



**HAL**  
open science

## Developpement et application in situ de la technique SBSE pour l'échantillonnage et le dosage de pesticides dans l'eau

C. Margoum, C. Guillemain, D. Lavieille, Marina Coquery

► **To cite this version:**

C. Margoum, C. Guillemain, D. Lavieille, Marina Coquery. Developpement et application in situ de la technique SBSE pour l'échantillonnage et le dosage de pesticides dans l'eau. 40eme congrès du Groupe Français des Pesticides, May 2010, Banyuls sur Mer, France. 4 p. hal-00555335

**HAL Id: hal-00555335**

**<https://hal.science/hal-00555335>**

Submitted on 13 Jan 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# DEVELOPPEMENT ET APPLICATION IN SITU DE LA TECHNIQUE SBSE POUR L'ECHANTILLONNAGE ET LE DOSAGE DE PESTICIDES DANS L'EAU

Christelle MARGOUM, Céline GUILLEMAIN, Delphine LAVIEILLE, Marina COQUERY

Cemagref, UR MALY, 3bis quai Chauveau 69336 Lyon cedex 09.  
christelle.margoum@cemagref.fr

## Introduction

L'application de la Directive Cadre Européenne sur l'eau (2000/60/CE) implique l'intensification des suivis de la qualité chimique des eaux de surface. Dans le cadre des réseaux de surveillance actuels, ces suivis s'appuient sur des prélèvements ponctuels réalisés au mieux une fois par mois, et sont donc peu représentatifs de la variabilité temporelle des concentrations. L'amélioration des techniques d'échantillonnage et d'analyse doit permettre de mieux répondre à ces enjeux, en terme de représentativité et de sensibilité. Différentes stratégies peuvent être mises en œuvre : prélèvements automatisés (fractionnés, moyennés hebdomadaires) asservis au temps ou au débit (Rabiet *et al.*, 2010), ou échantillonnage passif. Dans ce dernier cas, les principaux outils développés sont des échantillonneurs de type POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Samplers) pour les molécules hydrophiles ou SPMD (Semi Permeable Membrane Device) pour les contaminants plus hydrophobes (Alvarez *et al.*, 2004 ; Huckins *et al.*, 2002).

La technique SBSE (Stir Bar Sorptive extraction) est une méthode d'extraction de contaminants organiques sans solvant, dont le principe et les applications sont bien documentées (Prieto *et al.*, 2010). L'utilisation de cette technique directement sur site - en tant qu'échantillonneur intégratif - a par ailleurs été reportée dans la littérature pour des contaminants hydrophobes (Roy *et al.*, 2005) mais jamais pour des pesticides.

L'objectif de l'étude présentée ici est (i) de développer et valider la technique d'extraction sur barreaux SBSE couplée à un dosage par HPLC-ESI(+)-MS/MS pour quantifier 16 pesticides de propriétés physico-chimiques différentes et (ii) de réaliser des premiers essais d'application *in situ* de cette technique pour la mesure des pesticides dans des eaux de surface.

## Matériels et méthodes

### 1. Pesticides sélectionnés

Seize pesticides et métabolites de familles et caractéristiques physico-chimiques distinctes et fréquemment retrouvés dans les eaux de surface de bassin versant viticole (Rabiet *et al.*, 2010) ont été sélectionnés pour cette étude : azoxystrobine (AZS), chlorfenvinphos (CFV), chlorpyriphos éthyl (CPE), diflufénicanil (DFP), dimétomorphe (DMM), diuron (DIU), 3,4-

dichloroaniline (DCA), 3-(3,4-dichlorophényl)-1méthylurée (DCPMU), fénitrothion (FNT), flufénoxuron (FFX), isoproturon (IPU), linuron (LINU), norfluzazon (NFZ), procymidone (PCM), spiroxamine (SPX) et tébuconazole (TBZ).

## 2. Développement et validation de la méthode d'extraction en batch sur barreau SBSE

L'extraction de pesticides dans l'eau par SBSE, suivie d'une désorption liquide et d'un dosage de l'extrait par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem, a été développée et validée suivant la norme AFNOR T90-210 (2009). 20 mL d'eau préalablement filtrée sur filtre en fibre de verre GF-F Whatman - 0,7  $\mu\text{m}$  (Sodipro) sont dopés avec un traceur analytique puis extraits à l'aide d'un barreau aimanté (20mm, Twister, Gerstel) recouvert d'un film en polydiméthylsiloxane (1mm). Les pesticides adsorbés sur le barreau sont ensuite désorbés aux ultrasons dans 200  $\mu\text{L}$  d'un mélange méthanol/acétonitrile (50/50, v/v). Le dosage des extraits organiques est réalisé sur une colonne Atlantis T3 (2,1 x 100mm ; porosité 3 $\mu\text{m}$ , Waters) par HPLC-ESI(+)-MS/MS (LC Agilent 1100 et MS triple quadripole API4000, AB Sciex) avec une méthode d'étalonnage interne (diuron D6). Pour chaque composé 2 transitions sont utilisées pour l'identification, la confirmation et la quantification.

## 3. Application *in situ*

Des barreaux SBSE ont été déployés dans un cours d'eau d'un bassin versant viticole (Rabiet *et al*, 2010) pour être utilisés en tant qu'échantillonneurs intégratifs. Après une ou deux semaines d'exposition, les barreaux sont récupérés puis désorbés et analysés selon le protocole décrit ci-dessus. La masse de chaque pesticide adsorbée sur le barreau pendant la durée d'exposition est comparée à celle obtenue lors de l'extraction par SBSE en batch d'échantillons d'eau « moyennés hebdomadaires », collectés à l'aide d'un préleveur automatisé. Deux campagnes d'études ont été conduites afin d'évaluer la répétabilité de la mesure et d'obtenir une première estimation des cinétiques d'accumulation (grâce à des durées d'exposition variables).

## Résultats et discussion

Les conditions d'extraction fixées suite à l'optimisation de la méthode sont synthétisées dans le Tableau 1. La quantification des pesticides est systématiquement réalisée à l'aide d'une gamme extraite (eau dopée à différents niveaux de concentrations puis extraite sur barreau). Les limites de quantification obtenues (en échantillons d'eau réels dopés) sont comprises entre 0,02 et 1  $\mu\text{g/L}$  selon les molécules. Les rendements d'extraction s'étendent de 86 à 118 % avec des coefficients de variation inférieurs à 15 % (n=30).

Tableau 1 : Paramètres d'extraction sur barreau SBSE

Paramètre	Temps d'extraction	Vitesse d'agitation	Ajout de NaCl	Temps de désorption
Valeur	3 h	800 tr/min	10% (M/V)	15 min

Afin d'améliorer les performances de cet outil en terme de sensibilité, nous avons proposé d'utiliser les barreaux SBSE en tant qu'échantillonneurs intégratifs directement dans le cours d'eau. L'application *in situ* des barreaux a permis de tester leur résistance à l'abrasion lorsqu'ils sont plongés dans la rivière pendant plusieurs jours. Les résultats des deux campagnes, réalisées en juin et octobre 2009, sont présentés sur les Figures 1 et 2. Seuls les pesticides détectés et quantifiés apparaissent sur ces graphes.

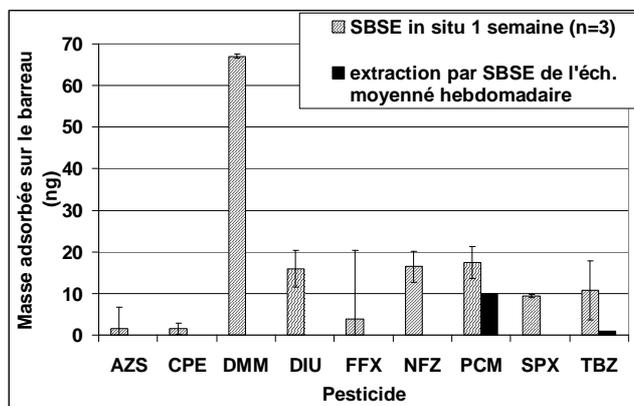


Figure 1 : Comparaison des masses de pesticides adsorbées sur les barreaux SBSE exposés *in situ* sur ceux utilisés pour l'extraction en batch de l'échantillon moyenné hebdomadaire (juin 2009).

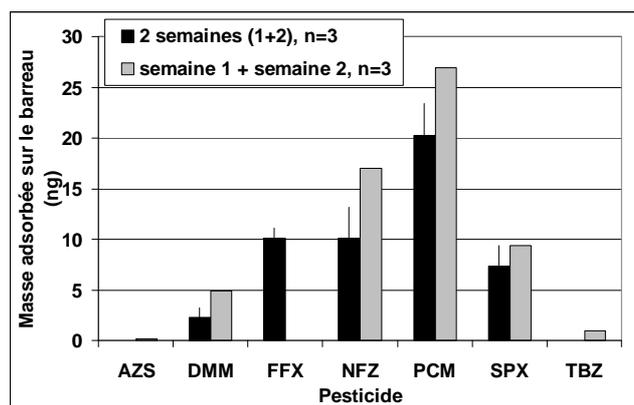


Figure 2 : Comparaison des masses de pesticides adsorbées soit sur des barreaux SBSE exposés *in situ* pendant 2 semaines, soit sur des barreaux SBSE déposés consécutivement pendant la même période (2 x 1 semaine, octobre 2009).

Ces premières expériences permettent d'évaluer et de comparer la masse de pesticides accumulés sur les barreaux pendant la période d'exposition *in situ*. La Figure 1 montre que les barreaux SBSE utilisés en tant qu'échantillonneurs intégratifs sont performants pour détecter et quantifier des pesticides de caractéristiques physico-chimiques différentes ( $2,5 < \log K_{ow} < 3,7$ ) à l'état de traces en rivière. Les résultats présentés sur la Figure 2 donnent une première approche des cinétiques d'accumulation des pesticides sur les barreaux, qui semblent dépendantes du composé. En effet, pour détecter le flufenoxuron (FFX), la durée d'exposition nécessaire des barreaux doit être prolongée jusqu'à deux semaines, tandis que pour le tébuconazole (TBZ) ou l'azoxystrobine (AZS), cette durée paraît trop longue. La phase d'étalonnage en laboratoire devrait permettre d'optimiser cette durée d'exposition et d'étudier l'influence de paramètres externes (tels que vitesse du courant, force ionique du milieu...).

Sur les 2 campagnes d'exposition, le nombre de molécules détectées grâce aux SBSE exposés *in situ* est comparable aux résultats obtenus après extraction par SPE des échantillons d'eau moyennés hebdomadaires, voire supérieur pour la campagne d'octobre 2009.

## Conclusion

La technique d'extraction de pesticides sur barreau SBSE suivie d'une désorption chimique et d'un dosage par HPLC-MS/MS a été développée, validée et appliquée à des échantillons d'eau de surface. Malgré les limites de quantification relativement élevées (0,02 à 1 µg/L), cette méthode rapide et robuste présente des avantages certains : utilisation de peu de solvant, possibilité de conservation facilitée des extraits.

Cette étude présente une première application *in situ* des barreaux SBSE en tant qu'échantillonneurs intégratifs pour détecter et quantifier les pesticides. Les premiers résultats nous encouragent à poursuivre l'investigation de cette technique d'échantillonnage *in situ*. En effet, nous avons montré que l'exposition pendant une ou deux semaines des barreaux dans le cours d'eau permet de détecter un nombre nettement plus important de molécules de pesticides que lors de l'extraction par SBSE d'échantillons intégrés pendant la même période ; les résultats obtenus étant par ailleurs comparables avec ceux d'autres types d'échantillonneurs intégratifs (POCIS) déployés sur le même site.

## Remerciements

Les auteurs remercient le pôle de compétitivité AXELERA-projet DEMA et l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA) pour le cofinancement de l'étude.

## Références

- Alvarez D. A., Petty J. D., Huckins J. N., Jones-Lepp T. L., Getting D. T., Goddard J. P., Manahan S. E. (2004). Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 23:1640-1648.
- Huckins J. N., Petty J. D., Lebo J. A., Almeida F. V., Booij K., Alvarez D. A., Clark R. C., Mogensen B. B. (2002). Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environmental Science & Technology*. 36:85-91.
- Prieto A., Basauri O., Rodil R., Usobiaga A., Fernández L.A., Etxebarria N., Zuloaga O. (2010). Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. *Journal of Chromatography A*. 1217:2642-2666.
- Rabiet M., Margoum C., Gouy V., Carluier N.; Coquery M. (2010). Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution*. 158:737-748.
- Roy G., Vuillemin R., Guyomarch J. (2005). On-site determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater by stir bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption GC-MS. *Talanta*. 66:540-546.