HAL
open science

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

A. Assoumani, C. Margoum, S. Chataing, C. Guillemain, Nicolas Mazzella, Marina Coquery

To cite this version:

A. Assoumani, C. Margoum, S. Chataing, C. Guillemain, Nicolas Mazzella, et al.. Développement et application in situ de l'extraction sur barreau pour la quantification de pesticides agricoles dans les eaux de surface. 42eme congrès du groupe français des pesticides, May 2012, Poitiers, France. 6 p. hal-01355197

HAL Id: hal-01355197

https://hal.science/hal-01355197v1

Submitted on 22 Aug 2016

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.

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

Assoumani Azziz [(1)], Margoum Christelle [(1)], Chataing Sophie [(1)], Guillemain Céline [(1)], Mazzella Nicolas [(2)], Coquery Marina [(1)]

(1) Irstea – UR MALY – Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions 3 bis quai Chauveau – CP 220, F-69336 Lyon, France – azziz.assoumani@irstea.fr
(2) Irstea – UR REBX – Réseaux, Epuration et Qualité des Eaux 50 avenue de Verdun, Gazinet, 33612 Cestas cedex

1. Introduction

Le suivi des contaminations de l'environnement aquatique par des micropolluants organiques tels que les pesticides est un enjeu majeur dans les politiques de préservation du bon état chimique et écologique des masses d'eau. L'échantillonnage passif est une technique récemment développée qui représente d'ores et déjà une alternative simple et économique aux échantillonnages ponctuel et moyennés automatisés pour la détermination d'estimations réalistes de la contamination des eaux de surface par des micropolluants organiques (Namieśnik et al., 2005). Cette technique permet la détermination de concentrations moyennes des composés cibles, intégrées sur la période d'exposition de l'échantillonneur passif dans le milieu aquatique, mais nécessite un étalonnage préalable réalisé en conditions contrôlées de laboratoire. En d'autres termes, la cinétique d'accumulation des contaminants d'intérêt dans l'échantillonneur doit être étudiée dans le but de déterminer les taux d'échantillonnage correspondants, nécessaires au calcul des concentrations moyennes. Plusieurs échantillonneurs passifs ont été développés au cours de ces deux dernières décennies, avec pour cibles différents micropolluants organiques, aux propriétés physico-chimiques variées (Seethapathy et al., 2008). Les composés hydrophobes tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les polychlorobiphényles sont généralement échantillonnés par le dispositif SemiPermeable Membrane Device (SPMD) (Namieśnik et al., 2005), tandis que le Polar Organic Compound Integrative Sampler (POCIS) a montré de bons résultats vis-à-vis des micropolluants organiques polaires tels que les produits pharmaceutiques et les pesticides hydrophiles (Alvarez et al., 2004; Mazzella et al., 2008). Néanmoins, l'échantillonnage passif de pesticides hydrophobes a pour l'instant fait l'objet de peu d'études.

L'extraction sur barreau aimanté (Stir Bar Sorptive Extraction - SBSE) est une technique d'extraction sans solvant de composés organiques moyennement hydrophobes à hydrophobes (valeurs de log Kow allant de 2 à 5), dans les matrices aqueuses ou dans l'air (Baltussen et al., 1999). L'extraction d'un échantillon est réalisée grâce à un barreau constitué d'un aimant enfermé dans une tige en verre recouverte d'un film de polydiméthylsiloxane (PDMS). Les composés extraits sont ensuite désorbés de façon thermique ou chimique, avant leur analyse par chromatographie gazeuse ou liquide. Cette technique a récemment été appliquée in situ pour l'analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans des eaux marines (Roy et al., 2005). L'objectif de cette étude est de développer et de valider l'application in situ de la SBSE (« Passive SBSE ») en tant que technique d'échantillonnage passif pour le suivi de 16 pesticides dans une rivière d'un bassin versant agricole, situé dans le Beaujolais (69).

CemOA : archive ouverte d'Irstea / Cemagref

2. Matériel et méthodes

2.1. Pesticides sélectionnés

Seize pesticides et métabolites ont été sélectionnés pour cette étude : acétochlore, atrazine, azoxystrobine, chlorfenvinphos, chlorpyriphos éthyl, 3,4-dichloroaniline, diflufénicanil, diméthomorphe, fénitrothion, flufénoxuron, isoproturon, métolachlore, norflurazon, procymidone, simazine, et tébuconazole. Ces composés, de familles et caractéristiques physico-chimiques variées (2,3 < log Kow < 5,0), sont fréquemment retrouvés dans les eaux de surface de bassins versants viticoles (Rabiet et al., 2010). Les gammes de solutions étalons ont été préparées à partir de solutions de matières actives de pesticides (TechLab, Metz, France).

II.2. Etalonnage en laboratoire

Les barreaux SBSE (20 mm et épaisseur de film 1 mm, pour un volume de 126 µL) utilisés lors de l'étalonnage ont été fournis par Gerstel (Mülheim a/d Ruhr, Allemagne). Les barreaux ont été placés dans des sacs de déploiement grillagés en plastique, afin de protéger le film de PDMS lors de son exposition. Afin de nous approcher des conditions hydrodynamiques des eaux de surface, nous avons effectué l'étalonnage des barreaux dans des canaux alimentés, au moyen de pompes individuelles, par de l'eau du robinet dopée avec les seize pesticides cibles. Un dopage en continu de l'eau du robinet a été réalisé afin de corriger la sorption des pesticides sur le système d'étalonnage et ainsi maintenir les concentrations de pesticides constantes durant l'étalonnage,. Le suivi de la cinétique d'accumulation des pesticides cibles sur les barreaux SBSE a été réalisé pendant 7 jours. Chaque barreau prélevé a été rincé à l'eau ultra pure, séché à l'aide de papier non pelucheux Kimwipes®, puis placé à -18°C pendant au moins une nuit avant la désorption et l'analyse des pesticides accumulés.

II.3. Passive SBSE et analyse chimique

L'extraction in situ des pesticides cibles a été effectuée à l'aide des mêmes barreaux SBSE que lors de l'étalonnage. Les barreaux ont également été placés dans des sacs de déploiement grillagés en plastique. Ces sacs ont ensuite été disposés dans des cagettes pour l'exposition dans les rivières. Après la période d'exposition in situ, les barreaux SBSE ont été rincés à l'eau ultra pure, séchés sur papier non pelucheux, puis placés à -18°C pendant au moins une nuit. Les barreaux utilisés sur site pour l'extraction in situ et ceux employés lors de l'étalonnage ont été désorbés chimiquement (LD) par ultrasons pendant 15 min dans 200 µL d'un mélange méthanol/acétonitrile (50/50, v/v). L'analyse a ensuite été réalisée par HPLC-ESI(+)-MS/MS (LC Agilent 1100 et MS triple quadripôle API4000, AB Sciex). La quantification a été réalisée par étalonnage interne à l'aide du diuron D6.

II.4. Site de l'étude

L'étude s'est déroulée dans deux rivières, la Morcille et l'Ardières, situées dans un bassin versant du Haut Beaujolais, à 70 km au nord de Lyon. Ce bassin est principalement occupé par des vignobles et la contamination des eaux de surface par les pesticides y est avérée (Rabiet et al., 2010). Trois sites d'étude par rivière ont été sélectionnés : un site amont, un site intermédiaire et un site aval. Des triplicats de barreaux SBSE ont été placés à chacun des six sites durant des périodes d'une ou deux semaines. Deux campagnes de déploiement de 4 semaines ont été réalisées, au cours des mois de juin 2010 et juin 2011. Afin d'évaluer les performances de la technique Passive SBSE, des échantillons ponctuels et moyennés, prélevés par des automates asservis au temps et au volume (Bühler 4010, Hach-Lange) ont été collectés au site intermédiaire sur la Morcille et des échantillons

CemOA : archive ouverte d'Irstea / Cemagref

ponctuels et moyennés temps ont été collectés au site aval sur l'Ardières (Pizay). Enfin, des POCIS ont été déployés aux six sites d'étude durant deux périodes de deux semaines, lors des deux campagnes de déploiement.

3. Résultats et discussion

3.1. Etalonnage des barreaux SBSE

L'étalonnage des barreaux SBSE a été réalisé en laboratoire afin de pouvoir déterminer les taux d'échantillonnage des pesticides et de calculer ultérieurement leurs concentrations moyennes lors des campagnes d'exposition sur le terrain. Les barreaux ont été exposés aux 16 pesticides cibles à des concentrations constantes, en conditions dynamiques et pendant 7 jours.

Les pesticides à l'étude ont montré une cinétique d'accumulation semblable à la théorie (Greenwood et al., 2007), avec une première phase qui correspond à l'accumulation linéaire. La cinétique d'accumulation diminue ensuite jusqu'à atteindre un plateau qui correspond à la phase d'équilibre. La période d'accumulation linéaire correspond à la durée pendant laquelle l'échantillonneur passif peut être exposé dans un milieu et donner par calcul une concentration moyenne intégrée sur la période d'exposition. Au-delà de cette zone d'accumulation linéaire, la concentration moyenne calculée est considérée non intégrative. Ainsi, un échantillonneur passif qui accumule les micropolluants de manière linéaire sur une longue période permet d'obtenir une concentration moyenne relative à une large période d'exposition. Les périodes d'accumulation linéaire des pesticides étudiés ont été déterminées ; elles varient de 32 h à 96 h. Pour des raisons logistiques, les barreaux SBSE ont été exposés dans l'eau de rivière pendant 1 à 2 semaines. Ainsi, les concentrations moyennes qui ont été déterminées dans cette étude ne peuvent être considérées intégratives et peuvent comporter un léger biais par rapport à la valeur réelle. Cette cinétique rapide, qui a pour conséquence des périodes d'accumulation linéaire courtes, donne néanmoins à la passive SBSE une grande réactivité, et la possibilité d'intégrer des pics de pollution fugaces de quelques heures.

3.2. Comparaison de la Passive SBSE et de l'échantillonnage ponctuel

L'échantillonnage ponctuel est encore la stratégie largement appliquée dans les réseaux de surveillance de la qualité des eaux. Cependant, dans le cas d'hydrosystèmes à forte variabilité, cette technique ne permet pas- à moins d'effectuer un grand nombre de prélèvements- de suivre les pics de pollution fugaces. Dans le but de comparer la représentativité temporelle de la Passive SBSE et de l'échantillonnage ponctuel, des triplicats de barreaux SBSE ont été placés à l'aval de la Morcille pendant deux semaines, et un échantillon ponctuel a été prélevé au même endroit lors du déploiement et de la récupération des barreaux SBSE. La Figure 1 présente les concentrations cumulées des pesticides, classés par usage, déterminés à l'aide de la Passive SBSE et d'échantillons d'eau ponctuels prélevés en début et fin d'exposition des barreaux, lors de la campagne d'exposition de juin 2010. Les échantillons ponctuels ont été extraits sur phase solide (SPE) puis les concentrations de pesticides ont été déterminées par LC-MS/MS. Les résultats montrent de fortes concentrations d'insecticides (majoritairement le chlorpyriphos éthyl) captés par la Passive SBSE. Les barreaux semblent avoir intégré un pic de concentration, provoqué par une crue qui s'est produite deux jours avant la fin de la période d'exposition. En revanche, ce pic de pollution n'a pu être détecté dans l'échantillon ponctuel prélevé en fin d'exposition des barreaux.

CemOA : archive ouverte d'Irstea / Cemagref

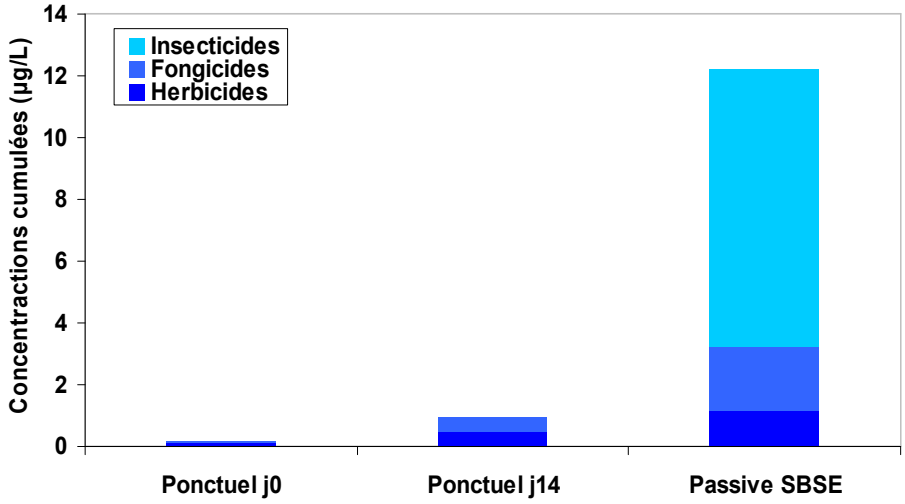
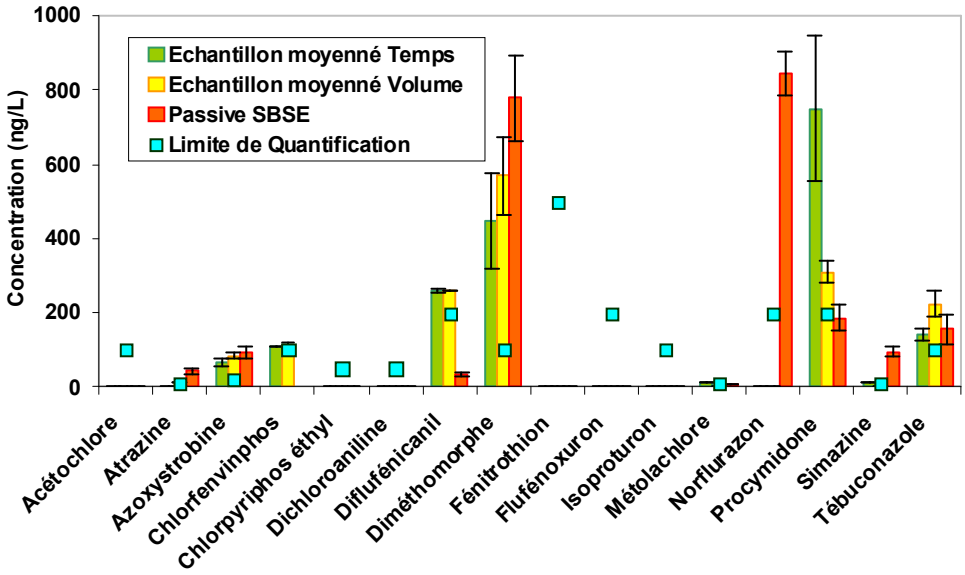


Figure 1. Concentrations cumulées des pesticides, regroupés par usage, au site aval de la Morcille en fonction du type d'échantillonnage (Campagne juin 2010)

3.3. Comparaison des techniques d'échantillonnages actif et passif

Afin de déterminer des concentrations moyennes de pesticides, des triplicats de barreaux SBSE ont été déployés durant 4 périodes d'une semaine au point intermédiaire de la Morcille (Les Versauds) et à l'aval de l'Ardières (Pizay), lors des deux campagnes d'exposition.



(a)

Figure 2 : Concentrations des pesticides, au site intermédiaire de la Morcille, obtenues par différents types d'échantillonnage, lors des campagnes d'exposition de juin 2010 (a) et juin 2011 (b)

Parallèlement, des échantillons d'eau ont été prélevés aux mêmes sites (ponctuels, moyenné temps et moyenné volume) et ont été extraits par SBSE au laboratoire et analysés par LD-LC-MS/MS. Dans la Figure 2, les concentrations des pesticides dans le cours d'eau au site intermédiaire de la Morcille, obtenues par les différentes techniques d'échantillonnage actif, sont comparées aux

CemOA : archive ouverte d'Irstea / Cemagref

concentrations moyennes obtenues par la Passive SBSE, pour la campagne du mois de juin 2010. Les échantillonnages moyennés asservis au temps et au volume passé, et la passive SBSE ont conduit à des valeurs de concentrations similaires pour plusieurs pesticides tels que le tébuconazole, l'azoxystrobine et le diméthomorphe. Des résultats similaires ont été obtenus lors de la campagne du mois de juin 2011. La passive SBSE semble permettre d'obtenir une information similaire à celle des techniques d'échantillonnage automatisé, pour un coût et des moyens logistiques moindres.

3.4. Comparaison des performances du POCIS et de la Passive SBSE

Des POCIS ont été déployés aux six sites d'étude lors des deux campagnes d'exposition afin de comparer les performances de la Passive SBSE à cette technique d'échantillonnage passif, qui a déjà fait l'objet de plusieurs études sur le suivi des pesticides dans le milieu aquatique. La figure 3 montre les concentrations de pesticides communs aux deux techniques d'échantillonnage passif et classés par ordre croissant de leurs valeurs de log Kow, pour le site d'étude situé à l'aval de l'Ardières. On observe que le POCIS a logiquement accumulé les pesticides les plus hydrophiles (azoxystrobine, diuron, diméthomorphe et DCPMU), tandis que les barreaux SBSE ont non seulement capté des pesticides hydrophiles mais également les plus hydrophobes (métolachlore et chlorpyriphos éthyl).

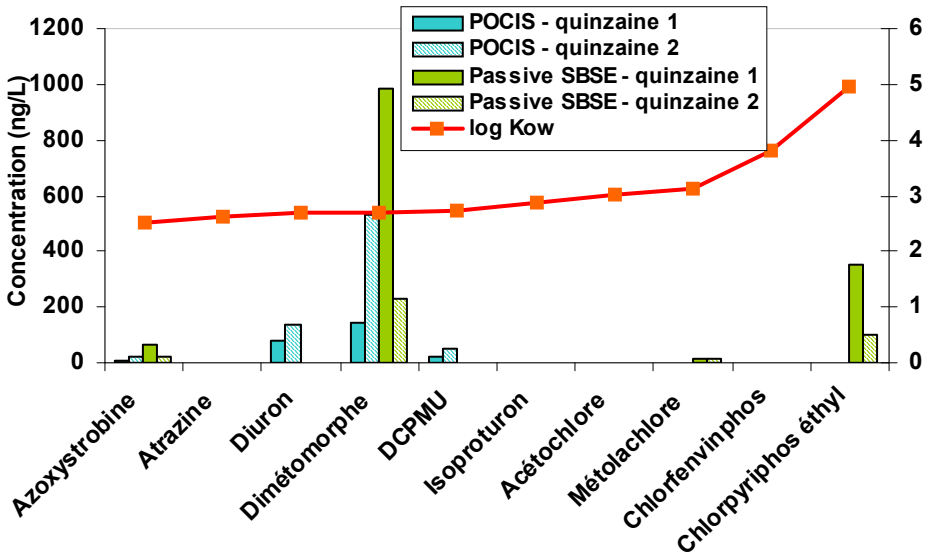


Figure 3 : Concentrations des pesticides, au site aval de l'Ardières (Pizay), obtenues à l'aide de la Passive SBSE et de POCIS, lors des campagnes d'exposition de juin 2010

De plus, les concentrations des pesticides données par ces deux techniques d'échantillonnage passif sont du même ordre de grandeur. Les différences observées pour le diméthomorphe pourraient être dues à des réactivités différentes des outils face aux variations de concentrations dans le milieu suivi. Ces résultats montrent que les POCIS et la Passive SBSE pourraient être deux outils complémentaires pour le suivi des concentrations d'une large gamme de pesticides dans les milieux aquatiques.

4. Conclusion

Nous avons étudié les performances de l'extraction SBSE appliquée in situ pour l'échantillonnage passif de pesticides moyennement hydrophobes à hydrophobes (avec des valeurs de log Kow allant de 2 à 5). Les résultats ont montré que cette technique permet l'intégration de pics de pollution et offre une meilleure représentativité temporelle des concentrations de pesticides ciblés que

CemOA : archive ouverte d'Irstea / Cemagref

l'échantillonnage ponctuel, dans le cas d'un hydrosystème soumis à de fortes variations. Nous avons également montré que la Passive SBSE permet obtenir des valeurs de concentrations des pesticides étudiés similaires aux échantillonnages moyennés, pour un coût et des moyens logistiques moindres. Enfin, l'application de POCIS et de barreaux SBSE aux mêmes sites d'étude a permis de montrer que les deux outils possèdent des performances similaires et, comme attendu, des domaines d'application complémentaires vis-à-vis de la polarité des molécules ciblées. La Passive SBSE semble tout à fait applicable à l'échantillonnage de pesticides à l'état de traces dans les cours d'eau de bassins versants agricoles.

Des manipulations sont actuellement en cours de réalisation dans le but de ralentir la cinétique d'accumulation des pesticides sur les barreaux SBSE et ainsi d'allonger leurs périodes d'accumulation linéaire. Par ailleurs, nous prévoyons d'étudier finement le temps de réponse de la Passive SBSE dans le cas d'une exposition à un pic de concentration dans le but de mieux interpréter les valeurs de concentrations moyennes obtenues par cette technique d'échantillonnage passif.

Mots-clés : Echantillonnage passif, pesticides, SBSE, eau de surface

5. Remerciements

Les auteurs remercient l'ONEMA (Office national de l'eau et des milieux aquatiques) pour son soutien financier, et Lucie Liger, Olivier Garcia et Bernard Motte pour leur appui technique et logistique.

Bibliographie

Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN, Jones-Lepp TL, Getting DT, Goddard JP, Manahan SE (2004) Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. Environmental Toxicology and Chemistry **23**: 1640–1648

Baltussen E, Sandra P, David F, Cramers C (1999) Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. Journal of Microcolumn Separations **11**: 737–747

Greenwood R, Mills G, Vrana B (2007) Passive sampling techniques in environmental monitoring (Comprehensive analytical chemistry, Vol. 48).

Mazzella N, Debenest T, Delmas F (2008) Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. Chemosphere **73**: 545–550

Namieśnik J, Zabiegala B, Kot-Wasik A, Partyka M, Wasik A (2005) Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry **381**: 279–301

Rabiet M, Margoum C, Gouy V, Carluer 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

Seethapathy S, G□recki T, Li X (2008) Passive sampling in environmental analysis. Journal of Chromatography **A 1184**: 234–253

CemOA : archive ouverte d'Irstea / Cemagref