

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



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*

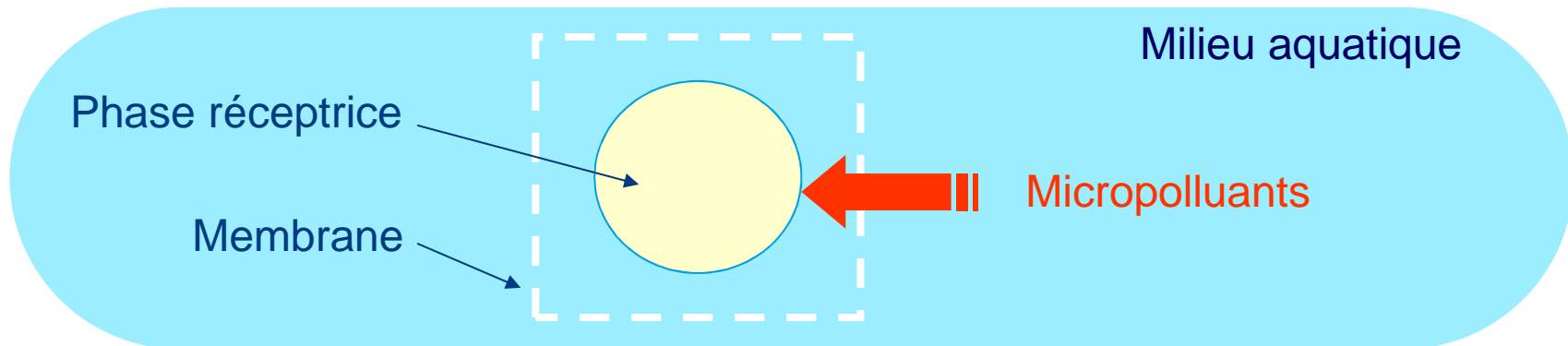
Substances prioritaires (Directive cadre sur l'eau) : métaux, pesticides, HAP, perturbateurs endocriniens, PCB...

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



Echantillonnage passif

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

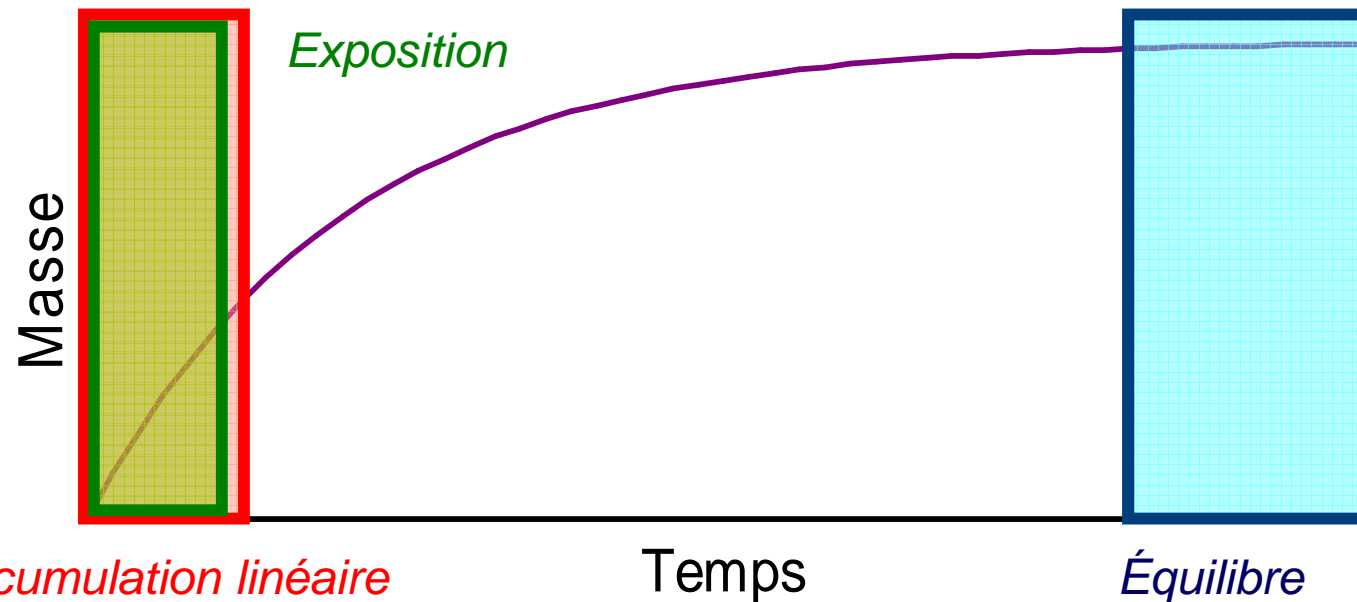


Phase réceptrice + membrane protectrice
Placé dans le milieu : échantillonnage en continu

😊 Variations temporelles des concentrations
Meilleures limites de quantification

☹️ Une seule concentration moyenne sur la période d'exposition
Étalonnage nécessaire

Quantification des contaminants

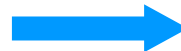


Suivi dans l'environnement aquatique

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

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

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



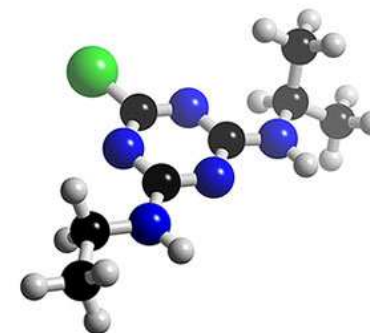
Évaluer les performances de la passive SBSE pour l'échantillonnage de pesticides agricoles dans les eaux de surface

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
Procymidon	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



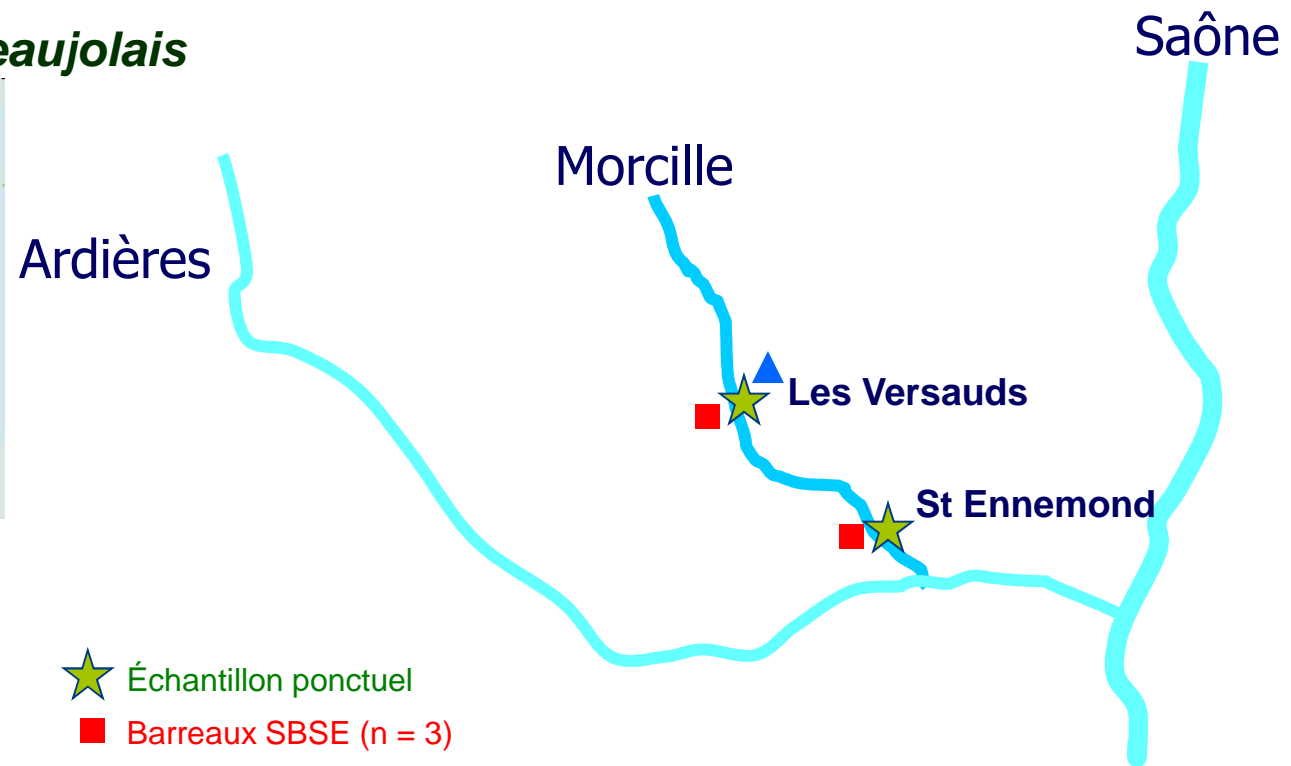
Site d'étude

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

Haut Beaujolais



- ★ Échantillon ponctuel
- Barreaux SBSE (n = 3)
- ▲ Échantillon moyenné

Workshop SBSE, 12 Février 2013, Paris

Passive SBSE - Etalonnage



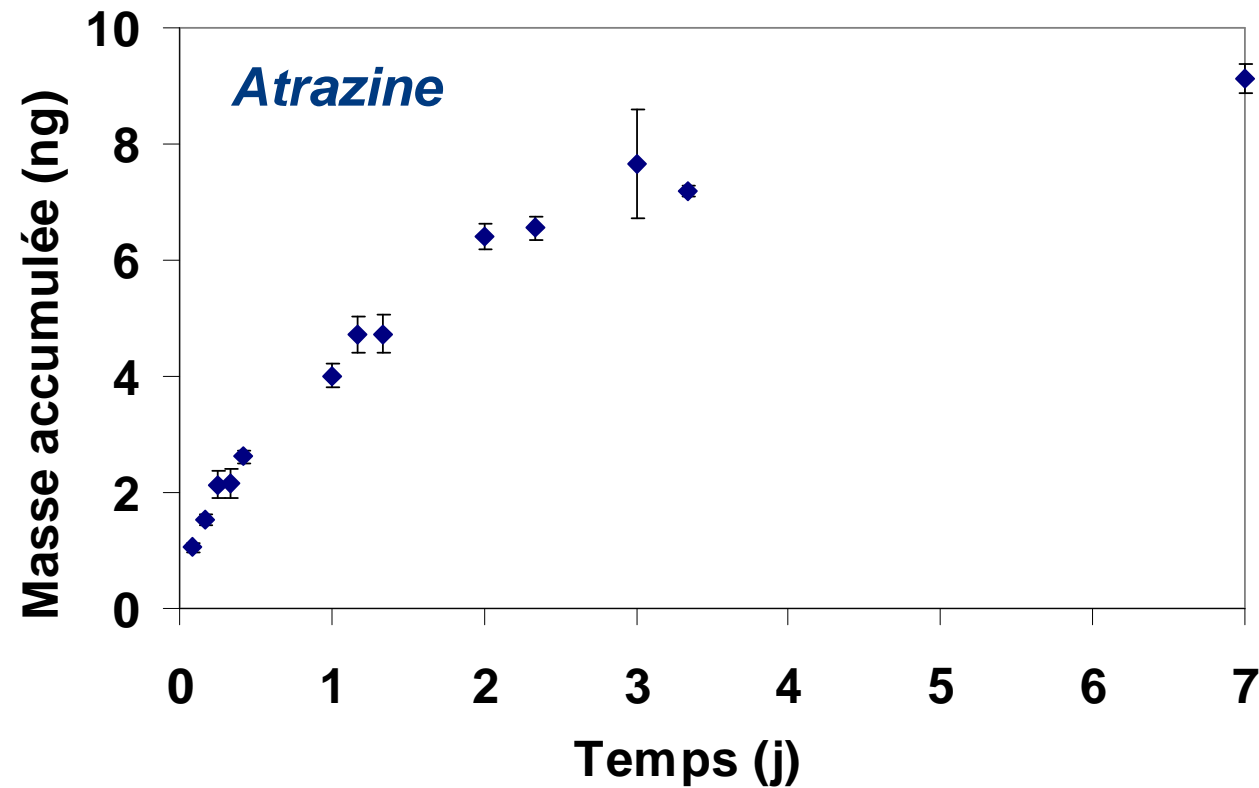
Triplicats de barreaux SBSE dans 15 canaux
Eau du robinet dopée de 0.2 à $13 \mu\text{g L}^{-1}$
Température : 20°C – Débit : 2.5 cm s^{-1}
7 jours d'accumulation avec dopage en continu

Analyses



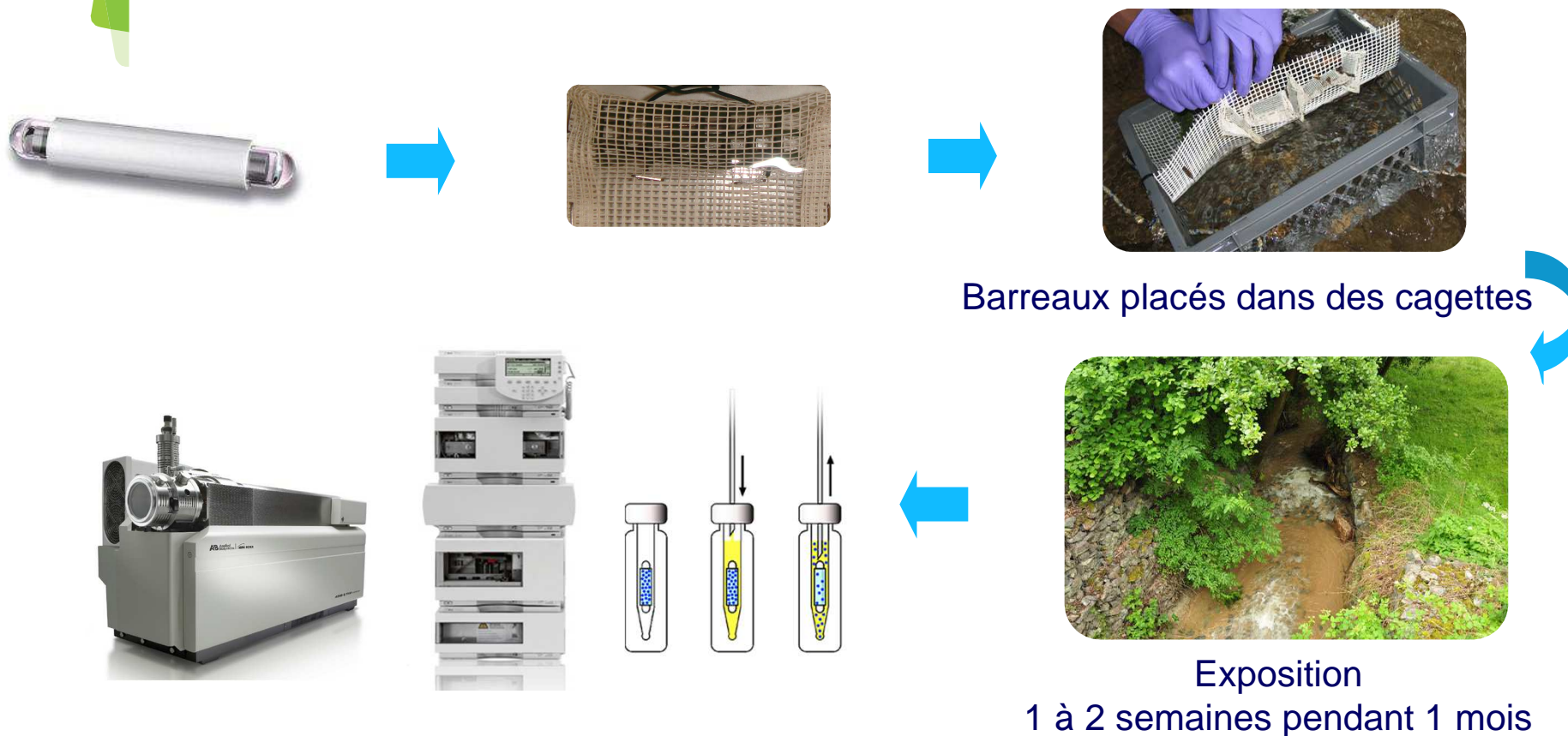
Barreaux : Désorption liquide et chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (méthode SBSE-LD-LC-MS/MS validée selon NF T90-210)

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

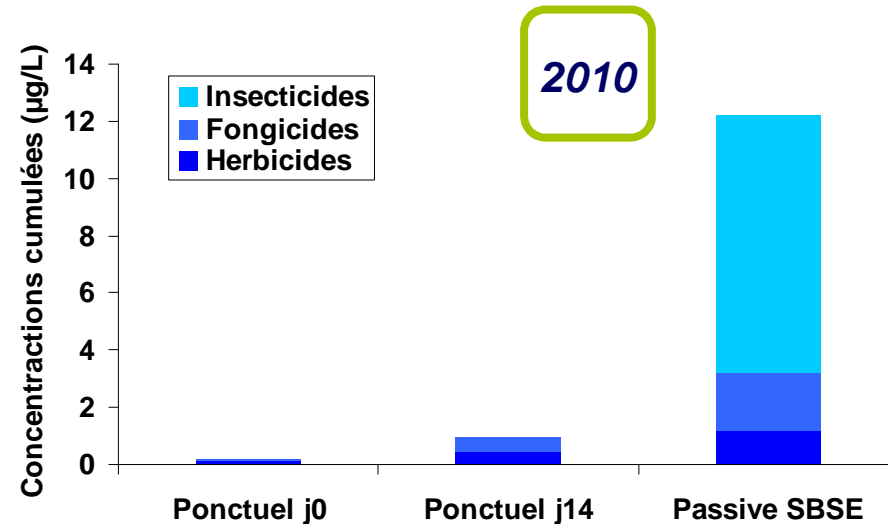
Morcille

Exposition barreaux : 14 jours

Prélèvements ponctuels à j 0 et j 14

Evènement pluvieux à j 12

Crue de la Morcille : 5 h



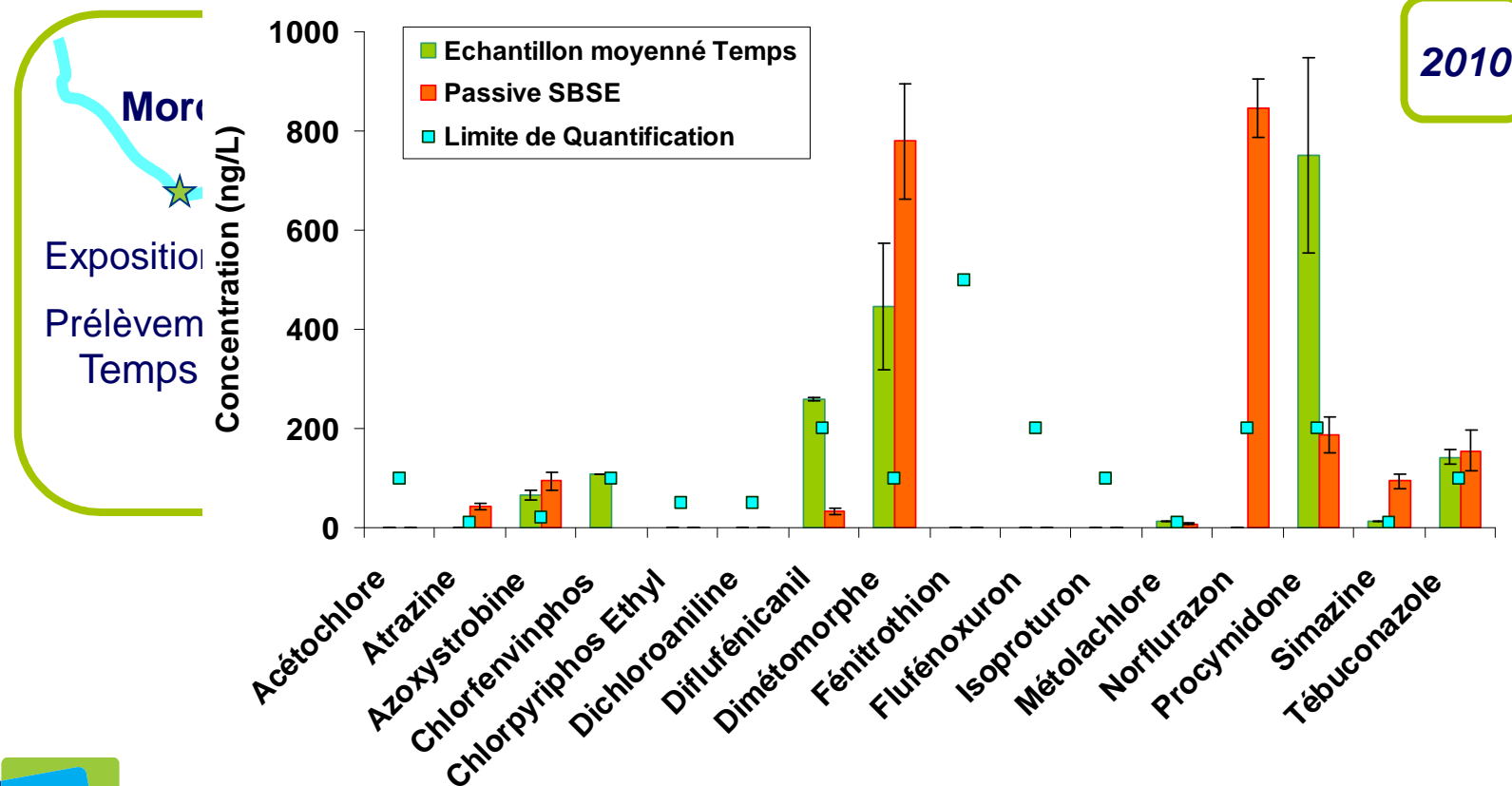
Passive SBSE : forte concentration d'insecticides (Chlorpyriphos éthyl)

➡ Cinétique accumulation rapide + grande capacité d'absorption



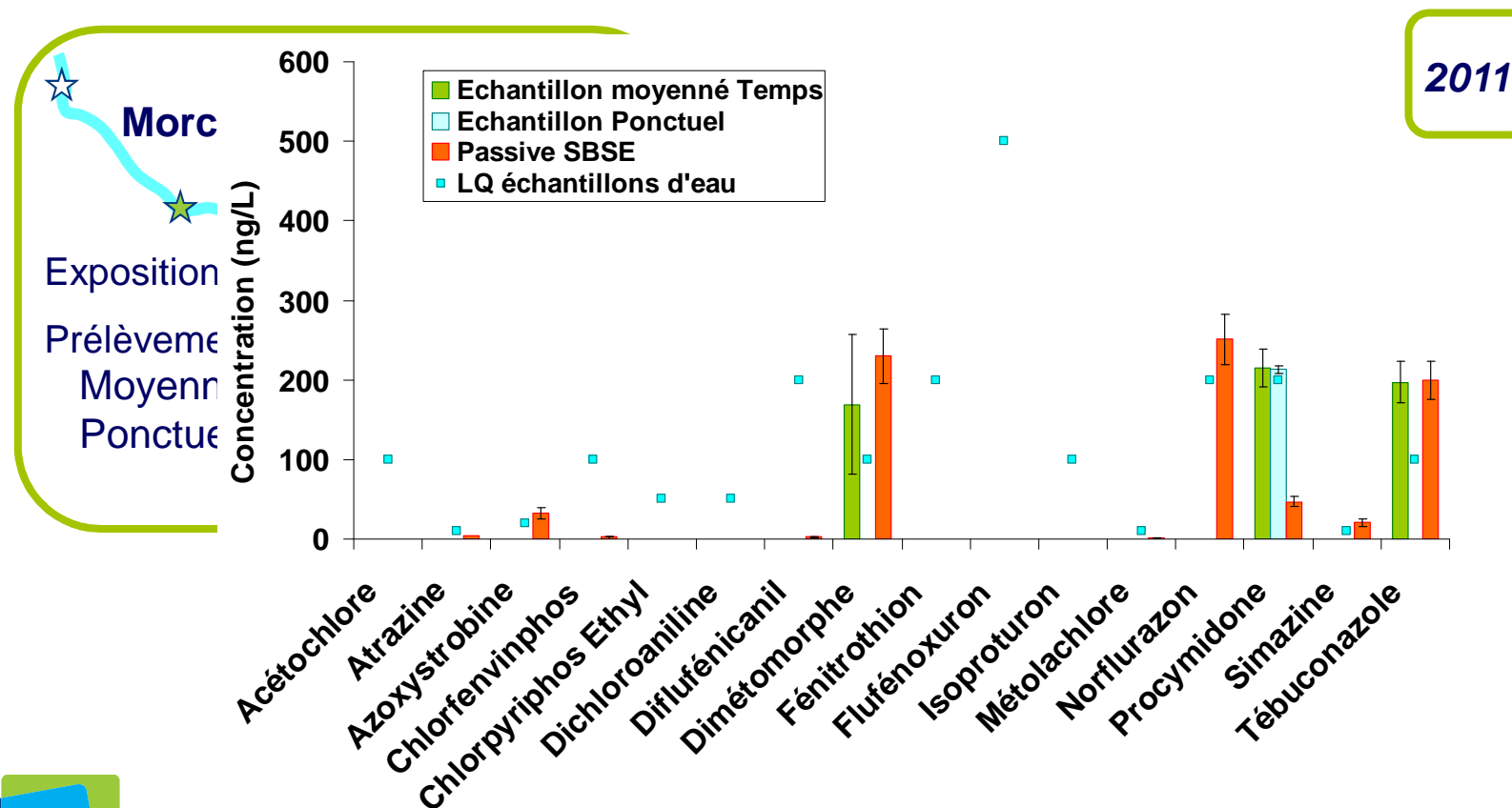
Intégration de pics de contamination

Passive SBSE vs échantillonnage actif



Concordance échantillonnages passif et moyennés

Passive SBSE vs échantillonnage actif



Concordance échantillonnages passif et moyennés
Plus d'informations que l'échantillonnage ponctuel

Workshop SBSE, 12 Février 2013, Paris



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



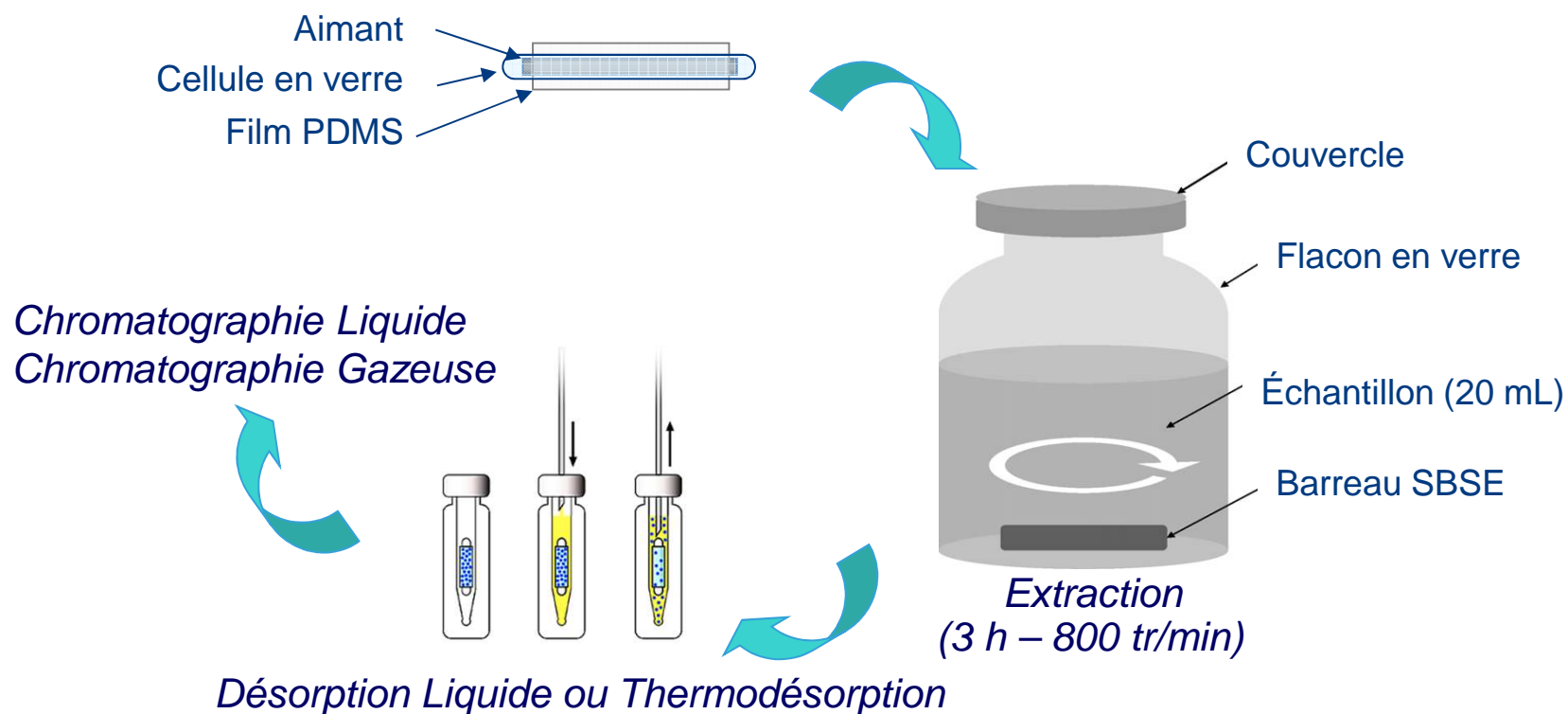


Merci pour votre attention !

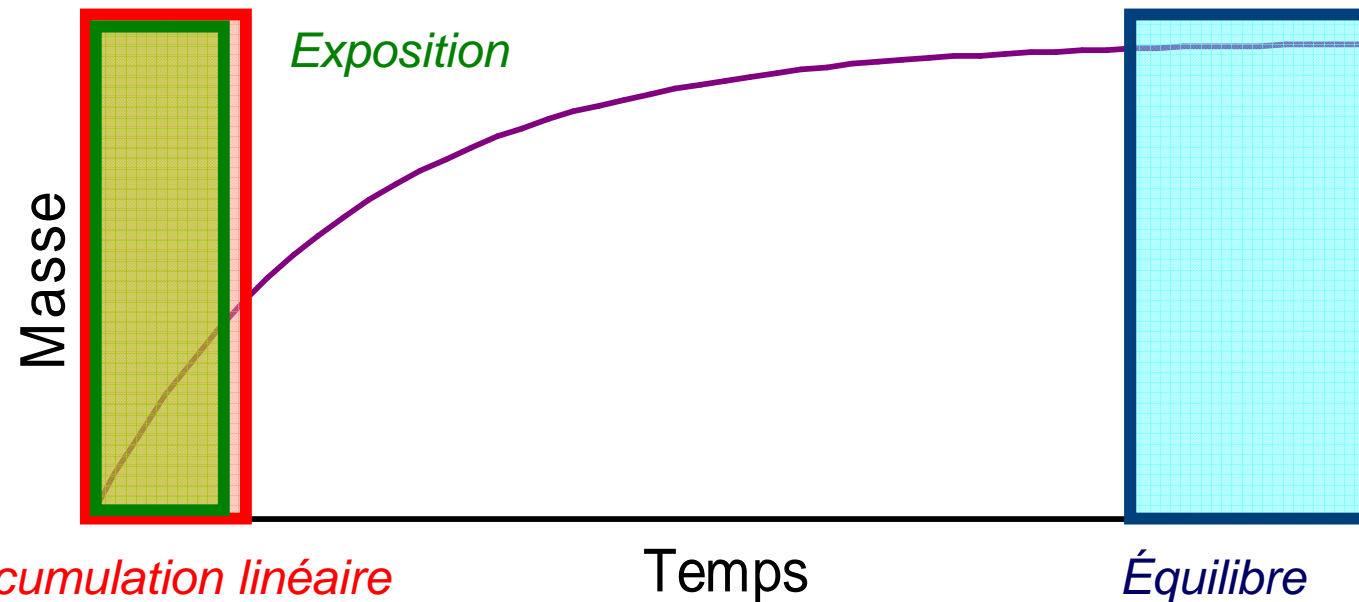


I – Extraction sur barreau - SBSE

Dédiée aux composés hydrophobes dans les matrices eau et gaz



Quantification des contaminants



Suivi dans l'environnement aquatique

Étalonnage

Accumulation linéaire

$$M_s(t) = C_w R_s t$$



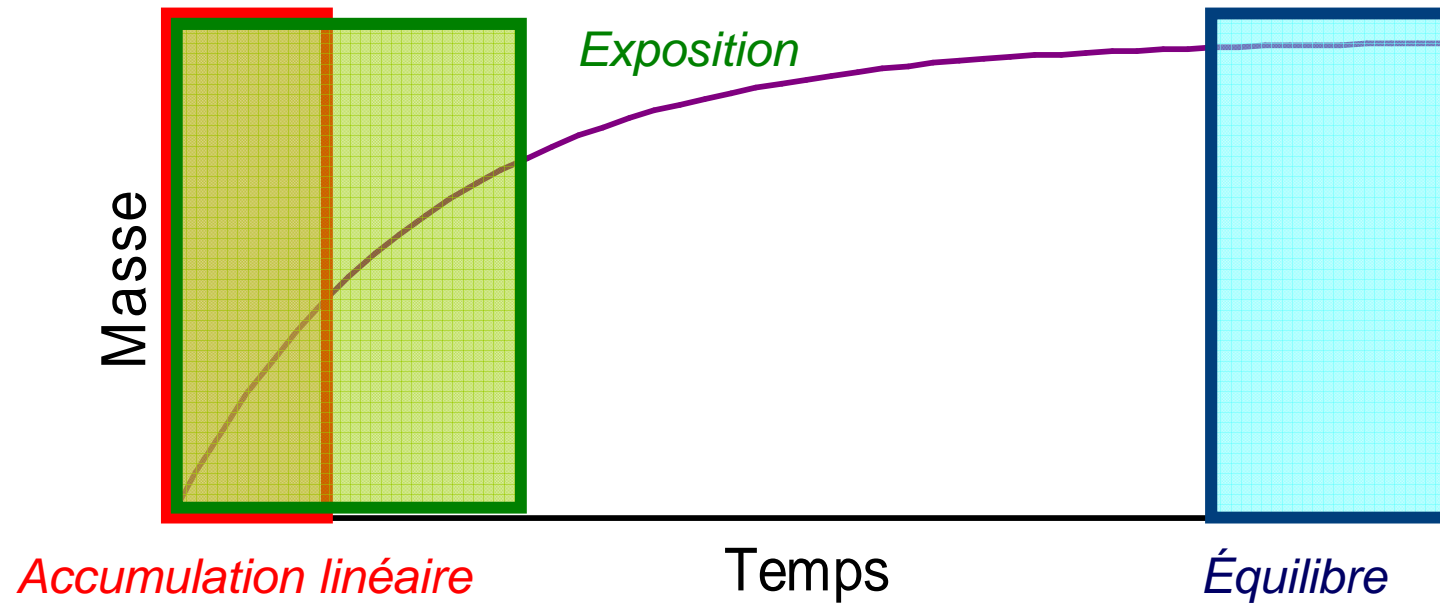
Exposition

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