollin, and C. Mügge. 1998. "Determination of Polar Organic Pollutants in Aqueous Samples of Former Ammunition Sites in Lower Saxony by Means of HPLC/Photodiode Array Detection (HPLC/PDA) and Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹H-NMR)." *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 26 (6): 330-337. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-401X\(199811\)26:6%3C330::AID-AHEH330%3E3.0.CO;2-T](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-401X(199811)26:6%3C330::AID-AHEH330%3E3.0.CO;2-T).
- Godri Pollitt, K. J., J. H. Kim, J. Peccia, M. Elimelech, Y. Zhang, G. Charkoftaki, B. Hodges, I. Zucker, H. Huang, N. C. Deziel, K. Murphy, M. Ishii, C. H. Johnson, A. Boissevain, E. O'Keefe, P. T. Anastas, D. Orlicky, D. C. Thompson, and V. Vasiliou. 2019. "1,4-Dioxane as an emerging water contaminant: State of the science and evaluation of research needs." *Science of the Total Environment* 690: 853-866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.443>.
- Guzzella, L., A. De Paolis, C. Bartone, F. Pozzoni, and G. Giuliano. 1996. "Migration of pesticide residues from agricultural soil to groundwater." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 65 (1-4): 261-275. <https://doi.org/10.1080/03067319608045560>.
- Higgins, Carlyn J., and Steven J. Duranceau. 2020. "Modeling the mass transfer of 1,4-dioxane in a nanofiltration membrane process." *Desalination and Water Treatment* 191: 1-10. <https://doi.org/doi:10.5004/dwt.2020.25890>.
- Hubé, D. 2016. Sur les traces d'un secret enfoui : Enquête sur l'héritage toxique de la grande guerre. Paris: Michalon.
- Ineris. (2018). Données Technico-économiques sur les substances chimiques en France : 2,4-Dinitrotoluène. Paris: Ineris, 6 p.
- INRS. (2016). REVUE DE LITTÉRATURE SUR LE 1,4-DIOXANE. Québec, 72 p.
- Jiang, Guifeng. (2010). Application Note 51879: Simultaneous UHPLC/MS Analyses of Explosive Compounds. San Jose, United States: Thermo Fisher Scientific, 8 p.
- Jorfi, S., F. Rahim, A. Rahmani, N. Jaafarzadeh, Z. Ghaedrahmat, H. Almasi, and A. Zahedi. 2021. "Herbicide Residues in Water Resources: A Scoping Review." *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering* 8 (2): 126-133. <https://doi.org/10.34172/ajehe.2021.16>.
- Kiefer, K., T. Bader, N. Minas, E. Salhi, E. M. L. Janssen, U. von Gunten, and J. Hollender. 2020. "Chlorothalonil transformation products in drinking water resources: Widespread and challenging to abate." *Water Research* 183. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116066>.
- Kiefer, K., A. Müller, H. Singer, and J. Hollender. 2019. "New relevant pesticide transformation products in groundwater detected using target and suspect screening for agricultural and urban micropollutants with LC-HRMS." *Water Research* 165. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114972>.
- Lee, Cheng-Shiuan, Arjun K. Venkatesan, Harold W. Walker, and Christopher J. Gobler. 2020. "Impact of groundwater quality and associated byproduct formation during UV/hydrogen peroxide treatment of 1,4-dioxane." *Water Research* 173: 115534. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115534>.

- Lewis, S. R., and J. Richard. 2001. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary* New York: John Wiley & Sons.
- Ministère des Solidarités et de la Santé. (2021). Bilan de la qualité de l'eau du robinet du consommateur vis-à-vis des pesticides en France en 2020. Paris: Ministère des Solidarités et de la Santé.
- Ministère des Solidarités et de la Santé. (2022). Bilan de la qualité de l'eau au robinet du consommateur vis-à-vis des pesticides en France en 2021. Paris: Ministère des Solidarités et de la Santé.
- Mohr, T. K. G. 2010. *Environmental Investigation and Remediation: 1,4-Dioxane and other Solvent Stabilizers*. Boca Raton: CRC Press.
- New Jersey Drinking Water Quality Institute. (2020). Health-based maximum contaminant level - support document - 1,4-dioxane. Trenton, United-States: NJDEP, 62 p.
- Novak, S., J. M. Portal, J. L. Morel, and M. Schiavon. 1998. "Mouvement des produits phytosanitaires dans le sol et dynamique de transfert par l'eau." *Comptes rendus de l'académie d'agriculture de France* 84 (5): 119-132.
- Pichtel, John. 2012. "Distribution and Fate of Military Explosives and Propellants in Soil: A Review." *Applied and Environmental Soil Science* 2012: 617236. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2012/617236>.
- Santé Canada. (2020). Valeur préliminaire de la hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) : Résumé technique. Ottawa, Canada: Santé Canada, 10 p.
- Santé Canada. (2021). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : 1,4-Dioxane. Ottawa, Canada: Santé Canada, 69 p.
- Schödl, I., and F. Hilliges. 2021. "Occurrence of artificial sweeteners in German groundwater aquifers: Nationwide analysis and evaluation of current monitoring data on acesulfame, cyclamate, saccharine and sucralose." *Grundwasser* 26 (4): 357-365. <https://doi.org/10.1007/s00767-021-00489-9>.
- Steuckart, Carsten, Edith Berger-Preiss, and Karsten Levsen. 1994. "Determination of Explosives and Their Biodegradation Products in Contaminated Soil and Water from Former Ammunition Plants by Automated Multiple Development High-Performance Thin-Layer Chromatography." *Analytical Chemistry* 66 (15): 2570-2577. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ac00087a023>.
- Verlicchi, P., and A. Ghirardini. 2022. "Contribution of Land Runoff to the Release of Pesticides into Water Bodies in Arable Areas." *Handbook of Environmental Chemistry* 113: 225-249. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-2021-802>.
- Verschueren, K. 2001. *Handbook of environmental data on organic chemicals: Vol.1-2*. New York: John Wiley & Sons.
- Wisconsin Department of Natural Resources. (2017). *Drinking Water & Groundwater Quality Standards/Advisory Levels*. Madison, United-States: Wisconsin Department of Natural Resources, 10 p.
- Yasuka, Stanley K. 1964. "Identification of N-Nitroso and Nitroxyphenylamines by two-dimensional thin layer chromatography." *Journal of Chromatographic Science* 14. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)86588-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)86588-7).
- Zenker, Matthew J., Robert C. Borden, and Morton A. Barlaz. 2003. "Occurrence and treatment of 1, 4-dioxane in aqueous environments." *Environmental Engineering Science* 20 (5): 423-432. <https://doi.org/https://doi.org/10.1089/109287503768335913>.

ANNEXES

Annexe 1 : Note d'Information



Ministère des solidarités et de la santé

Direction générale de la Santé

Sous-direction Prévention des risques
liés à l'environnement et à l'alimentation
Bureau Qualité des eaux

Personnes chargées du dossier :

Béatrice JÉDOR

Courriel : beatrice.jedor@sante.gouv.fr

Tél : 01 40 56 45 99

Nathalie FRANQUES

Courriel : nathalie.franques@sante.gouv.fr

Tél : 01 40 56 69 18

Le Directeur Général de la Santé

à

Mesdames et Messieurs les directeurs
généraux des agences régionales de santé

NOTE D'INFORMATION N°DGS/EA4 du 10 janvier 2020 relative à la campagne nationale de mesures de paramètres émergents (pesticides, métabolites de pesticides, résidus d'explosifs, 1,4 dioxane) dans les eaux brutes et les eaux fournies par un réseau de distribution public

Classement thématique : santé environnementale

Inscrit pour information à l'ordre du jour du CNP du 10 janvier 2020 – N ° 6

Publiée sur PACO : non

Résumé :

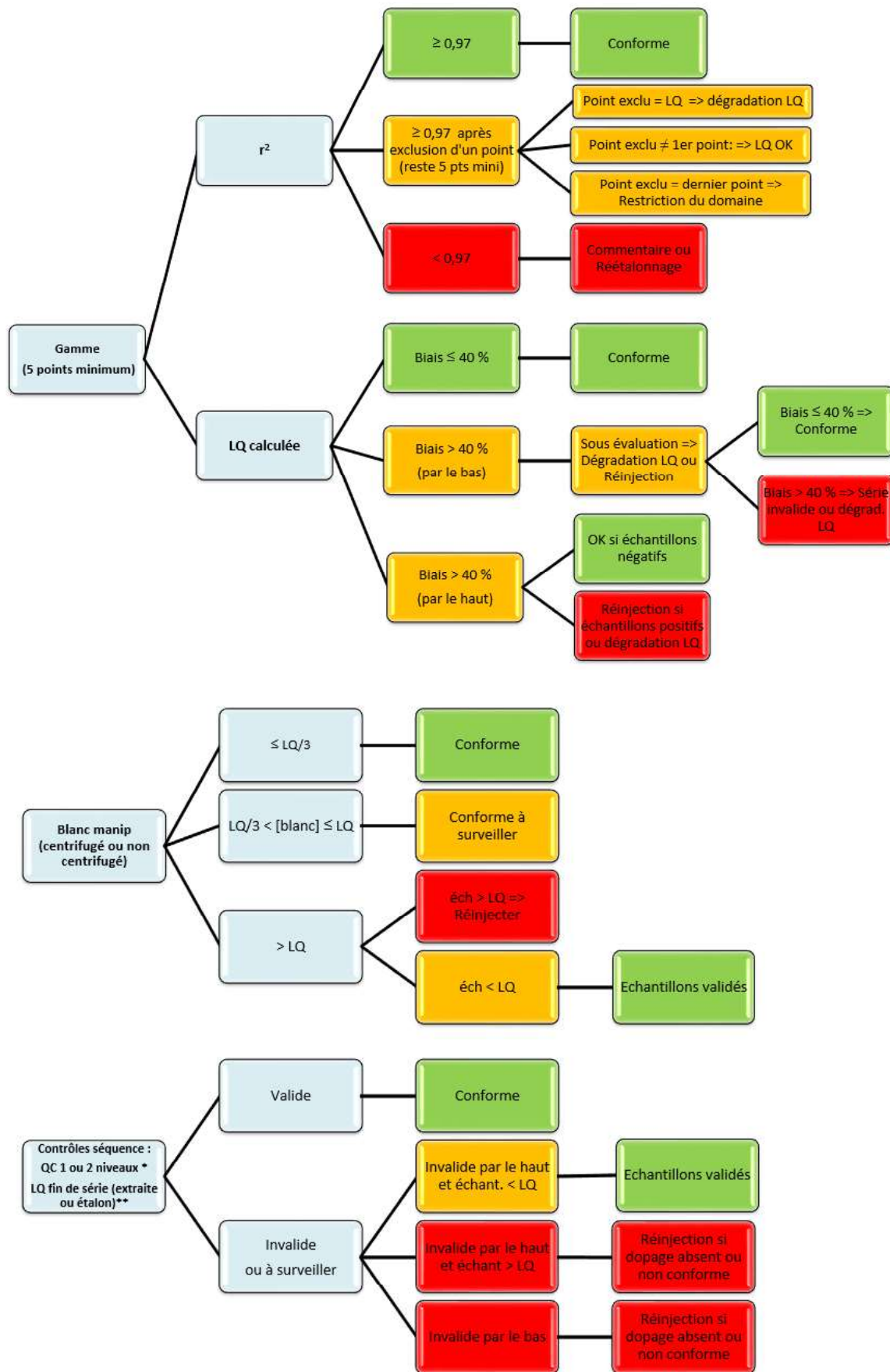
La présente note d'information a pour principaux objectifs de :

- présenter les modalités de mise en œuvre des campagnes d'analyses réalisées par le Laboratoire d'hydrologie de Nancy (LHN) de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses), en 2020 et 2021, concernant la recherche dans les eaux brutes et les eaux fournies par un réseau de distribution public :
 - de pesticides et métabolites de pesticides,
 - de résidus d'explosifs,
 - du 1,4 dioxane ;
- préciser le rôle des Agences régionales de santé dans le cadre de ces campagnes.

Mention Outre-mer : Le texte s'applique en l'état dans ces territoires**Mots clés :** qualité de l'eau – eau destinée à la consommation humaine - analyse - polluant.**Textes de référence :**

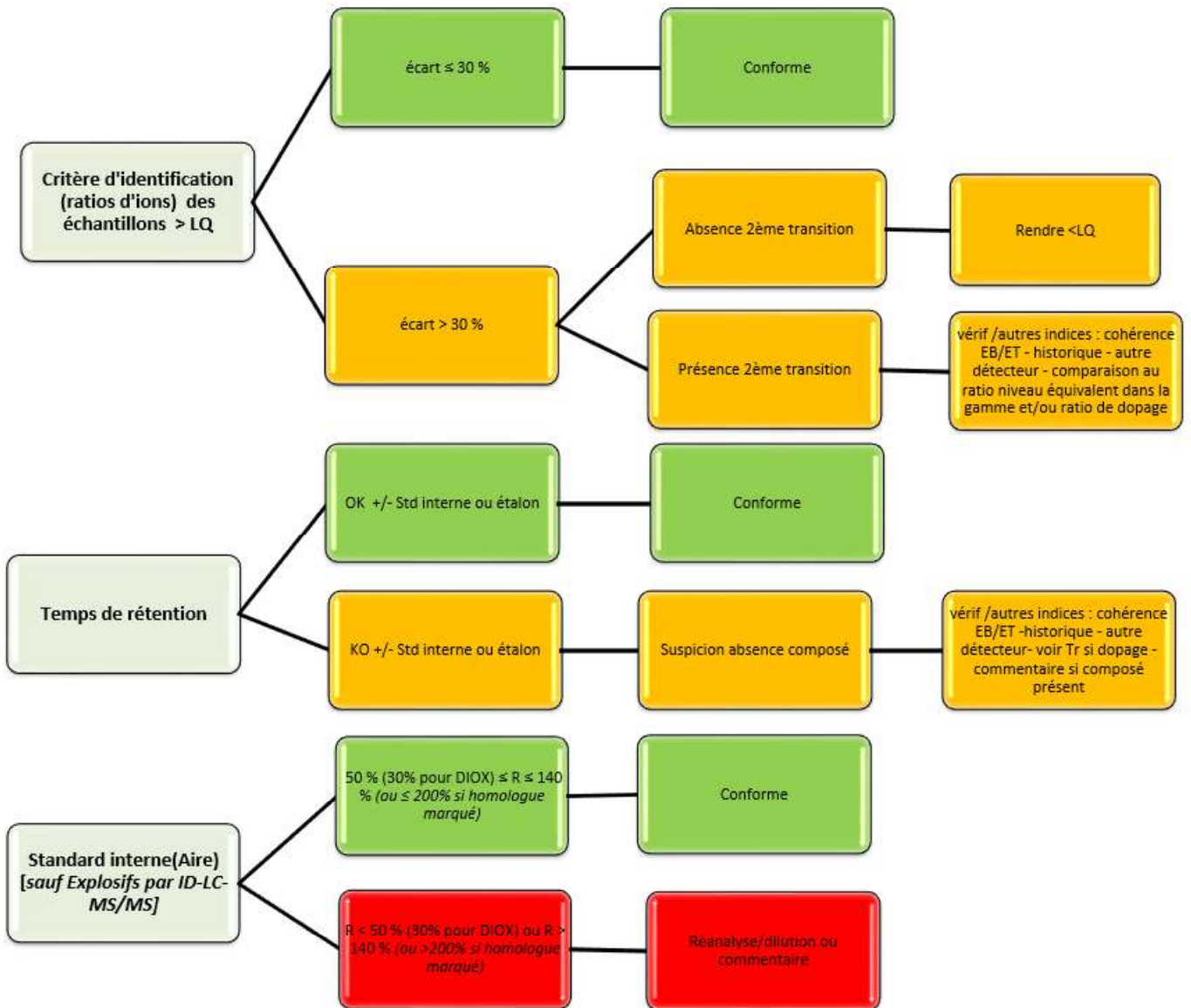
- Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 modifiée relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine ;
- Code de la santé publique, notamment ses articles L. 1321-1 à L. 1321-10, L. 1322-1 à L. 1322-13, R. 1321-1 à R. 1321-63, R. 1321-69 à R. 1321-97 et R. 1322-1 à R. 1322-44-23 ;
- Instruction N°DGS/SG/MAPDS/2019/41 du 21 février 2019 relative aux enquêtes réalisées par la DGS auprès des ARS au cours de l'année 2019.

Annexe 2 : Schéma décisionnel pour validation des solutions étalons

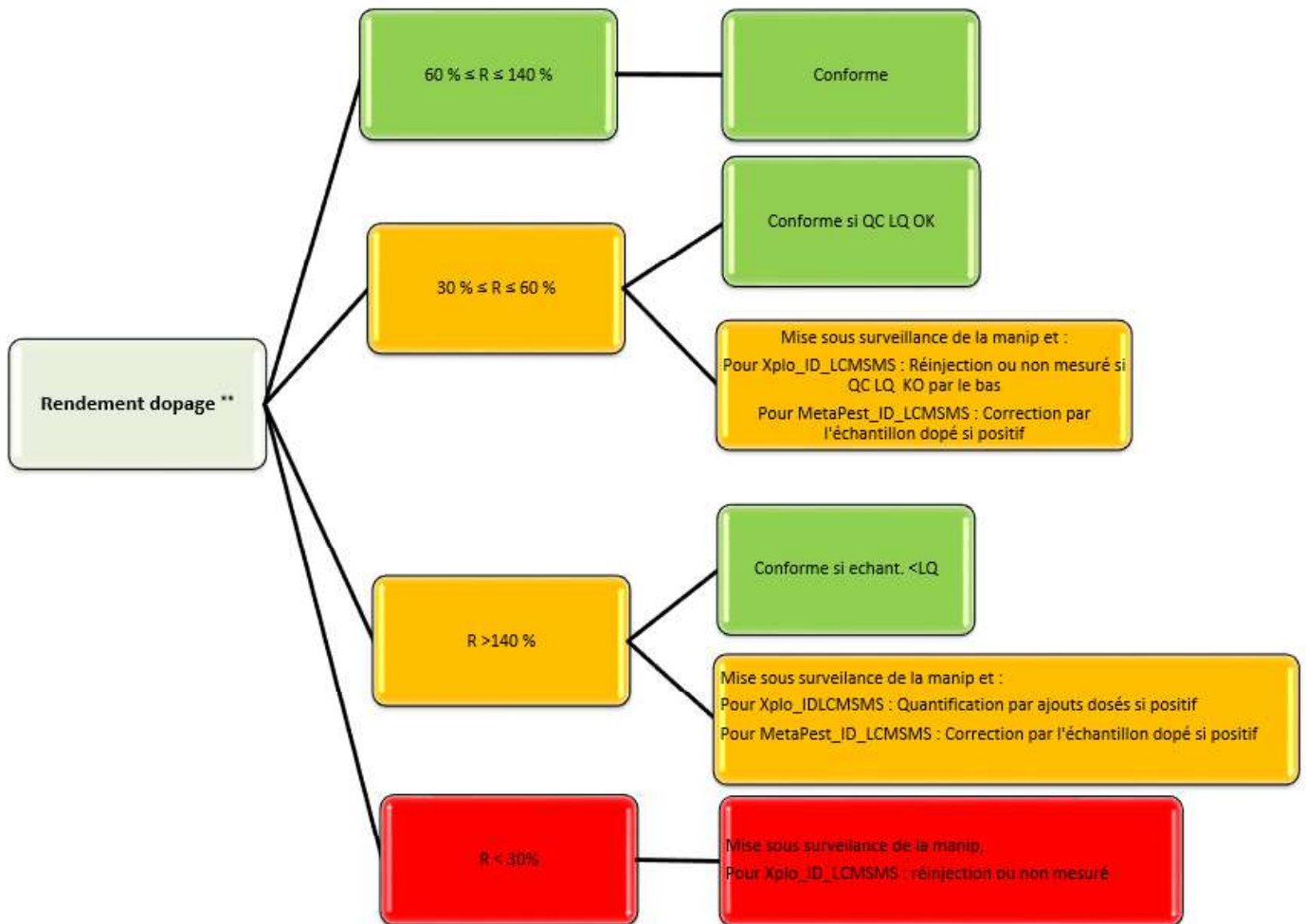


- * Tolérances fixées issues des dossiers de validation de méthodes (suivi par cartes de contrôle) ** Pour la LQ fin de série, tolérance fixée à +/- 60 %

Suite schéma décisionnel pour validation des échantillons



Suite schéma décisionnel pour validation des dopages



** Pour tous les protocoles, excepté **XPLO_ID_LCMSMS** (correction systématique par le rendement d'extraction des échantillons positifs), le dopage en matrice a pour but de vérifier la robustesse de la méthode au cours du temps. Un non-respect ponctuel des tolérances doit entraîner la mise sous surveillance de la méthode et en particulier de la préparation des échantillons, mais pas nécessairement une invalidation de la série si tous les autres contrôles sont corrects.

Annexe 3 : Pesticides et métabolites analysés et performances des méthodes mises en œuvre

	Composés (Substance active , métabolites, <i>isomères</i>)	N° CAS	Technique Analytique	LQ (µg/L)	Incertitude arrondie de la méthode (%)	
-	1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide (captan)	85-40-5	ID-LC-MS/MS	0,200	35	
©	2,4-D	94-75-7	ID-LC-MS/MS	0,010	25	
©	2,4-Dichlorophénol + 2,5-Dichlorophénol	120-83-2 + 583-78-8	SBSE-GC-MS/MS	0,010	25	
©	2,4-Dichloroanisole	553-82-2	SBSE-GC-MS/MS	0,005	25	
©	2-Chlorophénol	95-57-8	SBSE-GC-MS/MS	0,050	25	
©	2,3-Dichloroanisole	1984-59-4	SBSE-GC-MS/MS	0,005	25	
©	2,3-Dichlorophénol	576-24-9	SBSE-GC-MS/MS	0,005	25	
©	2,5-Dichloroanisole	1984-58-3	SBSE-GC-MS/MS	0,005	25	
©	2,6-Dichloroanisole	1984-65-2	SBSE-GC-MS/MS	0,005	25	
©	2,6-Dichlorophénol	87-65-0	SBSE-GC-MS/MS	0,005	25	
©	3,4-Dichloroanisole	36404-30-5	SBSE-GC-MS/MS	0,005	30	
©	3,4-Dichlorophénol	95-77-2	SBSE-GC-MS/MS	0,005	25	
©	3,5-Dichloroanisole	33719-74-3	SBSE-GC-MS/MS	0,005	30	
©	3,5-Dichlorophénol	591-35-5	SBSE-GC-MS/MS	0,005	40 LQ – 25	
©	3-Chlorophénol	108-43-0	SBSE-GC-MS/MS	0,005	40 LQ – 25	
©	4-Chlorophénol	106-48-9	SBSE-GC-MS/MS	0,005	25	
©	2,4-MCPA	94-74-6	ID-LC-MS/MS	0,010	25	
©	Acétamipride	135410-20-7	ID-LC-MS/MS	0,010	30	
©	Acétamipride métabolite IM-1-4	120739-62-0	ID-LC-MS/MS	0,010	25	
©	Acétamipride-N-desméthyl	190604-92-3	ID-LC-MS/MS	0,005	48 LQ – 25	
©	Acétochlore	34256-82-1	ID-LC-MS/MS	0,020	20	
©	Acétochlore OXA	194992-44-4	ID-LC-MS/MS	0,010	40 LQ – 25	
©	Alachlore	15972-60-8	ID-LC-MS/MS	0,020	25	
©	Alachlore ESA + Acétochlore ESA	140939-15-7 947601-84-5	+	ID-LC-MS/MS	0,010	20
©	Alachlore OXA	171262-17-2	ID-LC-MS/MS	0,010	30	
©	Atrazine	1912-24-9	ID-LC-MS/MS	0,005	30 LQ - 20	
©	Atrazine déisopropyl	1007-28-9	ID-LC-MS/MS	0,010	45 LQ – 20	
©	Atrazine déisopropyl-2-hydroxy	7313-54-4	ID-LC-MS/MS	0,020	30	
©	Atrazine déséthyl	6190-65-4	ID-LC-MS/MS	0,010	45 LQ – 25	
©	Atrazine déséthyl déisopropyl	3397-62-4	ID-LC-MS/MS	0,020	25	
©	Atrazine déséthyl-2-hydroxy	19988-24-0	ID-LC-MS/MS	0,010	35	
©	Atrazine-2-hydroxy	2163-68-0	ID-LC-MS/MS	0,010	20	
©	Bentazone	25057-89-0	ID-LC-MS/MS	0,005	20	
©	Bentazone-méthyl	61592-45-8	ID-LC-MS/MS	0,010	20	
©	Boscalid	188425-85-6	ID-LC-MS/MS	0,005	30 LQ – 20	

©	Boscalid métabolite M510F01	661463-87-2	ID-LC-MS/MS	0,020	30
©	Carbofuran	1563-66-2	ID-LC-MS/MS	0,005	30
©	Carbofuran-3-hydroxy	16655-82-6	ID-LC-MS/MS	0,010	45 LQ – 25
©	Carbofuran-3-keto	16709-30-1	ID-LC-MS/MS	0,010	20
©	Chloridazone	1698-60-8	ID-LC-MS/MS	0,005	40 LQ – 25
©	Chloridazone-desphényl	6339-19-1	ID-LC-MS/MS	0,200	25
©	Chloridazone-méthyl-desphényl	17254-80-7	ID-LC-MS/MS	0,010	30 LQ – 20
	Chlorothalonil				
©	Chlorothalonil métabolite R471811	-	ID-LC-MS/MS	0,020	30
©	Chlorothalonil métabolite R611965	142733-37-7	ID-LC-MS/MS	0,100	20
©	Chlorothalonil métabolite SYN507900	115044-73-0	ID-LC-MS/MS	0,005	30
©	Chlorothalonil SA (R417888)	-	ID-LC-MS/MS	0,020	20
©	Chlorothalonil SDS 3701 (R182281)	28343-61-5	ID-LC-MS/MS	0,005	20
©	Chlorotoluron	15545-48-9	ID-LC-MS/MS	0,005	25
©	Chlorotoluron-desmethyl	22175-22-0	ID-LC-MS/MS	0,005	30
©	Chlorpyrifos-éthyl	2921-88-2	ID-LC-MS/MS	0,050	60 LQ – 30
©	3,5,6-Trichloro-2-pyridinol	6515-38-4	ID-LC-MS/MS	0,020	25
©	Chlorpyrifos-oxon	5598-15-2	ID-LC-MS/MS	0,005	20
©	Chlorpyrifos-méthyl	5598-13-0	ID-LC-MS/MS	0,020	40 LQ – 20
©	Chlorthiamide	1918-13-4	ID-LC-MS/MS	0,050	30
©	2,6-dichlorobenzamide*	2008-58-4	ID-LC-MS/MS	0,020	30
©	Dichlobenil*		SBSE-GC-MS/MS	0,005	25
©	Diméthachlore	50563-36-5	ID-LC-MS/MS	0,005	30 LQ – 20
©	Diméthachlore ESA		ID-LC-MS/MS	0,005	30
©	Diméthachlore métabolite CGA 369873	-	ID-LC-MS/MS	0,010	25
©	Diméthachlore OXA		ID-LC-MS/MS	0,050	25
©	Diméthénamide	87674-68-8	ID-LC-MS/MS	0,010	25
©	Diméthénamide ESA	205939-58-8	ID-LC-MS/MS	0,005	30
©	Diméthénamide OXA	1231244-60-2	ID-LC-MS/MS	0,020	40 LQ – 20
©	Diméthoate	60-51-5	ID-LC-MS/MS	0,005	25
©	Endosulfan I		SBSE-GC-MS/MS	0,010	50 LQ – 30
©	Endosulfan II		SBSE-GC-MS/MS	0,010	50 LQ – 30
©	Endosulfan-ether	3369-52-6	SBSE-GC-MS/MS	0,005	40 LQ – 25
©	Endosulfan-lactone	3868-61-9	SBSE-GC-MS/MS	0,005	40 LQ – 25
©	Endosulfan sulfate		SBSE-GC-MS/MS	0,010	50 LQ – 25
©	Epoxyconazole	133855-98-8	ID-LC-MS/MS	0,005	40 LQ – 20
©	Fenthion	55-38-9	ID-LC-MS/MS	0,020	25
©	Fenthion-oxon	6552-12-1	ID-LC-MS/MS	0,005	35

©	Fenthion-oxon-sulfone	14086-35-2	ID-LC-MS/MS	0,005	50 LQ – 30
©	Fenthion-oxon-sulfoxide	6552-13-2	ID-LC-MS/MS	0,005	35
©	Fenthion-sulfone	3761-42-0	ID-LC-MS/MS	0,020	30
©	Fenthion-sulfoxide	3761-41-9	ID-LC-MS/MS	0,005	35
©	Fipronil	120068-37-3	ID-LC-MS/MS	0,005	40 LQ – 25
©	Fipronil carboxamide	205650-69-7	ID-LC-MS/MS	0,050	25
©	Fipronil-désulfinyl	120068-37-3	ID-LC-MS/MS	0,005	60 LQ – 20
©	Fipronil-sulfide	205650-69-7	ID-LC-MS/MS	0,005	30 LQ – 20
©	Fipronil-sulfone	205650-65-3	ID-LC-MS/MS	0,005	40 LQ – 30
©	Flufenacet	120067-83-6	ID-LC-MS/MS	0,005	35 LQ – 20
©	Flufenacet ESA	120068-36-2	ID-LC-MS/MS	0,005	25
©	Flufenacet OXA	142459-58-3	ID-LC-MS/MS	0,010	30
	Folpel / Phosmet				
-	Acide phtalamique	88-97-1	ID-LC-MS/MS	0,200	40
-	Acide phtalique	88-99-3	ID-LC-MS/MS	0,200	40
©	Benzamide	55-21-0	ID-LC-MS/MS	0,050	25
-	Phtalimide	85-41-6	ID-LC-MS/MS	0,200	40
©	Imidaclopride	138261-41-3	ID-LC-MS/MS	0,010	50 LQ – 25
©	Acide 6-Chloronicotinique	5326-23-8	ID-LC-MS/MS	0,020	30
©	Imidacloprid-desnitro	127202-53-3	ID-LC-MS/MS	0,005	30
©	Imidaclopride-oléfine	115086-54-9	ID-LC-MS/MS	0,100	40 LQ – 25
©	Imidaclopride-urée	120868-66-8	ID-LC-MS/MS	0,005	30
©	Isoproturon	34123-59-6	ID-LC-MS/MS	0,005	30 LQ – 20
©	Isoproturon-desméthyl	34123-57-4	ID-LC-MS/MS	0,005	45 LQ – 20
©	Isoproturon-didesméthyl	56046-17-4	ID-LC-MS/MS	0,005	30 LQ – 20
©	Lénacile	2168-08-1	ID-LC-MS/MS	0,005	30
©	Lénacile métabolite IN-KE121	-	ID-LC-MS/MS	0,010	40
©	Lénacile métabolite IN-KF313	1270965-07-5	ID-LC-MS/MS	0,005	30
-	Meptyldinocap	131-72-6	ID-LC-MS/MS	0,010	50
©	Metalaxyl	57837-19-1	ID-LC-MS/MS	0,005	30
©	Metalaxyl CGA 108906	104390-56-9	ID-LC-MS/MS	0,010	30 LQ – 20
©	Metalaxyl CGA 62826	87764-37-2	ID-LC-MS/MS	0,005	40 LQ – 30
©	Métazachlore	67129-08-2	ID-LC-MS/MS	0,005	40 LQ – 20
©	Métazachlore ESA	172960-62-2	ID-LC-MS/MS	0,020	30
©	Métazachlore OXA	172960-62-2	ID-LC-MS/MS	0,020	50 LQ – 25
©	Methabenzthiazuron	18691-97-9	ID-LC-MS/MS	0,005	40
©	Métolachlore	51218-45-2	ID-LC-MS/MS	0,005	20
©	Métolachlore ESA	947601-85-6	ID-LC-MS/MS	0,005	30

©	Métolachlore métabolite CGA 357704	1217465-10-5	ID-LC-MS/MS	0,020	20
©	Métolachlore métabolite CGA 368208	1173021-76-5	ID-LC-MS/MS	0,010	25
©	Métolachlore métabolite CGA 37735	97055-05-5	ID-LC-MS/MS	0,005	30 LQ - 20
©	Métolachlore métabolite CGA 50267	82508-03-0	ID-LC-MS/MS	0,005	30 LQ – 20
©	Métolachlore métabolite CGA 50720	152019-74-4	ID-LC-MS/MS	0,020	35 LQ – 25
©	Métolachlore NOA	1418095-19-8	ID-LC-MS/MS	0,050	20
©	Métolachlore OXA	152019-73-3	ID-LC-MS/MS	0,020	30
©	Metsulfuron-méthyl	74223-64-6	ID-LC-MS/MS	0,005	30
©	Metsulfuron-méthyl-triazine-amine	1668-54-8	ID-LC-MS/MS	0,050	25
©	Saccharine	81-07-2	ID-LC-MS/MS	0,020	25
©	N,N-Diéthyl-m-toluamide (DEET)	134-62-3	ID-LC-MS/MS	0,020	30
	Tolyfluanide				
©	N,N-Diméthyl-N'-p-tolylsulphamide (DMST)	66840-71-9	ID-LC-MS/MS	0,020	30 LQ – 20
©	N,N-Diméthylsulfamide (DMS)	3984-14-3	ID-LC-MS/MS	0,020	30
©	Ométhoate	1113-02-6	ID-LC-MS/MS	0,005	25
©	Péthoxamide	106700-29-2	ID-LC-MS/MS	0,005	30 LQ – 20
©	Péthoxamide-MET100	-	ID-LC-MS/MS	0,010	40
©	Péthoxamide-MET101	-	ID-LC-MS/MS	0,005	50 LQ – 25
©	Péthoxamide-MET42	-	ID-LC-MS/MS	0,010	30
©	Pinoxaden	243973-20-8	ID-LC-MS/MS	0,005	35
-	Pinoxaden métabolite M2 (NOA 407853)	314020-44-5	ID-LC-MS/MS	0,010	40
©	Pinoxaden métabolite M3 (NOA 447204)	-	ID-LC-MS/MS	0,050	30
©	Prosulfocarbe	52888-80-9	ID-LC-MS/MS	0,005	35
©	Sedaxane	874967-67-6	ID-LC-MS/MS	0,005	25
©	Sedaxane métabolite 01 (CSAA798670)	176969-34-9	ID-LC-MS/MS	0,010	40 LQ – 30
©	Sedaxane métabolite 02 (CSCD465008)	151734-02-0	ID-LC-MS/MS	0,010	25
©	Sulfoxaflor	946578-00-3	ID-LC-MS/MS	0,020	30
©	Sulfoxaflor métabolite X11519540	-	ID-LC-MS/MS	0,010	20
©	Sulfoxaflor métabolite X11579457	-	ID-LC-MS/MS	0,010	45 LQ – 30
©	Sulfoxaflor métabolite X11719474	-	ID-LC-MS/MS	0,010	25
©	Tebuconazole	107534-96-3	ID-LC-MS/MS	0,005	30 LQ – 20
©	Terbuméton	33693-04-8	ID-LC-MS/MS	0,005	20
©	Terbuméton déséthyl	30125-64-5	ID-LC-MS/MS	0,005	20
©	Terbuthylazine	5915-41-3	ID-LC-MS/MS	0,005	20
©	Terbuthylazine déséthyl	30125-63-4	ID-LC-MS/MS	0,005	20
©	Terbuthylazine déséthyl-hydroxy	66753-06-8	ID-LC-MS/MS	0,005	20
©	Terbuthylazine métabolite LM2	36576-45-1	ID-LC-MS/MS	0,050	25
©	Terbuthylazine métabolite LM3	-	ID-LC-MS/MS	0,050	25

©	Terbutylazine métabolite LM4	-	ID-LC-MS/MS	0,050	20
©	Terbutylazine métabolite LM5	-	ID-LC-MS/MS	0,020	25
©	Terbutylazine métabolite LM6	-	ID-LC-MS/MS	0,020	25
©	Terbutylazine-hydroxy	66753-07-9	ID-LC-MS/MS	0,005	30 LQ – 20
©	Terbutryne*	886-50-0	ID-LC-MS/MS	0,005	30 LQ – 20
©	Thiaclopride	111988-49-9	ID-LC-MS/MS	0,005	30
©	Thiamethoxame	153719-23-4	ID-LC-MS/MS	0,010	25
©	Clothianidine*	210880-92-5	ID-LC-MS/MS	0,010	45
©	Clothianidine-urée	634192-72-6	ID-LC-MS/MS	0,050	20

© molécule rendue sous couvert de l'accréditation Cofrac

* **Molécule à la fois SA et métabolite**

Substance active non analysée

Annexe 4 : Résumé des conditions d'analyse des pesticides et métabolites par ID-LC-MS/MS et SBSE-GC-MS/MS

ID-LC-MS/MS	Conditions opératoires
Colonne	XSelect HSS T3, 150 x 2,1 mm, 2,5 µm (Waters)
Température du four colonne	30°C
Température du passeur	10°C
Solvant de rinçage du passeur	Eau LCMSMS, puis mélange 25% eau LCMSMS, 25% MeOH LCMSMS, 25% AcN LCMSMS, 25% Isopropanol
Volume d'injection	100 µL
Solvants	Eau LCMSMS + 0,1% acide formique (voie A) et Acétonitrile LCMSMS + 0,1% acide formique (voie B)
Gradient	90% A pendant 0,5 min, puis à t = 8 min 100% B (0% A) jusque 10 min, à t = 10,5 min 90% A jusque 13 min
Débit	300 µL/min
Paramètres d'ionisation	<p><i>Ionisation</i> par electospray : alternance ESI+/ESI- sur une même acquisition</p> <p><i>Ion spray voltage</i> : +5500V/-4500V</p> <p><i>Température de la source</i>: 300°C</p> <p><i>Curtain gas flow</i> :35 unités arbitraires (au)</p> <p><i>Ion source gas 1</i> : 40 au</p> <p><i>Ion source gas 2</i> : 50 au</p>

SBSE-GC-MS/MS	Conditions opératoires
Extraction SBSE	Agitation dans 20 mL d'échantillon d'un barreau en PDMS (Polydiméthylsiloxane) de dimension 20mm x1mm (Gerstel®) à 600 rpm pendant 2h00 à température ambiante
Analyse GC-MS/MS	<p><i>Injecteur TDU/CIS</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> Mode TDU : Splitless (30°C pendant 0,1 min, 280°C par 60°C/min, palier de 8 min), Mode CIS : Solvent vent (=Splitless pour ce type d'injecteur) -35°C (refroidissement cryogénique) pendant 0,05 min, 300°C par 12°C/sec, palier de 2 min <p><i>Colonne</i> : VF-5ms 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm (Agilent®)</p> <p><i>Durée du run chromatographique</i> : 34 min</p> <p><i>Pression (Hélium) dans la colonne</i> : 71,3 kPa</p> <p><i>Gradient de température du four</i> : 65°C pendant 2 min, 150°C par 25°C/min, 200°C par 3°C/min, 280°C par 8°C/min palier 2 min</p> <p><i>Ionisation électronique</i>: EI, 70 eV</p> <p><i>Températures</i> : Source : 250°C, ligne de transfert : 280°C</p>

Paramètres de fragmentation MS/MS et temps de rétention de la méthode ID-LC-MS/MS

Tableau A : Paramètres MS/MS et temps de rétention pour les composés analysés en MRM +, injection 1

Q1	Q3	Tr	ID	DP (V)	EP (V)	CE (V)	CXP (V)
122	77	4.5	Benzamide-1	95	10	33	13
122	79	4.5	Benzamide-2	95	10	19	13
140.917	57	2.56	MMTA-1	66	10	25	10
140.917	85	2.56	MMTA-2	66	10	23	10
145.96	78.9	2.66	DEDIA-1	106	10	25	10
146	117	2.3	DPC-1	290	10	30	8
148	67	2.25	15N-DPC-1	81	10	49	10
148.12	81	2.66	DEDIA-2	106	10	25	10
148.994	105.8	2.66	13C-DEDIA-1	16	10	27	14
156.056	69	2.1	DIA-OH-1	61	10	35	32
156.056	86.1	2.1	DIA-OH-2	61	10	21	8
156.913	126	2.5	IM-1-4 -1	71	10	21	10
156.913	90.1	2.5	IM-1-4 -2	71	10	35	8
157.928	122.1	5.2	6 chloronicotinic acid-1	81	10	25	8
157.928	78	5.2	6 chloronicotinic acid-2	81	10	33	8
160.036	87.9	3.52	Me-DPC-1	61	10	39	10
160.036	130	3.52	Me-DPC-2	61	10	33	12
162.897	88	3.52	D3-MeDPC-1	96	10	41	8
170	128	2.32	DEA-OH-1	60	10	31	13
170	86	2.32	DEA-OH-2	60	10	23	13
174.006	103.9	4.7	DIA-1	106	10	31	12
174.006	68	4.7	DIA-2	106	10	37	8
178.98	137.1	6.2	Didesmethyl isoproturon-1	106	10	19	10
178.98	94.1	6.2	Didesmethyl isoproturon-2	106	10	31	8
179.023	100.9	4.7	D5-DIA-1	101	10	27	10
183.99	128.1	3.8	Terbutyl-desethyl-OH-1	81	10	21	10
183.99	86.1	3.8	Terbutyl-desethyl-OH-2	81	10	35	10
188.1	145.9	5.4	DEA-1	100	10	25	15
188.1	104	5.4	DEA-2	100	10	33	6.5
190.1	172.9	5.1	2-6 dichlorobenzamide-1	50	10	25	13
190.1	145	5.1	2-6 dichlorobenzamide-2	50	10	40	13
193	136	6.56	desmethyl isoproturon-1	40	10	22	13
193	94	6.56	desmethyl isoproturon-2	40	10	32	13
193.976	136.1	5.5	CGA 37735-1	61	10	21	12
193.976	148	5.5	CGA 37735-2	61	10	21	12
194.074	147.1	5.4	D6-DEA-1	66	10	27	10
197.899	107	7.1	TCP-1	56	10	43	8
197.899	134	7.1	TCP-2	56	10	31	10
198.083	156	4.6	Atrazine-2-hydroxy-1	71	10	25	12
198.083	114	4.6	Atrazine-2-hydroxy-2	71	10	31	20
198.085	142.1	5.16	Terbumeton Desethyl-1	36	10	23	10
198.085	86	5.16	Terbumeton Desethyl-2	36	10	33	10
201.983	146	6.36	Terbutylazine desethyl-1	46	10	23	16
201.983	103.9	6.36	Terbutylazine desethyl-2	46	10	37	12
202.1	132.1	6.3	Simazine-1	86	10	25	4
202.1	124.3	6.3	Simazine-2	86	10	25	4
202.1	104	6.3	Simazine-3	86	10	30	4
205.9	118.9	6.4	Chlorthiamid-1	76	10	55	6.5
205.9	154	6.4	Chlorthiamid-2	76	10	45	7
205.944	131.9	4.55	TZMU-1	61	10	23	16
205.944	174.9	4.55	TZMU-2	61	10	25	18
207.2	72.1	6.9	Isoproturon-1	86	4	29	4
207.2	165.2	6.9	Isoproturon-2	86	10,5	19	6.5
208	135	6.5	CGA 50267-1	61	10	22	13
208	120	6.5	CGA 50267-2	61	10	41	13
210.943	126	3.9	Imidacloprid desnitro-1	161	10	33	10
210.943	99	3.9	Imidacloprid desnitro-2	161	10	55	12
211.947	127.9	4.9	Imidacloprid urea-1	101	10	27	10
211.947	125.9	4.9	Imidacloprid urea-2	101	10	35	14
212.007	137.1	6.3	D10-Simazine-1	66	10	29	10
212.081	156.1	5.3	Terbutylazine hydroxy-1	51	10	21	12
212.081	69	5.3	Terbutylazine hydroxy-2	51	10	49	8
213.079	78.1	6.9	D6-Isoproturon-1	86	10	25	10

213.1	72	6.8	Chlorotoluron-1	74	6	33	4
213.1	46.2	6.8	Chlorotoluron-2	74	6	27	4
213.921	183	3.56	Omethoate-1	66	10	15	16
213.921	108.9	3.56	Omethoate-2	66	10	37	14
216.1	174	7	Atrazine-1	86	4.5	23	4
216.1	104.1	7	Atrazine-2	86	4.5	39	4
219.916	189	3.5	Omethoate d6-1	46	10	15	10
221.072	179.1	7	D5-Atrazine-1	121	10	25	16
221.962	104	5.4	Chloridazon-1	91	10	31	8
221.962	92	5.4	Chloridazon-2	91	10	33	10
222.1	123	6.7	Carbofuran-1	7	10	29	2
222.1	165.2	6.7	Carbofuran-2	56	9.5	17	6.5
222.941	126	5.5	Acetamidrid-1	51	10	29	14
222.941	98.9	5.5	Acetamidrid-2	51	10	53	10
226	170.2	6.44	Terbumeton-1	56	11.5	23	6.5
226	114	6.44	Terbumeton-2	56	10	35	6
229.958	198.9	5.5	Dimethoate-1	51	10	13	14
229.958	124.9	5.5	Dimethoate-2	51	10	29	16
230.1	174.1	7.7	Terbuthylazine-1	81	11.5	23	6.5
230.1	104.1	7.7	Terbuthylazine-2	86	7.5	41	4
235.906	205	5.5	D6-Dimethoate-1	61	10	15	22
237.916	181.1	5.3	Carbofuran-3-OH-1	41	10	15	10
237.916	163	5.3	Carbofuran-3-OH-2	41	10	21	16
241.999	186.1	8.4	Terbutryn-1	41	10	27	14
241.999	68	8.4	Terbutryn-2	41	10	61	8
242.054	158.1	6.95	Prometryne-1	111	10	31	10
242.054	200.1	6.95	Prometryne-2	111	10	25	12
242.054	67.9	6.95	Prometryne-3	111	10	59	10
242.054	115.9	6.95	Prometryne-4	111	10	37	12
249.97	169	5.3	Clothianidine-1	71	10	19	14
249.97	131.9	5.3	Clothianidine-2	71	10	23	12
252.3	91.1	9.5	Prosulfocarb-1	71	10	35	14
252.3	128.1	9.5	Prosulfocarb-2	71	10	17	14
252.937	131.9	5.3	D3-chlothianidin-1	116	10	23	10
253.968	205.1	4.8	Imida olefin-1	56	10	21	18
253.968	171	4.8	Imida olefin-2	56	10	27	18
254.897	213	7.8	Bentazone-methyl-1	61	10	17	14
254.897	149.1	7.8	Bentazone-methyl-2	61	10	29	14
255.924	175.1	5.4	Imidacloprid-1	66	10	29	14
255.924	209.1	5.4	Imidacloprid-2	66	10	23	14
256	224.2	7.4	Dimethachlor-1	64	10.5	19	6.5
256	148	7.4	Dimethachlor-2	64	10	33	6
260.004	213.1	5.4	D4-imidacloprid-1	61	10	23	14
262.904	231	7.1	Fenthion oxon-1	116	10	23	18
262.904	216	7.1	Fenthion oxon-2	116	10	33	14
269.996	238	8.45	Alachlor-1	20	10	15	12
269.996	162	8.45	Alachlor-2	20	10	28	12
270.118	223.9	8.5	Acetochlore-1	61	10	13	16
270.118	148.1	8.5	Acetochlore-2	61	10	27	10
274.021	134.3	4.8	Metazachlore OXA-1	71	10	27	8
274.021	162	4.8	Metazachlore OXA-2	71	10	11	10
275.925	244.1	7.9	Dimethenamide-1	16	10	19	16
275.925	168	7.9	Dimethenamide-2	16	10	35	20
278.1	210.1	7.3	Metazachlor-1	58	3.5	15	4
278.1	134.2	7.3	Metazachlor-2	58	3.5	27	4
278.931	246.9	8.8	Fenthion-1	71	10	17	18
278.931	169.1	8.8	Fenthion-2	71	10	23	12
279.006	264	5	Fenthion oxon sulfoxide-1	76	10	25	20
279.006	104	5	Fenthion oxon sulfoxide-2	76	10	37	10
284.076	252.1	8.5	S-metolachlor-1	101	10	21	18
284.076	176.2	8.5	S-metolachlor-2	101	10	35	14
290.089	258.2	8.5	D6-Metolachlor-1	171	10	21	20
291.974	211.1	4.9	Thiamethoxam-1	66	10	17	16
291.974	180.9	4.9	Thiamethoxam-2	66	10	31	22

294.951	280	6.5	Fenthion sulfoxide-1	111	10	25	20
294.953	109	6.5	Fenthion sulfoxide-2	96	10	41	14
294.969	214.1	4.9	D3-thiamethoxam-1	81	10	19	18
294.981	217.1	5.6	Fenthion oxon sulfone-1	101	10	27	14
294.981	78	5.6	Fenthion oxon sulfone-2	101	10	53	10
308.1	70.1	8.1	Tebuconazole-1	61	10	39	4
308.1	125	8.1	Tebuconazole-2	61	10	51	4
310.921	125	7.2	Fenthion sulfone-1	101	10	27	10
310.921	139	7.2	Fenthion sulfone-2	101	10	37	10
314.062	72.1	8.1	D6-Tebuconazole-1	101	10	53	10
327.946	130.9	9.1	D6-chlorpyrifos Me-1	76	10	31	10
335.877	279.8	8.2	CPO-1	61	10	25	20
335.877	199.9	8.2	CPO-2	61	10	43	14
342.964	307	8	Boscalid-1	111	10	29	20
342.964	140	8	Boscalid-2	111	10	29	12
347.036	311.1	8	D4-Boscalid-1	116	10	31	22
350.28	96.9	9.9	Chlorpyrifos-1	151	10	37	12
350.28	198	9.9	Chlorpyrifos-2	151	10	25	14
363.999	152	8.4	Flufenacet-1	91	10	27	14
363.999	194.1	8.4	Flufenacet-2	91	10	15	16
381.996	167	6.5	Metsulfuron-methyl-1	120	10	47	13
381.996	141	6.5	Metsulfuron-methyl-2	120	10	47	13

Standards internes

Les transitions de quali. de Terbutryne et Terbutylazine-desethyl étant impactées par la présence de Prometryne et Simazine respectivement, qui ont les mêmes temps de rétention et les mêmes transitions de confirmation (quali). Les transitions spécifiques de Prometryne et Simazine ont été ajoutées à la méthode d'analyse afin de confirmer la présence de l'interférence si nécessaire. Ces molécules ne seront pas dosées mais leur éventuelle présence permettra d'expliquer les problèmes de ratio rencontrés sur échantillons (lors d'EIL BIPEA notamment). A noter que les quantifications ne sont pas impactées.

Tableau B : Paramètres MS/MS et temps de rétention pour les composés analysés en MRM -, injection 1

Q1	Q3	Tr	ID	DP (V)	EP (V)	CE (V)	CXP (V)
181.943	41.9	4	Saccharin-1	-150	-10	-58	-19
181.943	105.9	4	Saccharin-2	-150	-10	-26	-13
187.935	42	4	Saccharin 13C6- 1	-130	-10	-54	-15
199	141	7	MCPA-1	-65	-10	-20	-12
201	143	7	MCPA-2	-65	-10	-20	-12
205.973	134.1	5.4	CGA 50720-1	-60	-10	-14	-11
215.954	144	7.4	D3-Mecoprop-1	-60	-10	-18	-11
221.901	163.8	6.9	D3-2,4 D -1	-25	-10	-20	-17
224	152	5.2	Flufenacet OXA -1	-20	-10	-15	-10
152	136	5.2	Flufenacet OXA -2	-90	-8	-17	-10
239	132	6.8	Bentazon-1	-100	-10	-38	-4
239	175	6.8	Bentazon-2	-100	-10	-28	-6
244.999	131.9	6.8	D6-Bentazone-1	-40	-10	-36	-15
249.954	178	5.5	Dimethachlor OXA-1	-50	-10	-26	-19
249.954	146	5.5	Dimethachlor OXA-2	-50	-10	-22	-15
256.019	79.8	4.8	CGA 368208-1	-145	-10	-58	-11
256.019	120.8	4.8	CGA 368208-2	-145	-10	-28	-11
263.981	159.9	5.8	Alachlor OXA-1	-15	-10	-16	-15
263.981	158.1	5.8	Alachlor OXA-2	-15	-10	-36	-13
264	146.2	5.7	Acetochlor OXA-1	-30	-10	-14	-15
264	144.3	5.7	Acetochlor OXA-2	-30	-10	-34	-15
266.88	160	5.8	D3-alachlor OA-1	-45	-10	-16	-13
268.952	146	5.7	D5-acetochlor OA-1	-50	-10	-16	-11
269.893	198	5.9	Dimethenamide OXA-1	-50	-10	-16	-7
269.893	166	5.9	Dimethenamide OXA-2	-50	-10	-24	-11
274.052	121	5	Flufenacet ESA-1	-25	-10	-28	-11
274.052	79.9	5	Flufenacet ESA-2	-25	-10	-54	-29
277.968	206	5.6	CGA 357704-1	-45	-10	-18	-15
277.968	162	5.6	CGA 357704-2	-45	-10	-26	-15
278.05	206.1	6.7	Metolachlore OXA-1	-65	-10	-14	-13
278.05	174.1	6.7	Metolachlore OXA-2	-65	-10	-22	-15
299.951	80	4.9	Dimethachlor ESA-1	-25	-10	-66	-13
299.951	120.9	4.9	Dimethachlor ESA-2	-25	-10	-30	-15
313.953	80	5.5	Alachlor-acetochlor ESA-1	-135	-10	-52	-15
313.953	120.9	5.5	Alachlor-acetochlor ESA-2	-135	-10	-30	-13
313.953	160.1	5.6	Alachlor ESA-1	-135	-10	-32	-11
313.953	176	5.6	Alachlor ESA-2	-135	-10	-32	-11
313.953	143.8	5.6	Acetochlor ESA-1	-160	-10	-46	-19
313.953	162	5.6	Acetochlor ESA-2	-160	-10	-34	-13
316.891	79.8	5.5	D3-alachlor ESA-1	-55	-10	-66	-11
318.987	79.9	5.5	D5-acetochlor ESA-1	-135	-10	-66	-11
319.916	80	5.1	Dimethenamide ESA-1	-50	-10	-66	-9
319.916	120.7	5.1	Dimethenamide ESA-2	-50	-10	-30	-17
322.046	77	4.9	Metazachlor ESA-1	-65	-10	-52	-11
322.046	79.6	4.9	Metazachlor ESA-2	-65	-10	-76	-19
327.939	205.9	5.1	S-metolachlore NOA-1	-30	-10	-22	-17
327.939	256	5.1	S-metolachlore NOA-2	-30	-10	-28	-21
328.054	79.8	5.3	Metolachlore ESA-1	-135	-10	-72	-11
328.054	121	5.3	Metolachlore ESA-2	-135	-10	-30	-13
356.088	79.8	7.6	Butachlor ESA-1	-170	-10	-78	-11
386.894	350.9	8.6	Fip desulfinyl-1	-110	-10	-20	-23
386.894	281.9	8.6	Fip desulfinyl-2	-110	-10	-44	-19
418.845	261.9	8.9	Fipronil side-1	-120	-10	-40	-17
418.845	382.8	8.9	Fipronil side-2	-120	-10	-18	-27
434.871	329.9	8.5	Fipronil-1	-110	-10	-22	-21
434.871	249.9	8.5	Fipronil-2	-110	-10	-38	-17
440.974	336	8.5	Fipronil 13C 15N 441 - 1	-30	-10	-24	-17
450.84	414.9	8.8	Fipronil sone-1	-65	-10	-24	-21
450.84	281.9	8.8	Fipronil sone-2	-65	-10	-38	-19

Standards internes

Tableau C : Paramètres MS/MS et temps de rétention pour les composés analysés en MRM +, injection 2

Q1	Q3	Tr	ID	DP (V)	EP (V)	CE (V)	CXP (V)
124.964	107.9	2.4	DMS-1	81	10	15	10
124.964	44.2	2.4	DMS-2	81	10	41	8
131	114	2.4	D6-DMS-1	90	10	17	8
146	117	2.3	DPC-1	290	10	30	8
147.901	102	5.14	Phtalimide-1	90	10	33	14
147.901	76	5.14	Phtalimide-2	90	10	60	8
148	67	2.25	15N-DPC-1	81	10	49	10
148.994	105.8	2.6	13C-DEDIA-1	16	10	27	14
151.854	78.9	4.7	THPI-1	120	10	47	13
151.854	81	4.7	THPI-2	120	10	47	13
151.966	106.1	5.14	D4-phtalimide-1	91	10	35	12
156.913	126	2.5	IM-1-4-1	71	10	21	10
156.913	90.1	2.5	IM-1-4-2	71	10	35	8
162.897	88	3.5	D3-MeDPC-1	96	10	41	8
166	149	3.5	Phtalamic acid-1	65	10	15	15
166	65	3.5	Phtalamic acid-2	65	10	42	12
166	93	3.5	Phtalamic acid-3	65	10	35	12
167	64.9	4.5	Phtalic acid-1	86	10	39	10
167	149	4.5	Phtalic acid-2	86	10	13	14
179.023	100.9	4.7	D5-DIA-1	101	10	27	10
185.049	129	4	LM5-1	86	10	17	16
185.049	86	4	LM5-2	86	10	33	12
191.997	119	6.9	DEET-1	41	10	25	8
191.997	91.1	6.9	DEET-2	41	10	39	8
198.083	156	4.3	Atrazine-2-hydroxy-1	71	10	25	12
198.083	114	4.3	Atrazine-2-hydroxy-2	71	10	31	20
198.976	106	6.3	Chlorotoluron-desmethyl-1	66	10	55	12
198.976	107	6.3	Chlorotoluron-desmethyl-2	66	10	33	12
198.982	125.9	6.9	D7-DEET-1	81	10	25	12
199.027	143	4.4	LM6-1	111	10	19	12
199.027	57	4.4	LM6-2	111	10	29	14
199.047	129	2.1	LM3-1	91	10	27	10
199.047	138.2	2.1	LM3-2	91	10	27	10
209.083	126	5.1	Acetamidiprid-N-desmethyl-1	76	10	27	22
210.943	126	3.9	Imidaclopid desnitro-1	161	10	33	10
210.943	99	3.9	Imidaclopid desnitro-2	161	10	55	12
211	128	5.1	Acetamidiprid-N-desmethyl-2	76	10	13	22
212.007	137.1	6.27	D10-Simazine-1	66	10	29	10
213.079	78.1	6.89	D6-Isoproturon-1	86	10	25	10
214.058	126	2	LM2-1	91	10	31	10
214.058	168	2	LM2-2	91	10	23	14
215.021	106	6.87	DMST-1	116	10	21	8
215.021	77	6.87	DMST-2	116	10	59	10
219.916	189	3.48	D6-Omethoate-1	46	10	15	10
221.072	179.1	6.93	D5-Atrazine-1	121	10	25	16
221.969	150	6.63	Methabenzthiazuron-1	71	10	45	10
221.969	165.1	6.63	Methabenzthiazuron-2	71	10	25	8
221.969	95.9	6.63	Methabenzthiazuron-3	71	10	69	12
222.1	165.2	6.67	Carbofuran-1	56	9.5	17	6.5
222.1	123	6.67	Carbofuran-2	7	10	29	2
235	153	6.36	Lenacile-1	74	10	21	4
235	136	6.36	Lenacile-2	74	10	43	4
236.028	179	5.9	Carbofuran-3-keto-1	31	10	17	14
236.028	161.1	5.9	Carbofuran-3-keto-2	31	10	23	14
242.055	196.1	3.6	LM4-1	96	10	25	14
242.055	126.1	3.6	LM4-2	96	10	33	10
248.998	124.1	5.38	IN-KF313-1	56	10	39	10
248.998	167	5.38	IN-KF313-2	56	10	19	10

252.937	131.9	5.23	D3-chlothianidin-1	116	10	23	10
252.981	125.9	5.8	Thiacloprid-1	121	10	29	18
252.981	90	5.8	Thiacloprid-2	121	10	55	16
253.001	174	4.9	X11579457-1	41	10	11	18
253.001	154.1	4.9	X11579457-2	41	10	35	10
254.011	175.1	6	X11519540-1	66	10	25	14
254.011	174	6	X11519540-2	66	10	39	12
260.004	213.1	5.37	D4-imidacloprid-1	61	10	23	14
265.989	219.9	6.01	Metalaxyl CGA 62826-1	71	10	17	16
265.989	192.1	6.01	Metalaxyl CGA 62826-2	71	10	23	14
269.996	238	8.4	Alachlor-1	20	10	15	12
269.996	162	8.4	Alachlor-2	20	10	28	12
278.001	174	5.9	Sulfoxaflor-1	96	10	15	20
278.001	154	5.9	Sulfoxaflor-2	96	10	39	10
280.025	220.1	6.94	Metalaxyl-1	66	10	19	20
280.025	192.2	6.94	Metalaxyl-2	66	10	25	14
286.043	198.5	6.92	D6-metalaxyl-1	66	10	41	16
290.089	258.2	8.45	D6-Metolachlor-1	171	10	21	20
295.973	174	5.1	X11719474-1	81	10	17	14
295.973	61.8	5.1	X11719474-2	81	10	45	8
296.021	131	8.34	Pethoxamide-1	46	10	27	12
296.021	91	8.34	Pethoxamide-2	46	10	53	8
310.033	116	6.97	Pethoxamid MET101-1	71	10	29	8
310.033	162	6.97	Pethoxamid MET101-2	71	10	17	12
314.062	72.1	8.02	D6-Tebuconazole-1	101	10	53	10
314.866	155	6.77	Pinoxaden M3-2	156	10	65	12
317.006	131.1	6.87	Pinoxaden M2-1	111	10	61	10
317.006	117	6.87	Pinoxaden M2-2	111	10	71	8
323.872	291.8	9	Chlorpyrifos-Me-1	31	10	23	22
323.872	125.1	9	Chlorpyrifos-Me-2	31	10	31	8
327.946	130.9	9.12	D6-chlorpyrifos Me-1	76	10	31	10
329.969	121.1	7.83	Epoxyconazole-1	61	10	27	6
329.969	101	7.83	Epoxyconazole-2	61	10	65	12
333.051	314.9	6.77	Pinoxaden M3-1	76	10	17	12
335.877	279.8	8.1	CPO-1	61	10	25	20
335.877	199.9	8.1	CPO-2	61	10	43	14
401.155	317.1	8.32	Pinoxaden-1	66	10	29	22
401.155	57	8.32	Pinoxaden-2	66	10	55	8
455.906	386.9	7.1	Fipronil Carboxamide-1	120	10	47	13
455.906	256	7.1	Fipronil Carboxamide-2	120	10	47	13

Standards internes

Tableau D : Paramètres MS/MS et temps de rétention pour les composés analysés en MRM –, injection 2

Q1	Q3	Tr	ID	DP (V)	EP (V)	CE (V)	CXP (V)
160.921	141	3.86	Sedaxane M2-1	-30	-10	-14	-9
160.921	66	3.86	Sedaxane M2-2	-30	-10	-28	-9
174.913	90.9	4.66	Sedaxane M1-1	-45	-10	-26	-11
187.935	42	3.76	Saccharin 13C6 - 1	-130	-10	-54	-15
215.954	144	7.35	D3-Mecoprop-1	-60	-10	-18	-11
218.9	161	6.9	24-D-2	-65	-10	-20	-14
220.9	163	6.9	24-D-1	-65	-10	-20	-14
221.901	163.8	6.76	D3-2,4 D -1	-25	-10	-20	-17
242	80	4.43	Dimethachlore CGA 369873-1	-140	-10	-54	-9
242	121	4.43	Dimethachlore CGA 369873-2	-140	-10	-26	-9
244.833	181.7	6.4	SDS3701-1	-110	-10	-40	-19
244.833	174.9	6.4	SDS3701-2	-110	-10	-36	-15
244.999	131.9	6.8	D6-Bentazone-1	-40	-10	-36	-15
246.982	151	4.88	IN-KE121-1	-180	-10	-30	-11
246.982	107	4.88	IN-KE121-2	-180	-10	-42	-11
262.818	219.8	4.7	SYN507900-2	-180	-10	-28	-15
264.898	221.8	4.7	SYN507900-1	-45	-10	-28	-17
265.844	222	4.5	R611965-1	-75	-10	-12	-17
265.844	42	4.5	R611965-2	-75	-10	-32	-5
268.952	146	5.7	D5-acetochlor OA-1	-50	-10	-16	-11
293.987	88.9	5.15	Metalaxyl CGA 108906-1	-30	-10	-30	-11
293.987	203.9	5.15	Metalaxyl CGA 108906-2	-30	-10	-16	-15
295	193	10.2	Meptyldinocap-1	-185	-10	-38	-13
295	209	10.2	Meptyldinocap-2	-185	-10	-42	-13
295	134	10.2	Meptyldinocap-3	-185	-10	-42	-13
318.987	79.9	5.5	D5-acetochlor ESA-1	-135	-10	-66	-11
326.015	120.8	4.88	Pethoxamid MET100-1	-60	-10	-28	-11
326.015	203.9	4.88	Pethoxamid MET100-2	-60	-10	-22	-17
326.898	219.8	4.6	Chlorothalonil SA-1	-35	-10	-34	-15
326.898	283.8	4.6	Chlorothalonil SA-2	-35	-10	-26	-21
330.11	131.1	7.98	Sedaxan-1	-155	-10	-28	-7
330.11	90.9	7.98	Sedaxan-2	-155	-10	-48	-11
340.098	79.9	5.61	Pethoxamid MET42-1	-155	-10	-68	-9
340.098	120.9	5.61	Pethoxamid MET42-2	-155	-10	-32	-9
344.83	301.7	2.1	R471811-1	-65	-10	-30	-19
344.83	158.7	2.1	R471811-3	-65	-10	-50	-17
346.812	303.7	2.1	R471811-2	-150	-10	-30	-19
358.993	246	6.6	Boscalid M510F01-1	-160	-10	-26	-17
358.993	243.9	6.6	Boscalid M510F01-2	-160	-10	-28	-19

« Transition-1 » pour transition de quantification; DP : declustering potential ; CE : collision energy ; CXP : collision cell exit potential

Paramètres de fragmentation MS/MS et temps de rétention de la méthode SBSE-GC-MS/MS

Composé	Acronyme	Tr	Transition de quantification (Q)	CE (eV)	Transition de confirmation (q1)	CE (eV)	Transition de confirmation (q2)	CE (eV)
2-Chlorophénol	2-CP	6.74	128 -> 65	20	128 -> 100	10	130 -> 102	10
3-Chlorophénol	3-CP	6.97	128 -> 65	20	128 -> 100	10		
4-Chlorophénol	4-CP	7.05	128 -> 65	20	128 -> 100	10		
4-Chlorophénol -13C	4-CP-13C	7.05	134 -> 70	10				
2,3-Dichlorophénol	2,3-DCP	8.67	162 -> 63	25	162 -> 126	10		
2,4-Dichlorophénol	2,4-DCP	8.28	162 -> 63	25	162 -> 99	10	164 -> 63	25
2,4-Dichlorophénol -D3	2,4-DCP-D3	8.26	165 -> 66	25				
2,5-Dichlorophénol	2,5-DCP	8.28	162 -> 63	25	162 -> 99	10	164 -> 63	25
2,6-Dichlorophénol	2,6-DCP	8.02	162 -> 63	25	162 -> 126	10	164 -> 63	25
3,4-Dichlorophénol	3,4-DCP	9.05	162 -> 99	10	162 -> 63	25		
3,5-Dichlorophénol	3,5-DCP	8.43	162 -> 99	10	162 -> 63	25		
2,3-Dichloroanisole	2,3-DCA	8.03	176 -> 133	20	176 -> 146	20		
2,4-Dichloroanisole	2,4-DCA	7.64	176 -> 161	10	176 -> 133	20		
2,5-Dichloroanisole	2,5-DCA	7.55	176 -> 133	20	176 -> 161	10		
2,6-Dichloroanisole	2,6-DCA	6.82	176 -> 133	20	176 -> 161	10		
3,4-Dichloroanisole	3,4-DCA	7.71	176 -> 133	20	176 -> 146	20	178 -> 163	10
3,5-Dichloroanisole	3,5-DCA	7.26	176 -> 146	20	176 -> 111	20	178 -> 148	15
Dichlobénil	-	8.33	171 -> 100	30	171 -> 136	15	173 -> 100	25
Endosulfan alpha	Endo I	25.46	195 -> 159	5	239 -> 204	15		
Endosulfan alpha-D4	Endo I-D4	25.38	199 -> 129	15				
Endosulfan beta	Endo II	27.55	195 -> 159	5	239 -> 204	15		
Endosulfan-ether	Endo ether	18.70	241 -> 206	15	272 -> 237	15		
Endosulfan-lactone	Endo lactone	28.74	321 -> 263	15	277 -> 242	15		
Endosulfan-sulfate	Endo sulfate	23.94	272 -> 237	10	387 -> 289	5		
Hexachlorbenzene-13C	-	15.01	290 -> 255	20	290 -> 220	20		
Chloridazon-méthyl-desphényl-D3	MeDPC-D3	15.19	162 -> 132	5				

Légende :

Standards internes

Annexe 5 : Tableau relatif aux métabolites pertinents pour les EDCH (date de mise à jour : 20 octobre 2022)

Nom de la molécule	Numéro CAS	Statut pertinence	Année avis Anses	Référence
acétochlore ESA (métabolite de l'acétochlore)	187022-11-3	Non pertinent	2019	Avis 2015-SA-0252 du 30 janvier 2019
acétochlore OXA (métabolite de l'acétochlore)	194992-44-4	Non pertinent	2019	Avis 2015-SA-0252 du 30 janvier 2019
alachlore ESA (métabolite de l'alachlore)	142363-53-9	Non pertinent	2019	Avis 2015-SA-0252 du 30 janvier 2019
alachlore OXA (métabolite de l'alachlore)	171262-17-2	Pertinent	2019	Avis 2015-SA-0252 du 30 janvier 2019
CGA 354742 (métabolite du diméthachlore)	1231710-75-0	Non pertinent	2020	Avis 2018-SA-0134-b du 4 février 2020
CGA 369873 (métabolite du diméthachlore)	/	Non pertinent	2019	Avis 2019-SA-0228 du 15 mars 2019
chlorothalonil R471811 (métabolite du chlorothalonil)	/	Pertinent	2022	Avis 2021-SA-0020-b du 26 janvier 2022
déséthyl-terbuméton (métabolite du terbuméton)	30125-64-5	Pertinent	2020	Avis 2018-SA-0134-b du 4 février 2020
desphényl-chloridazone (métabolite de la chloridazone)	6339-19-1	Pertinent	2020	Avis 2018-SA-0134-d du 23 avril 2020
diméthénamide ESA (métabolite du diméthénamide-P)	205939-58-8	Non pertinent	2022	Avis 2021-SA-0020-b du 26 janvier 2022
diméthénamide OXA (métabolite du diméthénamide-P)	380412-59-9	Non pertinent	2022	Avis 2021-SA-0020-b du 26 janvier 2022
flufenacet ESA (métabolite du flufenacet)	201668-32-8	Pertinent	2020	Avis 2018-SA-0134-b du 4 février 2020
métazachlore ESA (métabolite du métazachlore)	172960-62-2	Non pertinent	2019	Avis 2015-SA-0252 du 30 janvier 2019
métazachlore OXA (métabolite du métazachlore)	1231244-60-2	Non pertinent	2019	Avis 2015-SA-0252 du 30 janvier 2019
méthyl-desphényl-chloridazone (métabolite de la chloridazone)	17254-80-7	Pertinent	2020	Avis 2018-SA-0134-d du 23 avril 2020
métolachlore ESA (métabolite du métolachlore)	171118-09-5	Non pertinent	2022	Avis 2021-SA-0205 du 30 septembre 2022
métolachlore OXA (métabolite du métolachlore)	152019-73-3	Non pertinent	2021	Avis 2019-SA-0129 du 14 janvier 2021
métolachlore NOA 413173 (métabolite du métolachlore)	1418095-19-8	Non pertinent	2022	Avis 2021-SA-0070 du 30 septembre 2022
N,N-diméthylsulfamide (métabolite du tolylfluamide)	3984-14-3	Pertinent	2018	Avis 2017-SA-0063 du 31 juillet 2018
2,6-dichlorobenzamide (métabolite du chlorthiamide, du dichlobénil et du fluopicolide)	2008-58-4	Pertinent	2022	Avis 2021-SA-0020-b du 26 janvier 2022

Annexe 6 : Bilan des résultats en eaux traitées pour les pesticides et métabolites, en lien avec les valeurs sanitaires maximales et le contrôle sanitaire en place

Tableau A : Composés ayant été quantifiés au moins une fois en eau traitée ; nombre de quantifications, concentrations maximales mesurées et valeurs sanitaires maximales

Composés (Substances actives, métabolites, isomères)	Nombre de quantifications	Cmax mesurée (µg/L)	Vmax (µg/L)	Jamais recherchés par le CS
Chlorothalonil métabolite R471811	171	2,000	Absence	x
Métolachlore ESA	159	3,100	-	
Diméthachlore métabolite CGA 369873	75	0,460	-	
Chlorothalonil SA (R417888)	64	0,310	-	x
Atrazine déséthyl	63	0,150	60	
Métazachlore ESA	48	1,500	-	
Atrazine	46	0,060	60	
Alachlore ESA + Acétochlore ESA	37	1,800	-	
Atrazine déséthyl déisopropyl	34	0,210	60	
Métolachlore OXA	34	0,320	-	
Chloridazone-méthyl-desphényl	31	1,800	Absence	
Diméthachlore ESA	29	0,710	-	
Métazachlore OXA	26	0,860	-	
Métolachlore NOA	21	0,500	-	
Terbutylazine-hydroxy	20	0,037	-	
Atrazine-2-hydroxy	18	0,045	120	
Flufenacet ESA	18	0,800	Absence	
Métolachlore	18	0,210	10	
Métolachlore métabolite CGA 368208	16	0,067	-	x
Saccharine	16	0,260	-	x
Diméthénamide ESA	15	0,130	-	
Terbutylazine métabolite LM6	15	0,260	-	x
Bentazone	14	0,210	300	
Sedaxane métabolite 02 (CSCD465008)	12	0,044	-	x
Terbuméton déséthyl	12	0,230	Absence	
Atrazine déisopropyl	11	0,087	60	
Métazachlore	11	0,290	240	
Terbutylazine déséthyl-hydroxy	11	0,020	12	
Chloridazone-desphényl	10	9,800	Absence	
Terbutylazine déséthyl	10	0,130	12	
Chlorothalonil métabolite SYN507900	9	0,054	-	x
Chlorothalonil SDS 3701 (R182281)	9	0,200	-	x
Acide phtalamique	9	1,100	-	x

Terbutylazine	9	0,110	4,9	
2,4-Dichlorophénol + 2,5-Dichlorophénol	8	0,035	6	
3-Chlorophénol	8	0,016	-	
4-Chlorophénol	7	0,017	-	
Terbutylazine métabolite LM5	7	0,053	-	x
Chlorotoluron	6	0,037	30	
2,6-dichlorobenzamide*	6	0,081	110	
Flufenacet	6	1,200	15	
3,5-Dichlorophénol	4	0,008	-	
Boscalid	4	0,310	120	
Diméthachlore	4	0,031	300	
Flufenacet OXA	4	0,400	-	
Acide phtalique	4	1,100	-	x
Métolachlore métabolite CGA 357704	4	0,044	-	x
Epoxyconazole	3	0,150	24	
Phtalimide	3	1,900	-	
N,N-Dimethylsulfamide (DMS)	3	0,042	Absence	
2,3-Dichloroanisole	2	0,006	-	x
Atrazine déséthyl-2-hydroxy	2	0,060	-	
Chloridazone	2	0,012	300	
Lénacile	2	0,008	26	
Metalaxyl CGA 62826	2	0,018	-	x
Péthoxamide-MET100	2	0,027	-	x
Péthoxamide-MET42	2	0,036	-	x
Tebuconazole	2	0,050	90	
Terbuméton	2	0,014	225	
2,4-D	1	0,014	30	
Acétochlore OXA	1	0,020	-	
Alachlore	1	0,087	2	
Alachlore OXA	1	0,062	50	
Atrazine déisopropyl-2-hydroxy	1	0,036	60	
Bentazone-methyl	1	0,053	-	x
Diméthachlore OXA	1	0,430	-	
Diméthénamide OXA	1	0,044	-	
Endosulfan-lactone	1	0,009	-	x
Fipronil-sulfide	1	0,009	-	
Isoproturon	1	0,018	9	
Metalaxyl	1	0,007	240	

Péthoxamide	1	0,012	-	
Pinoxaden métabolite M2 (NOA 407853)	1	0,052	-	x
Prosulfocarbe	1	0,020	11	
Sedaxane métabolite 01 (CSAA798670)	1	0,011	-	x
Terbutylazine métabolite LM2	1	0,190	-	x
Terbutylazine métabolite LM3	1	0,053	-	x

* Molécule à la fois SA et métabolite

Substance active non analysée

- : Vmax non évaluée

« Absence » : impossibilité pour l'Anses d'établir une VMAX du fait de l'absence de données suffisantes pour définir une limite de sécurité sanitaire spécifique à la substance. Cela ne signifie pas nécessairement que la substance présente une toxicité élevée. Si des données complémentaires sont élaborées ou mise à disposition, l'Anses peut être amenée à réaliser une nouvelle expertise.

Tableau B : Liste des composés n'ayant jamais été quantifiés en eau traitée

1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide	Chlorotoluron-desmethyl	Fipronil carboxamide	Metsulfuron-méthyl-triazine-amine
2,4-Dichloroanisole	Chlorpyrifos-éthyl	Fipronil-désulfinyl	N,N-Diéthyl-m-toluamide (DEET)
2-Chlorophénol	3,5,6-Trichloro-2-pyridinol	Fipronil-sulfone	N,N-Diméthyl-N'-p-tolylsulphamide (DMST)
<i>2,3-Dichlorophénol</i>	Chlorpyrifos-oxon	Benzamide	Ométhoate
<i>2,5-Dichloroanisole</i>	Chlorpyrifos-méthyl	Imidaclopride	Péthoxamide-MET101
<i>2,6-Dichloroanisole</i>	Chlorthiamide	Acide 6-Chloronicotinique	Pinoxaden
<i>2,6-Dichlorophénol</i>	Dichlobenil*	Imidacloprid-desnitro	Pinoxaden M3 (NOA447204)
<i>3,4-Dichloroanisole</i>	Diméthénamide	Imidaclopride-oléfine	Sedaxane
<i>3,4-Dichlorophénol</i>	Diméthoate	Imidaclopride-urée	Sulfoxaflor
<i>3,5-Dichloroanisole</i>	Endosulfan I	Isoproturon-desméthyl	Sulfoxaflor X11519540
2,4-MCPA	Endosulfan II	Isoproturon-didesméthyl	Sulfoxaflor X11579457
Acétamipride	Endosulfan-ether	Lénacile IN-KE121	Sulfoxaflor X11719474
Acétamipride IM-1-4	Endosulfan sulfate	Lénacile IN-KF313	Terbutylazine LM4
Acétamipride-N-desméthyl	Fenthion	Meptyldinocap	Terbutryne*
Acétochlore	Fenthion-oxon	Metalaxyl CGA 108906	Thiaclopride
Boscalid M510F01	Fenthion-oxon-sulfone	Methabenzthiazuron	Thiamethoxame
Carbofuran	Fenthion-oxon-sulfoxide	Métolachlore CGA 37735	Clothianidine*
Carbofuran-3-hydroxy	Fenthion-sulfone	Métolachlore CGA 50267	Clothianidine-urée
Carbofuran-3-keto	Fenthion-sulfoxide	Métolachlore CGA 50720	
Chlorothalonil R611965	Fipronil	Metsulfuron-méthyl	

Substance active, métabolites, isomères

Annexe 7 : Résidus d'explosifs analysés et performances des méthodes mises en œuvre

Composés (Substance mère et métabolites)	N° CAS	Origine	Technique Analytique	LQ	Incertitude arrondie de la méthode (%)
1,3,5,7-Tétranitro-octahydro-1,3,5,7-tétrazocine (HMX / Octogène) ©	2691-41-0	Actuelle et historique	ID-LC-MS/MS	0,010 µg/L	45 LQ - 35
<i>1,3,5-Trinitro-7-nitroso-1,3,5,7-tétrazocyclooctan (Mononitroso-HMX)</i>	5755-28-2		ID-LC-MS/MS	0,010 µg/L	>50
1,3,5-Trinitro-hexahydro-1,3,5-triazine (RDX / Hexogène) ©	121-82-4	Actuelle et historique	ID-LC-MS/MS	0,010 µg/L	30
<i>Hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazine (TNX) ©</i>	13980-04-6		ID-LC-MS/MS	0,020 µg/L	40
2,4,6-Trinitrotoluène (2,4,6-TNT / TNT) ©	118-96-7	Actuelle et historique	ID-LC-MS/MS	0,020 µg/L	35
<i>2-Nitrotoluène (2-NT) ©</i>	88-72-2		SBSE-GC-MS/MS	0,002 µg/L	50 LQ - 25
<i>3-Nitrotoluène (3-NT) ©</i>	99-08-1		SBSE-GC-MS/MS	0,010 µg/L	20
<i>4-Nitrotoluène (4-NT) ©</i>	99-99-0		SBSE-GC-MS/MS	0,005 µg/L	35
<i>2,4-Diamino-6-Nitrotoluène (2,4-DA-6-NT)+ 2,6-Diamino-4-Nitrotoluène (2,6-DA-4-NT)</i>	6629-29-4/ 59229-75-3		ID-LC-MS/MS	0,050 µg/L	50 LQ - 30
<i>2,3-Dinitrotoluène (2,3-DNT) ¹ ©</i>	602-01-7		SBSE-GC-MS/MS	0,002 µg/L	35
<i>2,4-Dinitrotoluène (2,4-DNT) ©</i>	121-14-2	Actuelle et historique	SBSE-GC-MS/MS	0,005 µg/L	25
<i>2,5-Dinitrotoluène (2,5-DNT) ¹ ©</i>	619-15-8		SBSE-GC-MS/MS	0,005 µg/L	30
<i>2,6-Dinitrotoluène (2,6-DNT) ©</i>	606-20-2	Actuelle et historique	SBSE-GC-MS/MS	0,001 µg/L	30
<i>3,4-Dinitrotoluène (3,4-DNT) ¹ ©</i>	610-39-9		SBSE-GC-MS/MS	0,005 µg/L	30 LQ - 25
<i>3,5-Dinitrotoluène (3,5-DNT) ¹ ©</i>	618-85-9		SBSE-GC-MS/MS	0,005 µg/L	25
<i>2-Amino-4,6-Dinitrotoluène (2-A-4,6-DNT)+ 4-Amino-2,6-Dinitrotoluène (4-A-2,6-DNT)</i>	35572-78-2/ 19406-51-0		ID-LC-MS/MS	0,010 µg/L	>50
<i>2,2',6,6'-Tétranitro-4,4'-azotoluène (2,2'-Azo)</i>	52132-59-9		ID-LC-MS/MS	0,050 µg/L	>50
<i>2,2',6,6'-Tétranitro-4,4'-azoxytoluène (2,2'-Azoxy)</i>	51857-25-1		ID-LC-MS/MS	0,020 µg/L	>50
<i>4,4',6,6'-Tétranitro-2,2'-azoxytoluène (4,4'-Azoxy)</i>	35212-01-2		ID-LC-MS/MS	0,050 µg/L	>50

1,3,5-Trinitrobenzène (1,3,5-TNB)	99-35-4		ID-LC-MS/MS	0,050 µg/L	30
Composés (Substance mère et métabolites)	N° CAS	Origine	Technique Analytique	LQ	Incertitude arrondie de la méthode (%)
Nitrobenzène (NB) ©	98-95-3		SBSE-GC-MS/MS	0,010 µg/L	30 LQ - 25
1-chloro-2-nitrobenzène + 1-chloro-4-nitrobenzène (1-Cl-2-NB + 1-Cl-4-NB) ©	88-73-3/ 100-00-5	adjuvant, stabilisant, propulseur	SBSE-GC-MS/MS	0,002 µg/L	50 LQ - 30
1-chloro-3-nitrobenzène (1-Cl-3-NB) ©	121-73-3	adjuvant, stabilisant, propulseur	SBSE-GC-MS/MS	0,001 µg/L	50 LQ - 35
1,2-Dinitrobenzène (1,2-DNB) ©	528-29-0	Historique	SBSE-GC-MS/MS	0,020 µg/L	25
1,3-Dinitrobenzène (1,3-DNB) ©	99-65-0	Historique	SBSE-GC-MS/MS	0,010 µg/L	30
1,4-Dinitrobenzène (1,4-DNB) ©	100-25-4	Historique	SBSE-GC-MS/MS	0,020 µg/L	50
Dinitrochlorobenzène = 1-chloro-2,4-dinitrobenzène (DNCB) ©	97-00-7	Historique	SBSE-GC-MS/MS	0,050 µg/L	50
1-Nitronaphtalène (1-NN) ©	86-57-7	Historique	SBSE-GC-MS/MS	0,002 µg/L	40 LQ - 30
2-Nitronaphtalène (2-NN) ©	581-89-5	Historique	SBSE-GC-MS/MS	0,010 µg/L	25
1,3-Dinitronaphtalène (1,3-DNN) ©	606-37-1	Historique	SBSE-GC-MS/MS	0,010 µg/L	25
1,5-Dinitronaphtalène (1,5-DNN) ©	605-71-0	Historique	SBSE-GC-MS/MS	0,001 µg/L	35
1,6-Dinitronaphtalène (1,6-DNN) ©	607-46-5	Historique	SBSE-GC-MS/MS	0,010 µg/L	35 LQ - 25
1,8-Dinitronaphtalène (1,8-DNN) ©	602-38-0	Historique	SBSE-GC-MS/MS	0,020 µg/L	25
1,3,5-Trinitronaphtalène (1,3,5-TNN) ©	2243-94-9	Historique	ID-LC-MS/MS	0,020 µg/L	45 LQ - 20
1,3,8-Trinitronaphtalène (1,3,8-TNN)	2364-46-7	Historique	ID-LC-MS/MS	0,050 µg/L	30
1,4,5-Trinitronaphtalène (1,4,5-TNN) ©	2243-95-0	Historique	ID-LC-MS/MS	0,020 µg/L	25
2-Nitrophénol (2-NPh) ² ©	88-75-5	Actuelle	SBSE-GC-MS/MS	0,020 µg/L	40 LQ - 30
2,4,6-Trinitrophénol (PA/Acide picrique / 2,4,6-TNP/TNP) ©	88-89-1	Historique	ID-LC-MS/MS	0,010 µg/L	20
2-Nitroaniline (2-NA) ©	88-74-4	adjuvant, stabilisant, propulseur	SBSE-GC-MS/MS	0,010 µg/L	25
3,5-Dinitroaniline (=3,5-dinitrophenylamine) (3,5-DNA)	618-87-1	Historique	ID-LC-MS/MS	0,050 µg/L	>50
N-Méthyl-2,4,6-trinitroaniline (N-Methylpicramide) ³ ©	1022-07-7		ID-LC-MS/MS	0,010 µg/L	20

Diphénylamine (DPA) ©	122-39-4	Actuelle et historique	SBSE-GC-MS/MS	0,005 µg/L	35 LQ - 25
Composés (Substance mère et métabolites)	N° CAS	Origine	Technique Analytique	LQ	Incertitude arrondie de la méthode (%)
2-Nitrodiphénylamine (2-Nitro-DPA) ©	119-75-5	adjuvant, stabilisant, propulseur	SBSE-GC-MS/MS	0,001 µg/L	40
4-Nitrodiphénylamine (4-Nitro-DPA)	836-30-6	adjuvant, stabilisant, propulseur	SBSE-GC-MS/MS	0,020 µg/L	>50
2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphénylamine (Hexyle/Dipicrilamine) ©	131-73-7	Historique	ID-LC-MS/MS	0,010 µg/L	20
Dinitroanisole (2,4) (DNAN)	119-27-7	Historique	SBSE-GC-MS/MS	0,020 µg/L	45 LQ - 20
1,2-Dinitroglycerin + 1,3-Dinitroglycerin (1,2-DNG + 1,3-DNG) ⁴	621-65-8/ 623-87-0	Actuelle et historique	ID-LC-MS/MS	0,020 µg/L	20
Tétranitrate de pentaérythritol (PETN) ©	78-11-5	Historique	ID-LC-MS/MS	0,010 µg/L	30
2,3-Diméthyl-2,3-dinitrobutane (DMNB) ©	3964-18-9	adjuvant, stabilisant, propulseur	SBSE-GC-MS/MS	0,050 µg/L	35
Trinitrocrésol (Cresylite) ©	602-99-3	Historique	ID-LC-MS/MS	0,010 µg/L	30

¹ Isomères du 2,4-DNT et 2,6-DNT (Métabolites du 2,4,6-TNT)

² Métabolite du Nitrobenzène

³ Métabolite du Tétryl (molécule non analysée)

⁴ Métabolite de la Dinitroglycérine (molécule non analysée)

© molécule rendue sous couvert de l'accréditation Cofrac

Annexe 8 : Résumé des conditions d'analyse des résidus d'explosifs par GC-MS/MS

Etape	Conditions opératoires
Extraction SBSE	Agitation dans 20 mL d'échantillon d'un barreau en PDMS (Polydiméthylsiloxane) de dimension 20mm x1mm (Gerstel®) à 700 rpm pendant 1h30 à température ambiante
Analyse GC-MS/MS	<p><i>Injecteur TDU/CIS :</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Mode TDU : Splitless (30°C pendant 0,1min, 250°C par 60°C/min, palier 11min), • Mode CIS : Solvent vent (=Splitless pour ce type d'injecteur) <p>-35°C (refroidissement cryogénique) pendant 0,05min, 300°C par 12°C/sec, palier 2min</p> <p><i>Colonne : VF-5ms 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm (Agilent®)</i> <i>Durée du run chromatographique : 28 min</i></p> <p><i>Pression (Hélium) dans la colonne : 71,3 kPa</i></p> <p><i>Gradient de température du four : 60°C pendant 1min, 250°C par 10°C/min, palier 4min, 300°C par 25°C/min, palier 2min</i></p> <p><i>Ionisation électronique: EI, 70 eV</i> <i>Températures : Source : 250°C, ligne de transfert : 310°C</i></p>

Annexe 9 : Résumé des paramètres de fragmentation des résidus d'explosifs en GC-MS/MS

Composés	Etalon interne associé	Transition de quantification (Q)	CE (eV)	Transition de qualification (q1)	CE (eV)	Transition de qualification (q2)	CE (eV)
2-NT	4-NT-D7	120 -> 65	15	120 -> 92	10	137 -> 120	5
3-NT	4-NT-D7	137 -> 91	10	137 -> 65	30	137 -> 107	5
4-NT	4-NT-D7	137 -> 107	5	137 -> 91	10	137 -> 79	10
4-NT-D7		144 -> 114	5				
2,3-DNT	2,4-DNT-D3	165 -> 135	10	165 -> 52	20	182 -> 165	5
2,4-DNT	2,4-DNT-D3	165 -> 119	5	165 -> 63	30	182 -> 119	10
2,4-DNT-D3		167 -> 121	5				
2,5-DNT	2,4-DNT-D3	165 -> 119	5	165 -> 92	15	165 -> 64	30
2,6-DNT	2,4-DNT-D3	165 -> 63	20	148 -> 63	20	165 -> 148	5
3,4-DNT	2,4-DNT-D3	182 -> 66	15	182 -> 94	5	182 -> 78	20
3,5-DNT	2,4-DNT-D3	182 -> 89	20	182 -> 136	5	182 -> 106	15
NB	NB-D5	123 -> 77	10	123 -> 51	25	123 -> 65	5
NB-D5		128 -> 82	15				
1,2-DNB	1,3-DNB-D4	168 -> 78	5	168 -> 92	15	138 -> 92	15
1,3-DNB	1,3-DNB-D4	168 -> 75	25	168 -> 92	15	168 -> 122	10
1,3-DNB-D4		172 -> 78	25				
1,4-DNB	1,3-DNB-D4	168 -> 75	30	168 -> 92	15	138 -> 108	10
1-CI-2+4-NB	NB-D5	157 -> 99	10	157 -> 75	30	157 -> 127	5
1-CI-3-NB	NB-D5	157 -> 111	15	157 -> 75	30	157 -> 99	10
DNCB	2,4-DNT-D3	202 -> 172	5	202 -> 109	30	202 -> 79	15
1-NN	1,5-DNN-D6	173 -> 115	15	173 -> 129	5		
2-NN	1,5-DNN-D6	173 -> 115	10	173 -> 127	25	173 -> 143	5
1,3-DNN	1,5-DNN-D6	218 -> 201	5	218 -> 171	5	218 -> 141	15
1,5-DNN	1,5-DNN-D6	218 -> 116	5	218 -> 89	20	218 -> 132	5
1,5-DNN-D6		224 -> 122	5				
1,6-DNN	1,5-DNN-D6	218 -> 102	25	218 -> 128	10	218 -> 116	10
1,8-DNN	1,5-DNN-D6	172 -> 89	25	172 -> 116	10		
2-NPh	2-NPh-D4	139 -> 81	20	139 -> 109	10	139 -> 65	15
2-NPh-D4		143 -> 85	20				
2-NA	2-NA-D4	138 -> 92	15	138 -> 65	25	138 -> 80	15
2-NA-D4		142 -> 96	10				
DNAN	2,4-DNT-D3	198 -> 168	5	198 -> 151	10	198 -> 77	25
DPA	DPA-D10	169 -> 66	25	169 -> 77	35	167 -> 139	30
DPA-D10		179 -> 71	25				
2-Nitro-DPA	DPA-D10	214 -> 169	10	214 -> 197	10	214 -> 180	20
4-Nitro-DPA	DPA-D10	214 -> 184	10	214 -> 167	30	214 -> 129	25
DMNB	NB-D5	100 -> 85	5	100 -> 57	5	84 -> 69	5

Annexe 10 : Résumé des conditions d'analyse des résidus d'explosifs par LC-MS/MS

	<i>METHODE AVEC TAMPON</i>	<i>METHODE SANS TAMPON</i>
Colonne	Raptor, Biphenyl 2,7µm 150*2,1 mm (colonne identique pour les deux méthodes, une colonne dédiée pour chaque méthode)	
Température du four colonne	35°C	
Température du passeur	10°C	
Solvant de rinçage du passeur	Eau LCMSMS, puis mélange 25% eau LCMSMS, 25% MeOH LCMSMS, 25% AcN LCMSMS, 25% Isopropanol	
Volume d'injection	100 µL	
Solvants	Eau LCMSMS + 2mM acétate ammonium (voie A) et AcN LCMSMS + 2mM acétate ammonium (voie B)	Eau LCMSMS (voie A) et AcN LCMSMS (voie B)
Gradient	95 % A/ 5% B puis à t=1min 80% A/ 20% B, à 12 min 100% B pendant 2 min puis à t=14 min retour aux conditions initiales	
Débit	200 µL/min	
Paramètres MS	<i>Ionisation</i> par electospray ESI: ESI+/ESI- <i>Ion spray voltage</i> : +4500V/-4500V <i>Température de la source</i> : 300°C <i>Curtain gas flow</i> : 30 unités arbitraires (au) <i>Ion source gas 1</i> : 40 au <i>Ion source gas 2</i> : 40 au	

Les paramètres de fragmentation optimisés pour chaque molécule sont présentés dans le tableau en Annexe 12.

Annexe 11 : Paramètres de fragmentation des composés résidus d'explosifs en LC-MS/MS

Composés	Ion Parent (m/z)	Ions produits (m/z)	DP (V)	CE (eV)	CXP (V)	Mode
135 TNB	272	183	-25	-8	-11	ESI -
135 TNN	233	203/145	-100	-26/-36	-13/-13	ESI -
138 TNN	322	233/59	-40	-8/-34	-15/-7	ESI -
145 TNN	233	129/101	-100	-40/-46	-9/-9	ESI -
22'-AZO	389	46/105	-50	-110/-48	-7/-13	ESI -
22'-AZOXY	405	169/151	-125	-26/-32	-19/-9	ESI -
35-DNA	182	46/94	-110	-54/-26	-7/-11	ESI -
44'-AZOXY	405	387/299	-60	-14/-24	-17/-19	ESI -
ADNT	196	46 / 119	-105	-54/-24	-7/-13	ESI -
CRESYLITE	242	46/195	-80	-70/-28	-7/-15	ESI -
DANT	168	121/105	96	21/31	10/12	ESI +
DNG	241	62/46	-40	-34/-10	-9/-7	ESI -
HEXYL	438	270/226	-55	-52/-38	-17/-13	ESI -
HMX	355	46/147	-40	-48/-12	-21/-13	ESI -
MONO-HMX	339	46/156	-40	-44/-14	-7/-11	ESI -
PA	228	182/46	-70	-26/-62	-11/-7	ESI -
PETN	375	62/46	-45	-26/-46	-9/-7	ESI -
PICRAMIDE	241	181/213	-35	-12/-14	-11/-13	ESI -
RDX	281	46/59	-30	-30/-42	-7/-7	ESI -
TNT	226	196/46	-20	-18/-76	-17/-21	ESI -
TNX	233	59/113	-50	-22/-12	-9/-7	ESI -

Transition de quantification; DP : "declustering potential" ; CE : "collision energy" ; CXP : "collision cell exit potential"

Annexe 12 : Résumé des conditions d'extraction et d'analyse du 1,4-dioxane

Etape	Conditions opératoires
Extraction SPE	<p><i>Cartouche SPE</i> : Supelclean™ Coconut Charcoal 2g/6mL (Supelco)</p> <p><i>Conditionnement</i> : 5 mL de dichlorométhane / 5 mL méthanol / 12 mL d'eau ultra pure</p> <p><i>Volume extrait</i> : 500 mL à 7 mL/min</p> <p><i>Séchage</i> : 30 min sous flux d'azote</p> <p><i>Elution</i> : 2*4,5 mL de dichlorométhane</p> <p><i>Congélation</i> : à minima 3h jusqu'à une nuit pour éliminer l'eau (évaporation constatée)</p> <p><i>Reconstitution</i> : réajuster à 5 mL avec un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle (80:20, v/v)</p>
Analyse GC-MS/MS	<p><i>Colonne</i> : Rxi-624ms 30m*0,25mm ; 1,4µm (Restek)</p> <p><i>Températures</i> : Source : 250 °C, ligne de transfert : 280°C, Injecteur split/splitless : 280°C</p> <p><i>Volume injecté</i> = 3 µL</p> <p><i>Débit colonne</i> : 1,2 mL/min,</p> <p><i>Gradient de température</i> : 35°C pendant 2 min, 90 °C par 10 °C/min, 270°C par 40 °C/min pendant 1 min,</p> <p><i>Durée du run chromatographique</i> : 13 min</p> <p>Temps de rétention : 1,4-dioxane = 8,05 min (indicatif)</p> <p><i>Ionisation électronique EI</i> : 70 eV</p> <p><i>Paramètres MS (MRM)</i>: 88 -> 88 (Ec =5 eV) / 88 -> 58 (Ec = 5 eV)</p> <p>1,4-dioxane d₈ (SI) : 96 -> 96 (Ec =5 eV)</p>