



# Développement et application *in situ* de l'extraction sur barreau pour la quantification de pesticides agricoles dans les eaux de surface

Azziz Assoumani, Christelle Margoum, Sophie Chataing, Céline Guillemain,  
Lucie Liger, Marina Coquery

*Irstea Lyon – UR MALY – Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions*

Pour mieux  
affirmer  
ses missions,  
le Cemagref  
devient Irstea



[www.irstea.fr](http://www.irstea.fr)



*Workshop SBSE, 12 Février 2013, Paris*



## Irstea (ex-Cemagref)

3 départements : Eaux, Ecotechnologies et Territoires  
9 centres en France – 1650 employés

Mission : Aménagement et gestion durable des territoires agricoles et naturels, et de leurs ressources

Laboratoire de chimie des milieux aquatiques – Irstea Lyon

Etude du devenir des micropolluants dans les milieux aquatiques

⇒ Développement de méthodologies et outils de mesure, associant des capacités de prélèvements sur le terrain avec des moyens performants en laboratoire ou *in situ*

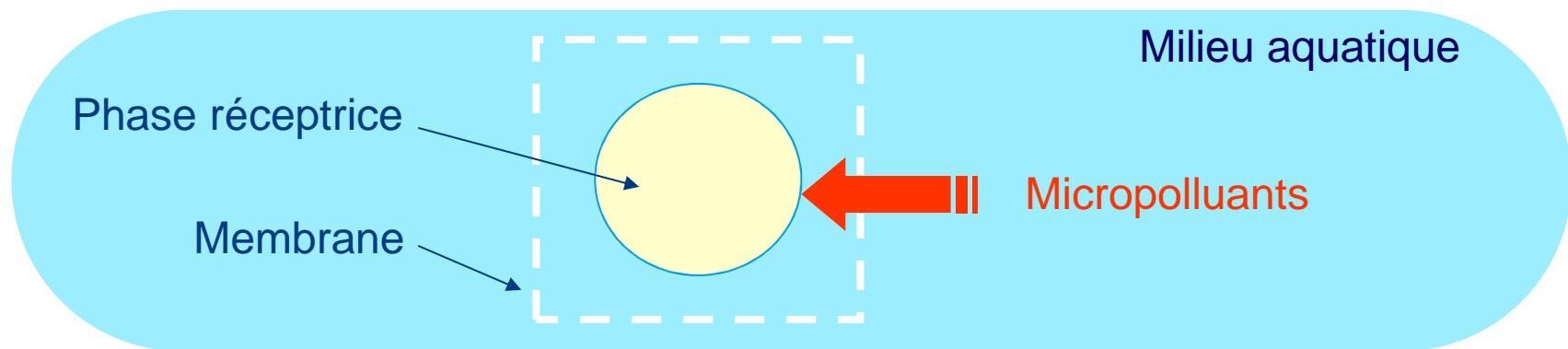
Substances prioritaires (Directive cadre sur l'eau) : métaux, pesticides, HAP, perturbateurs endocriniens, PCB...

Substances « émergentes » : médicaments (hormones, bétabloquants), nouveaux pesticides et leurs produits de dégradation, substances organiques hydrophobes,...



# Echantillonnage passif

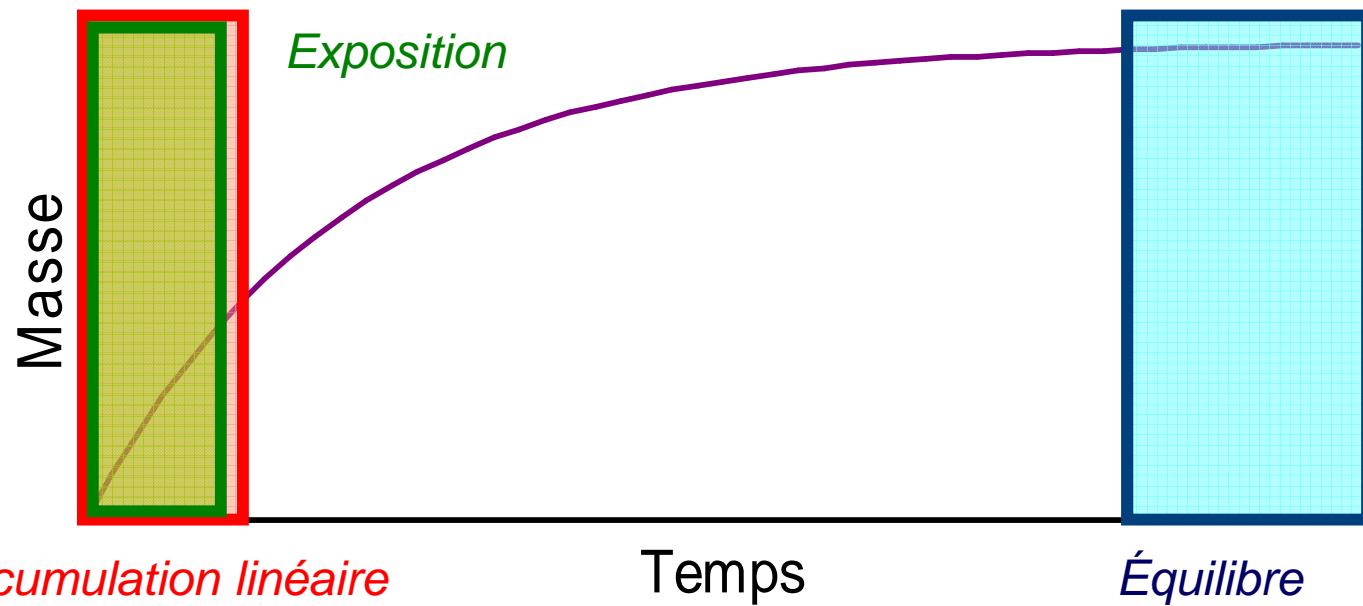
Alternative économique pour la surveillance des milieux aquatiques  
Application aux hydrosystèmes variables



Phase réceptrice + membrane protectrice  
Placé dans le milieu : échantillonnage en continu

- ☺ Variations temporelles des concentrations
- ☺ Meilleures limites de quantification
- ☹ Une seule concentration moyenne sur la période d'exposition  
Étalonnage nécessaire

# Quantification des contaminants



Suivi dans l'environnement aquatique

Étalonnage  
*Accumulation linéaire*  
 $M_S(t) = C_w R_s t$

Exposition  
*Détermination de concentrations moyennes*  
 $C_{\text{in situ}} = \frac{M_{\text{in situ}}}{R_s t}$

# Types d'échantillonneurs passifs

Destinés à des composés aux polarités variées

<b>Chemcatcher</b>		$2 < \log K_{ow} < 6$	Pesticides polaires à PCB
<b>POCIS</b>		$\log K_{ow} \leq 3$	Pharmaceutiques Pesticides polaires
<b>SPMD</b>		$\log K_{ow} > 3$	HAP PCB
<b>MESCO</b>		$3 < \log K_{ow} < 8$	HAP PCB



Échantillonnage des pesticides hydrophobes peu documenté

# Adaptation de la SBSE à l'échantillonnage passif

## Extraction sur barreau – Stir Bar Sorptive Extraction

Rapide, simple, répétable et économique

Faibles quantités de solvant organique



## Moyennement hydrophobes à hydrophobes

## Plus respectueux de l'environnement

## Traitement d'échantillon simple

## Hydrosystèmes à forte variabilité

**Passive SBSE**



Évaluer les performances de la passive SBSE pour l'échantillonnage de pesticides agricoles dans les eaux de surface

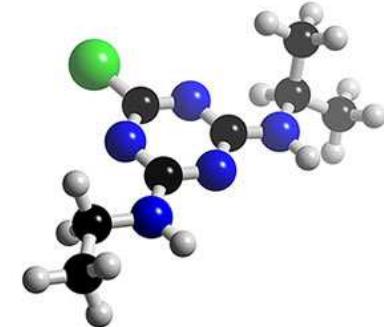


# Molécules sélectionnées

16 pesticides

Large gamme de polarité

Souvent rencontrés dans l'environnement aquatique



Pesticide	Use	$\log K_{ow}$
Azoxystrobine	F	2,50
Dimethomorph	F	2,68
Procymidone	F	3,08
Tebuconazole	F	3,70
Chlorfenvinphos	I	3,81
Chlorpyrifos Ethyl	I	4,96
Fenitrothion	I	3,32
Flufenoxuron	I	5,11

Pesticide	Use	$\log K_{ow}$
Acetochlor	H	4,14
Atrazine	H	2,61
Diflufenican	H	4,20
Isoproturon	H	2,87
Metolachor	H	3,13
Norflurazon	H	2,30
Simazine	H	2,18
3,4-dichloroaniline	metab H	2,69

F : Fongicides; H : Herbicides; I : Insecticides





## Site d'étude

Une rivière d'un bassin versant du Haut Beaujolais : la Morcille

2 points de prélèvement (Intermédiaire, Aval)

Deux campagnes d'un mois en 2010 et 2011



# Passive SBSE - Etalonnage



Triplicats de barreaux SBSE dans 15 canaux  
Eau du robinet dopée de 0.2 à 13 µg L<sup>-1</sup>  
Température : 20 °C – Débit : 2.5 cm s<sup>-1</sup>  
7 jours d'accumulation avec dopage en continu

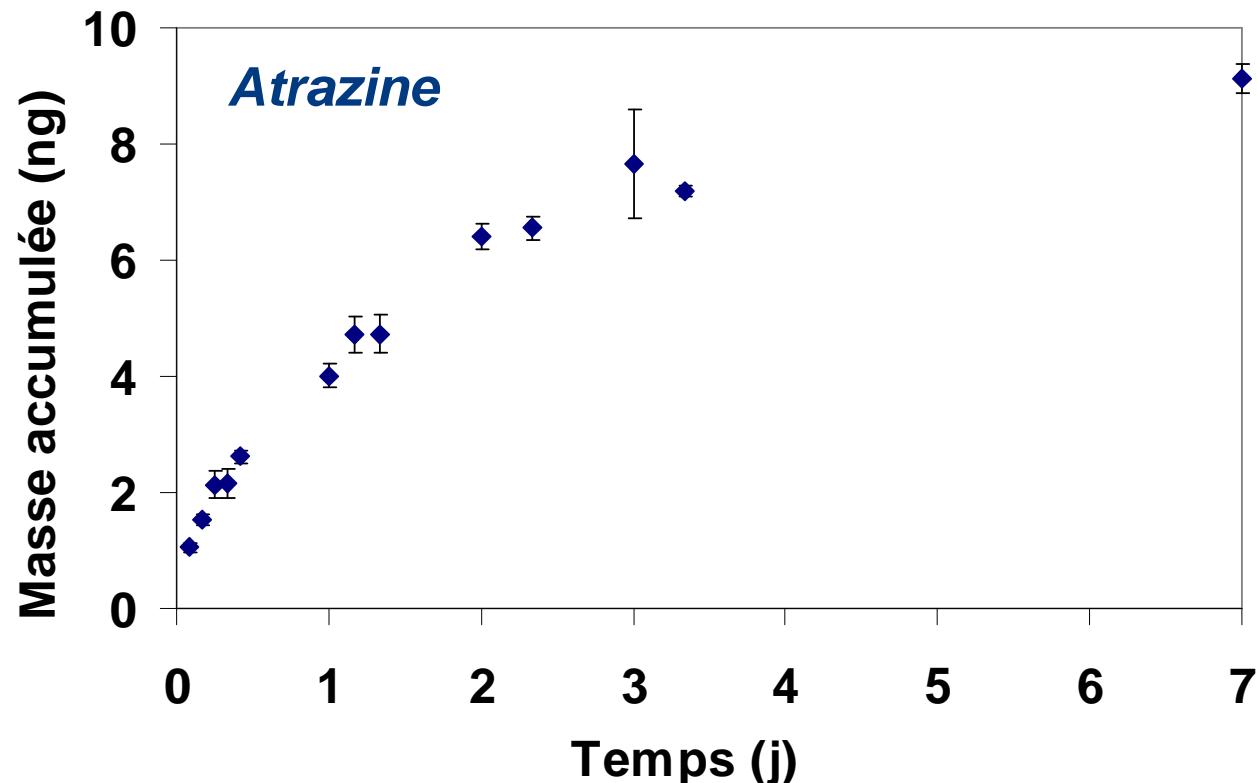
## Analyses

Barreaux : Désorption liquide et chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (**méthode SBSE-LD-LC-MS/MS validée selon NF T90-210**)





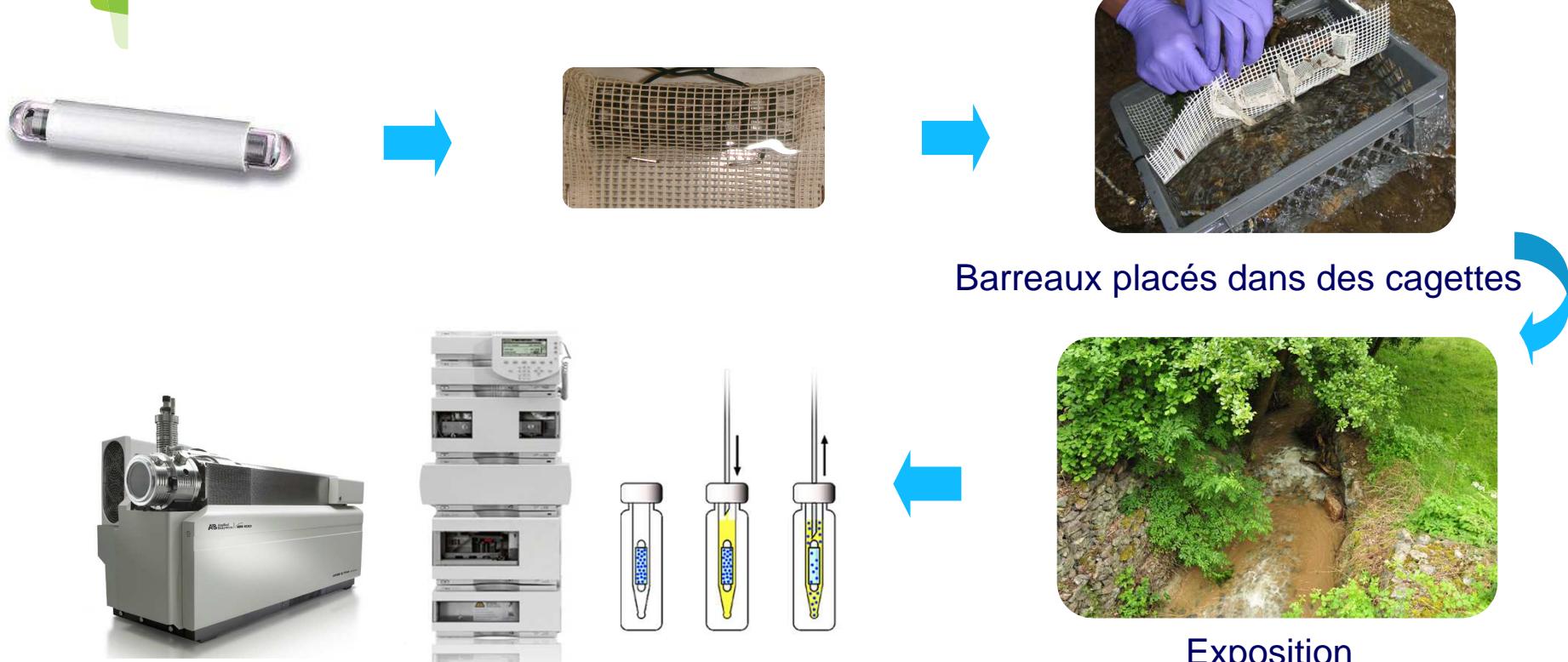
## Passive SBSE - Etalonnage



Accumulations linéaires de 32 à 96 h  
 $R_s$  de 1,3 mL/j à 121 mL/j



# Déploiement et analyse des barreaux



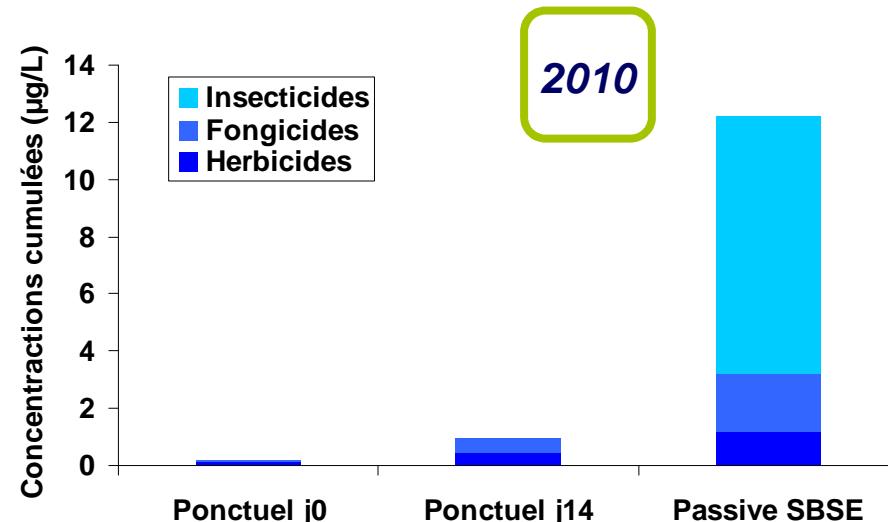
## Analyse

Barreaux : Désorption liquide puis chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (**LD-LC-MS/MS**)

Eaux : Extraction SBSE au labo puis **LD-LC-MS/MS**



# Intégration des pics de concentrations



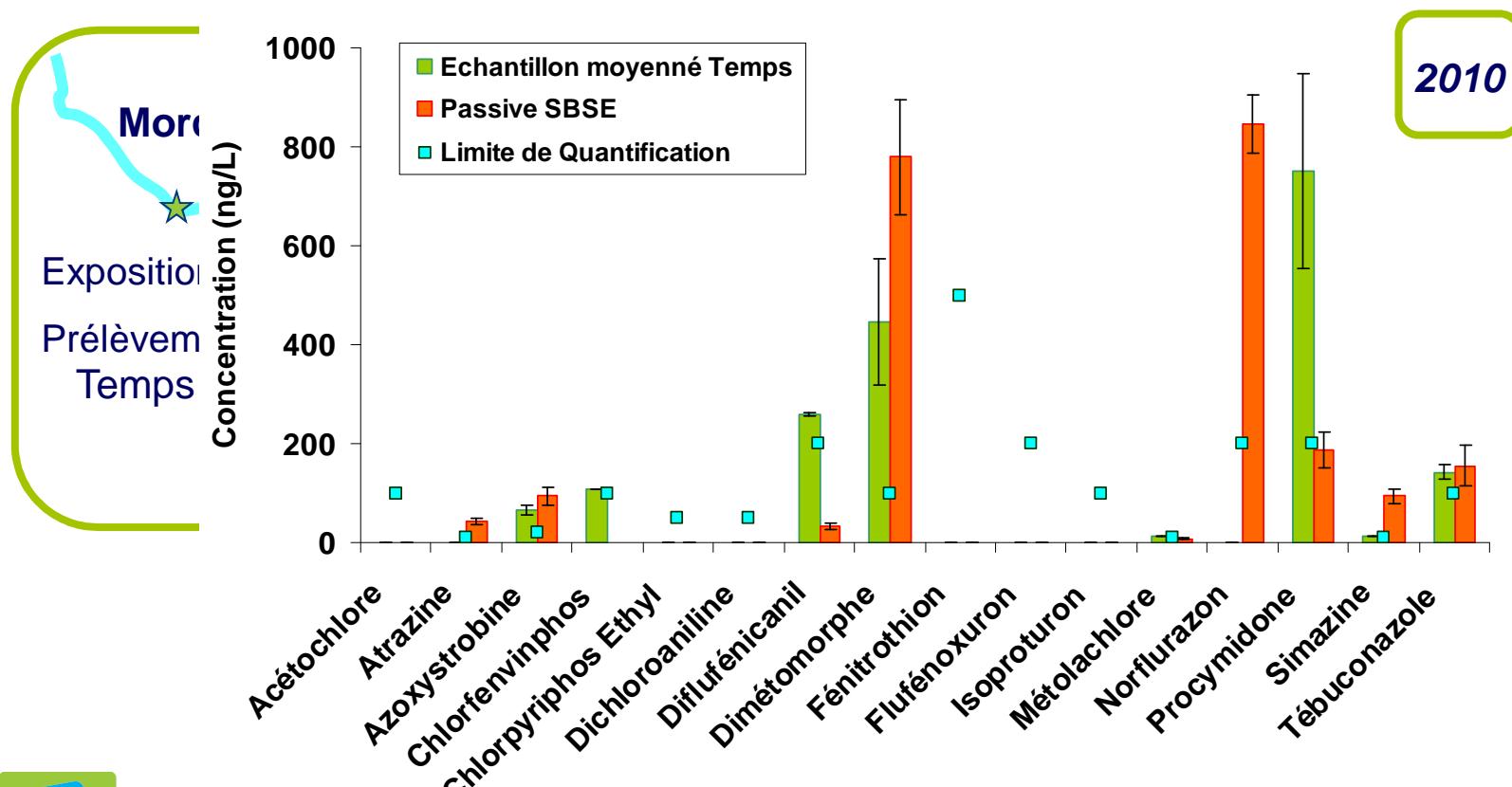
Passive SBSE : forte concentration d'insecticides (Chlorpyriphos éthyl)

- ➡ Cinétique accumulation rapide + grande capacité d'absorption



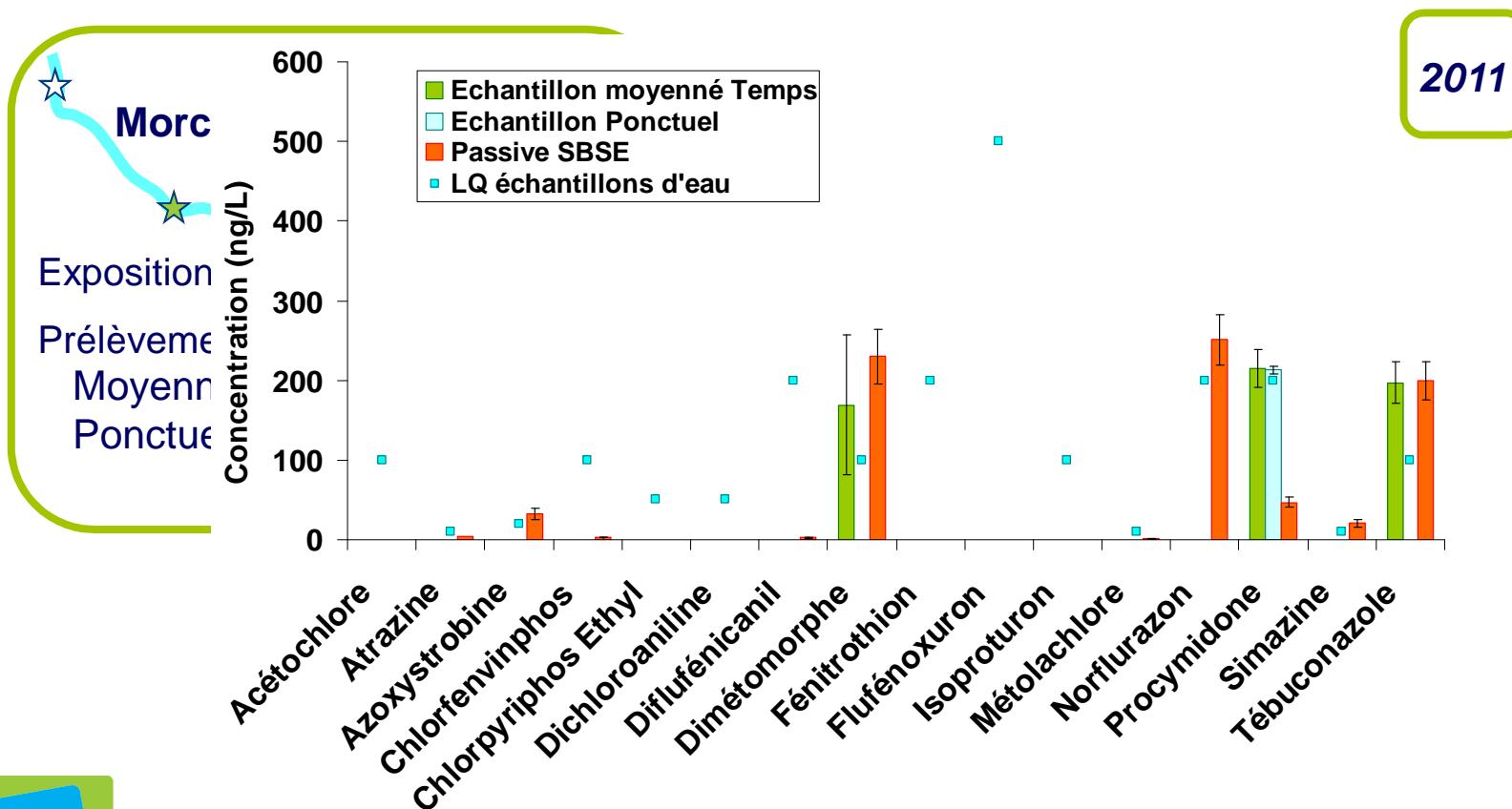
Intégration de pics de contamination

# Passive SBSE vs échantillonnage actif



Concordance échantillonnages passif et moyennés

# Passive SBSE vs échantillonnage actif



## Conclusion et Perspectives

Echantillonnage passif : alternative économique pour la surveillance des eaux

Passive SBSE : technique simple et plus respectueuse de l'environnement pour les composés moyennement polaires à hydrophobes



Etalonnage : accumulations linéaires pendant **32 à 96 h**

Etude de terrain : **Intégration des pics de pollution**  
**Résultats similaires aux échantillonnages actifs**

Accumulation : impact des conditions d'exposition

Pics de pollution : évaluer finement les temps de réponse





## Remerciements

Financement de l'étude



Appui technique et logistique

O. Garcia, B. Motte



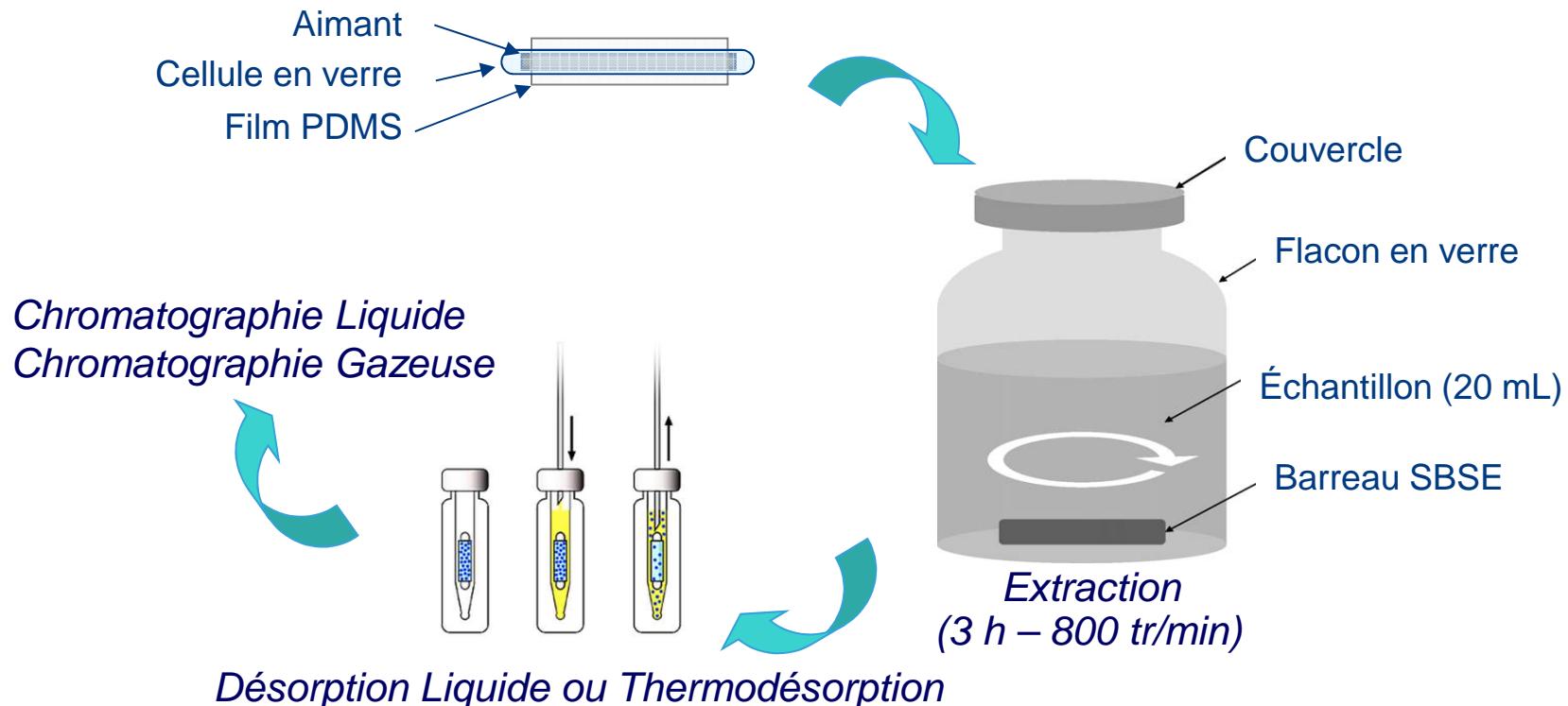


# Merci pour votre attention !

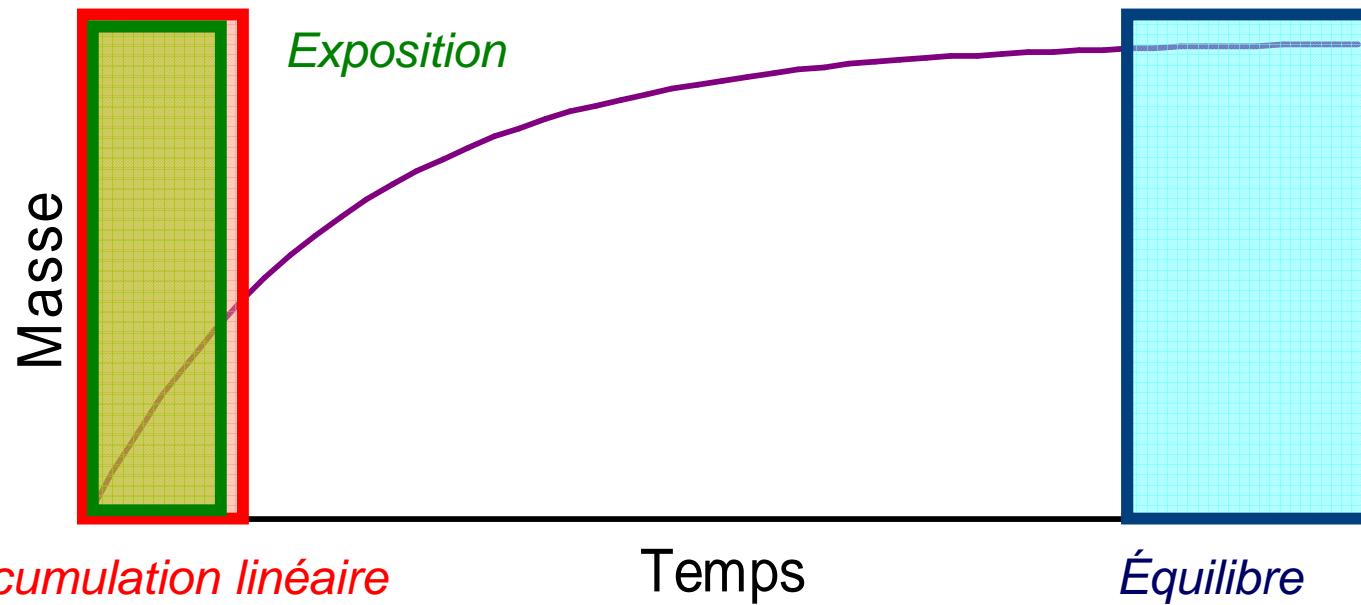


# I – Extraction sur barreau - SBSE

Dédiée aux composés hydrophobes dans les matrices eau et gaz



# Quantification des contaminants



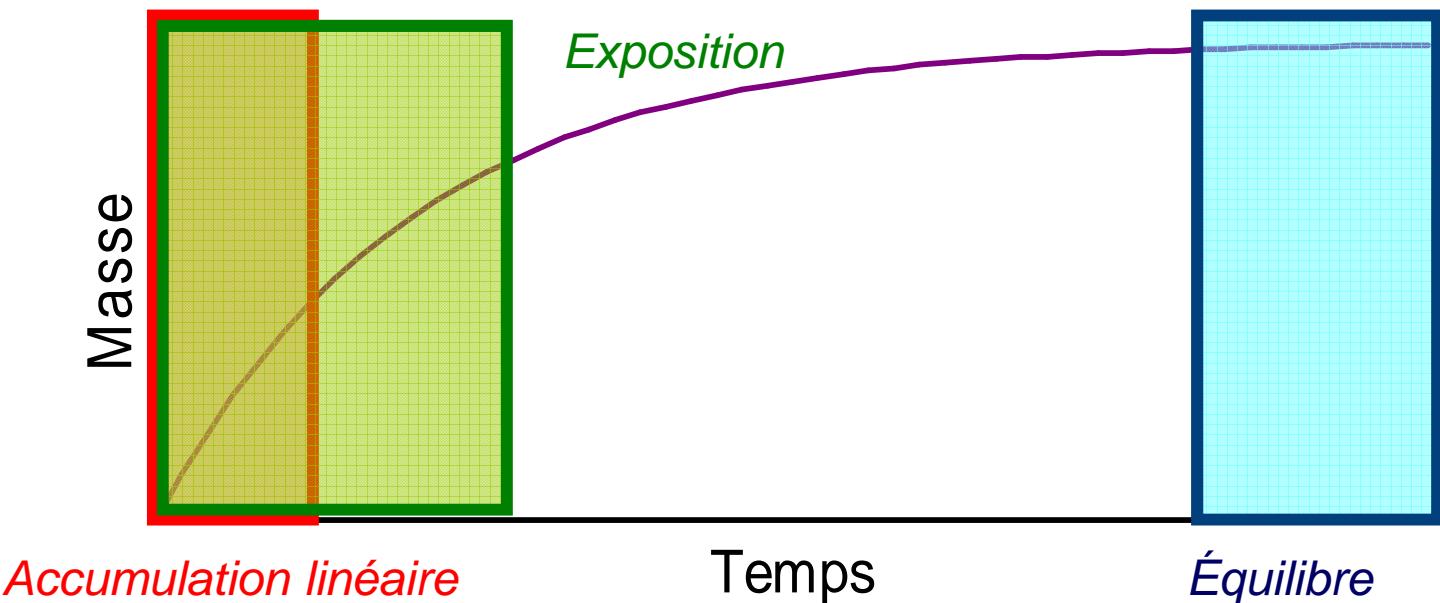
Suivi dans l'environnement aquatique

Étalonnage  
*Accumulation linéaire*  
 $M_S(t) = C_w R_s t$



Exposition  
*Détermination de concentrations moyennes*  
 $C_{\text{in situ}} = \frac{M_{\text{in situ}}}{R_s t}$

## Quantification des contaminants



Exposition

$$C_{\text{in situ}} = \frac{M_{\text{in situ}}}{K_{\text{sw}} V_s \left[ 1 - \exp \left( - \frac{R_s}{K_{\text{sw}} V_s} t \right) \right]}$$



Non intégratif