

Projet PESPOT : Développement d'échantillonneurs passifs pour le suivi de pesticides et produits de transformation ultra-polaires dans les eaux

Vincent DUFOUR¹, Laure WIEST¹, Aurélie FILDIER¹, Christina BACH², Xavier DAUCHY², Mar ESPERANZA³, Jérôme ENAULT³ & Emmanuelle VULLIET¹

1. **Univ Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques**, UMR 5280, 5 rue de la Doua, F-69100 VILLEURBANNE, France – vincent.dufour@isa-lyon.fr
2. **ANSES, Laboratoire d'Hydrologie de Nancy**, 40 Rue Lionnois, F-54000 NANCY
3. **SUEZ, CIRSEE** (Centre International de Recherche Sur l'Eau et l'Environnement) – 38 rue du président Wilson, 78230 Le Pecq, France

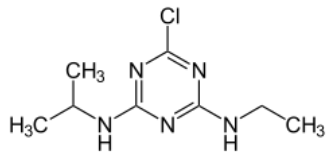
- L'eau potable est une ressource vitale, à forts enjeux
- Issue du traitement d'eaux naturelles (nappes, cours d'eaux)
- Aliment le plus contrôlé au quotidien en France
- Eau non conforme pour environ 10 % de la population en 2018



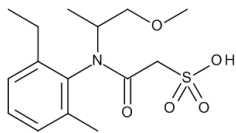
<0,5 µg/L pour la somme des pesticides
<0,1 µg/L par résidu de pesticide

Molécules déclassantes : majoritairement des herbicides

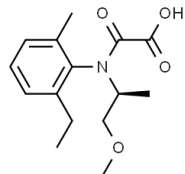
Atrazine (+ TPs)



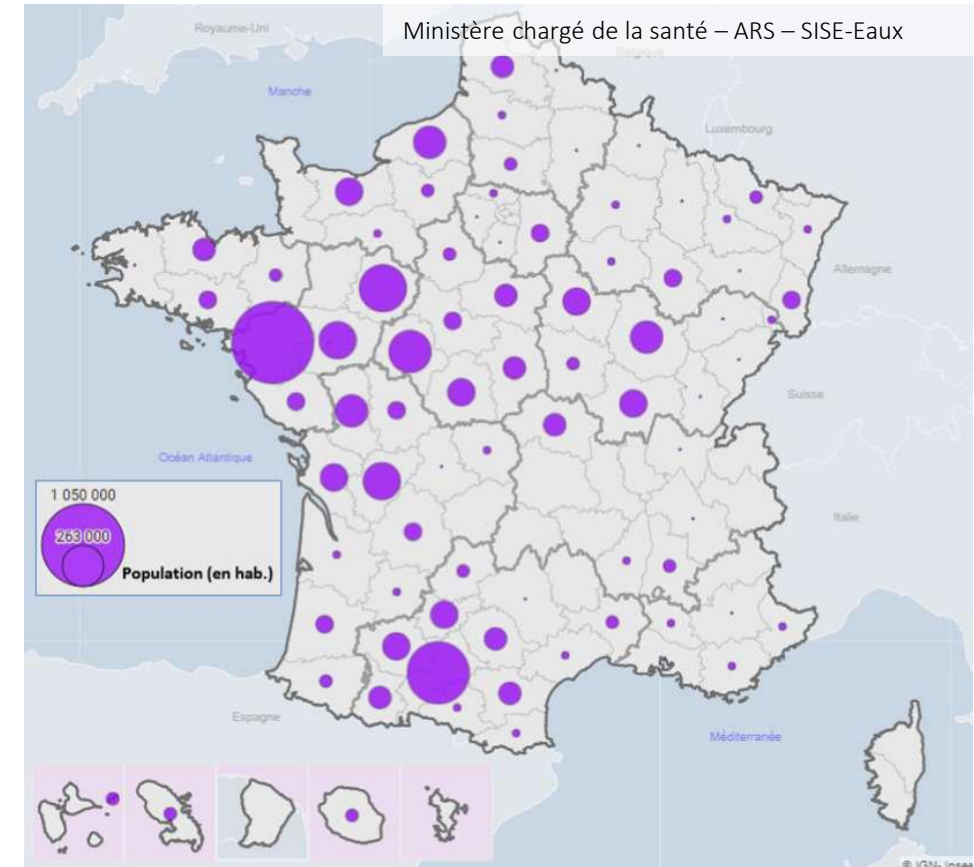
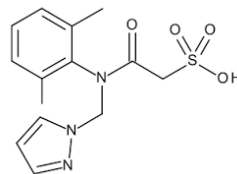
Métolachlore ESA



Métolachlore OXA



Métazachlore ESA



Population ayant été alimentée par une eau au moins une fois non conforme aux limites de qualité pour les pesticides (situations NC0, NC1 et NC2) – Année 2018

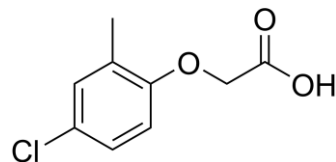
- Echantillonnage ponctuel
- Analyses ciblées
- Listes de substances jugées prioritaires

- Peu de recul sur les sous-produits d'oxydation

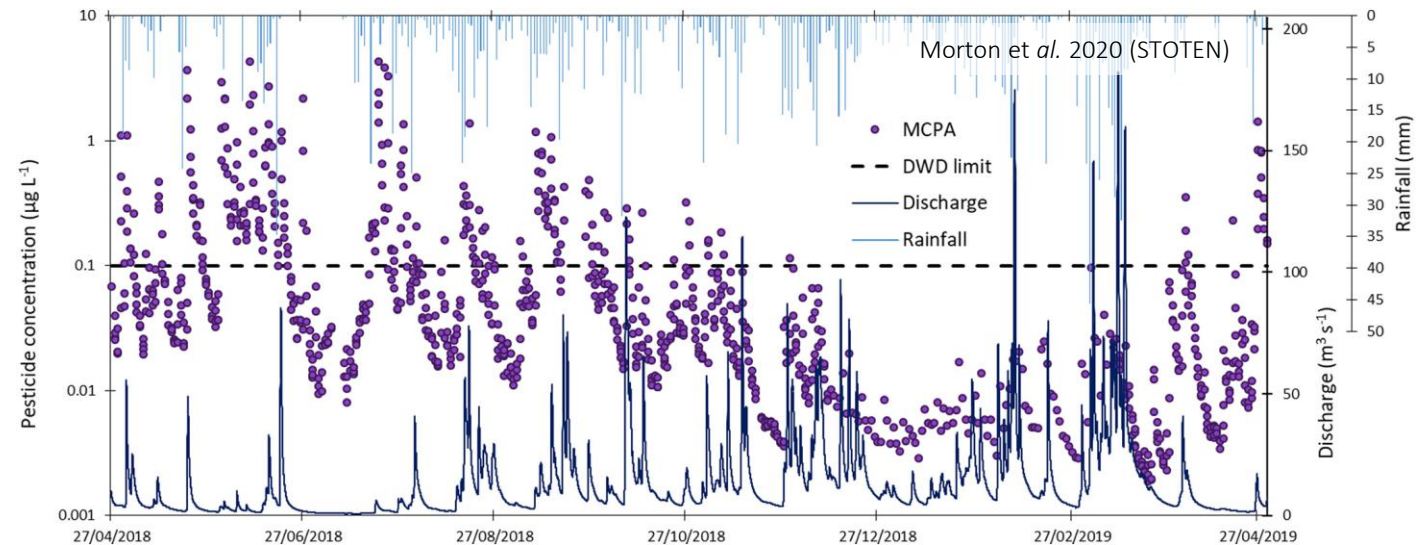
→ pas intégratif sur la durée (sous/sur-estimation)

→ profil de contamination incomplet
(produits de transformations et molécules ultra-polaires ($\log P < 1$) peu suivis)

→ méconnaissance sur leur présence



MCPA
LogP = -0,8
(ultra-polaire)



Concentration en MCPA (herbicide) dans la Rivière Derg (Islande) utilisée comme source pour potabiliser de l'eau

PESPOT = Occurrence des Pesticides Ultra Polaires dans les Eaux Potables

Identifier et caractériser les pesticides présents dans l'eau de distribution

Cibler les molécules polaires, produits de transformation, résidus d'oxydation

Faire le lien entre la ressource, le traitement et l'eau distribuée



Expertise analytique
Echantillonnage passif



Expertise analytique



Expertise analytique
Connaissance du réseau d'eau potable

- ➔ Développement d'une méthode d'échantillonnage adaptée (échantillonnage passif)
 - ➔ Développer une méthode séparative adaptée au molécules ultra-polaires
 - ➔ Identifier des molécules pertinentes à l'aide d'approches HRMS
- ➔ Alimenter la réflexion des instances publiques sur d'éventuelles actions à conduire

PESPOT = Occurrence des Pesticides Ultra Polaires dans les Eaux Potables

Identifier et caractériser les pesticides présents dans l'eau de distribution

Cibler les molécules polaires, produits de transformation, résidus d'oxydation

Faire le lien entre la ressource, le traitement et l'eau distribuée



Expertise analytique
Echantillonnage passif



Expertise analytique



Expertise analytique
Connaissance du réseau d'eau potable

→ Développement d'une méthode d'échantillonnage adaptée (échantillonnage passif)

→ Développer une méthode séparative adaptée au molécules ultra-polaires

→ Identifier des molécules pertinentes à l'aide d'approches HRMS

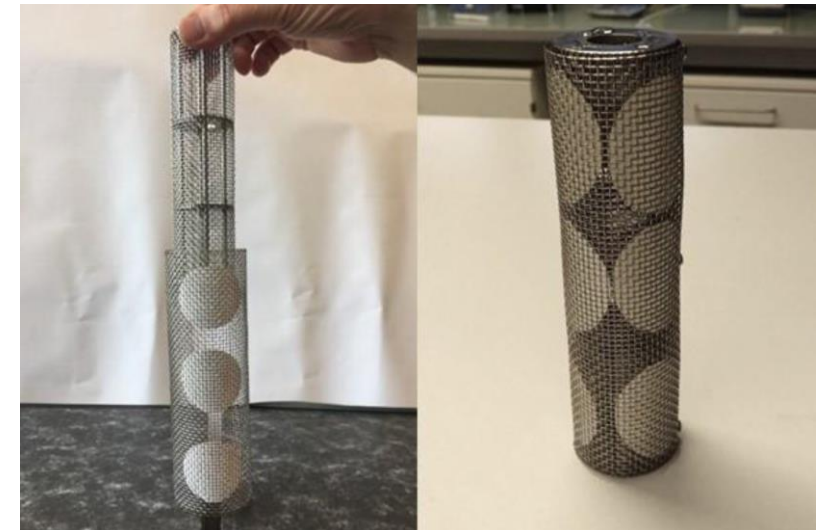
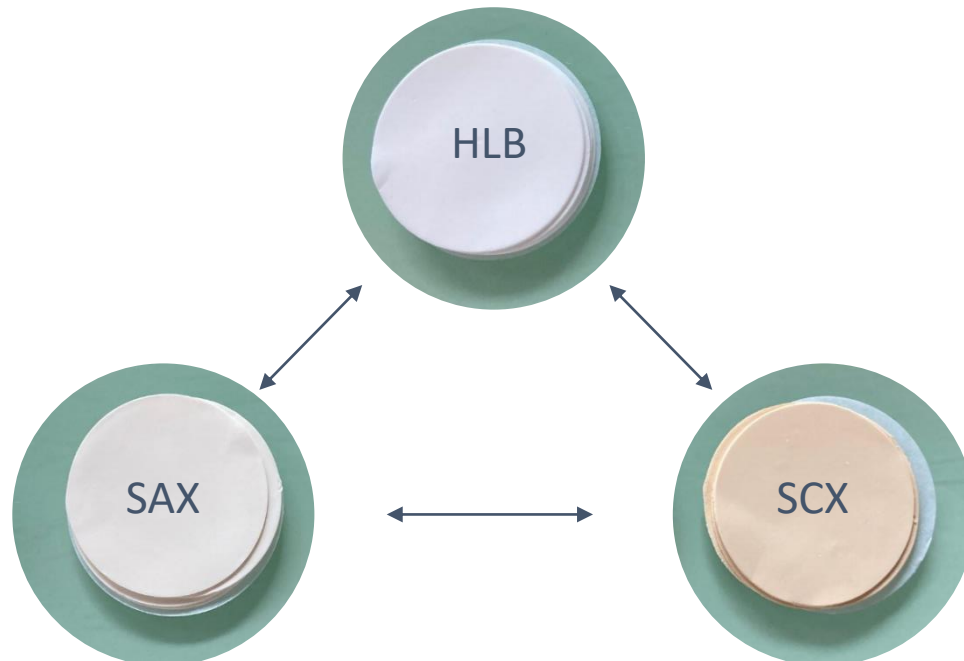
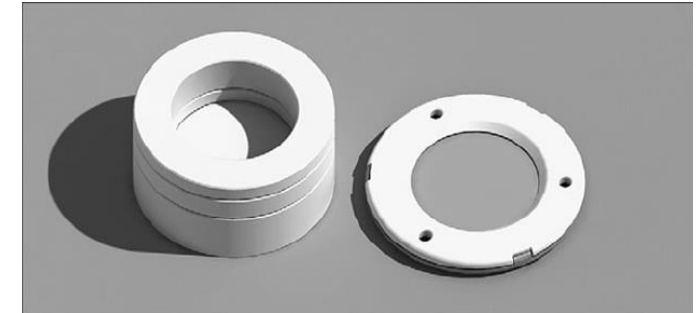
→ Alimenter la réflexion des instances publiques sur d'éventuelles actions à conduire

Echantillonnage passif

Dispositif permettant l'échantillonnage de molécules en continu sur une période de temps et sans apport énergétique.

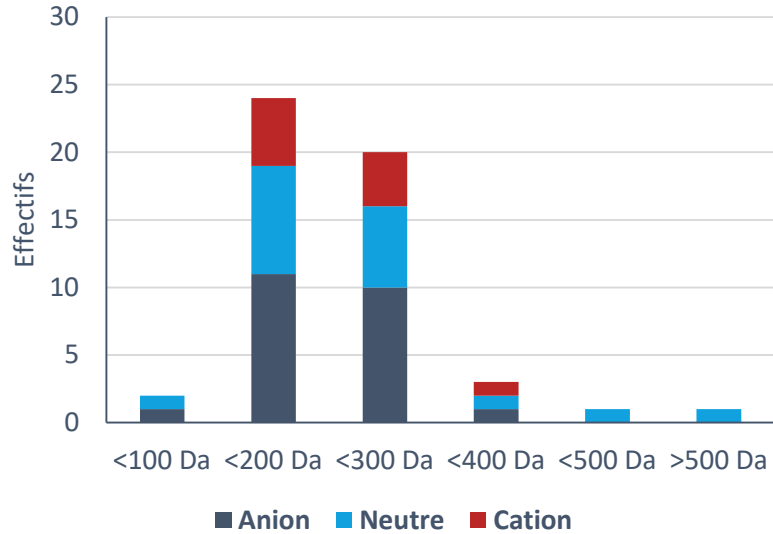
Chemcatchers™

- Premier design en 2000 [1] - Disque accumulateur
- Différentes versions successives – Gel de diffusion puis amincissement
- Adaptation aux nappes souterraines [2]

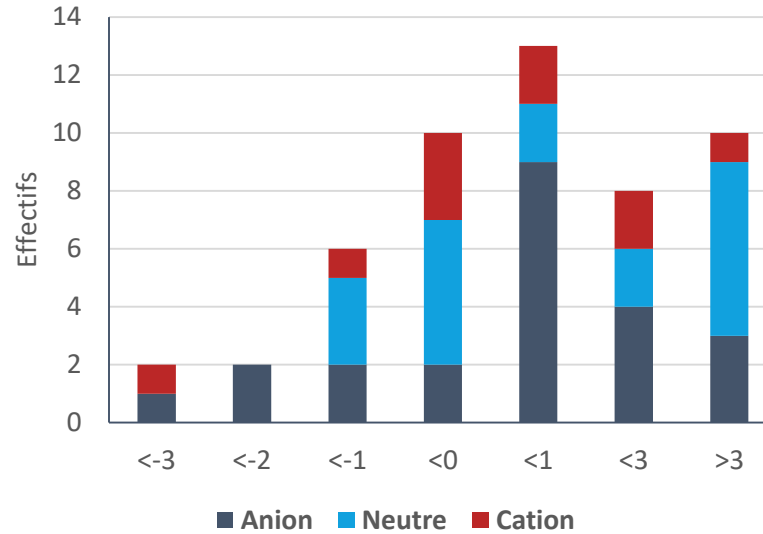


[1] Kingston et al., J. Environ. Monit. 2 (2000) 487
[2] Pinasseau et al., STotEn (2019) 672

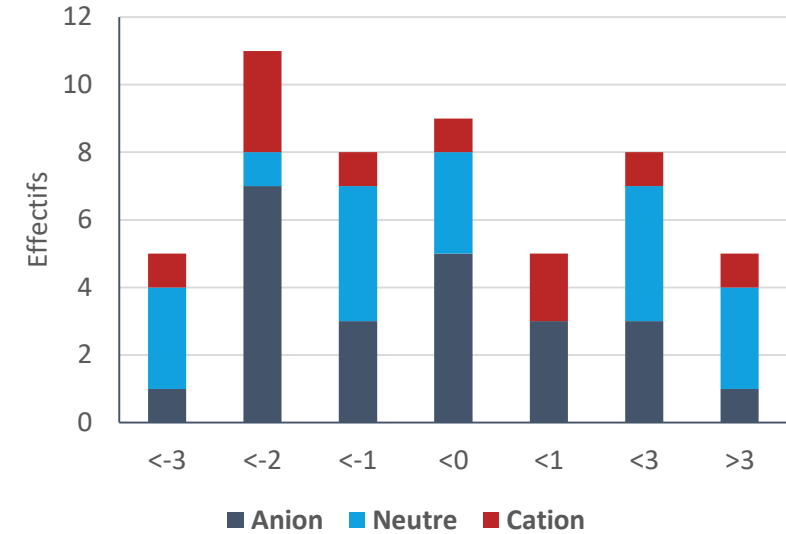
Rapport m/z



logP



logD - pH 6.5



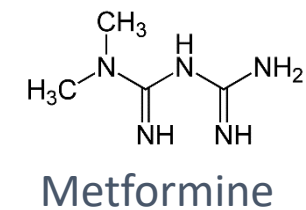
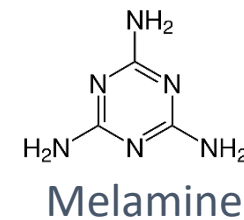
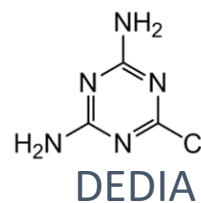
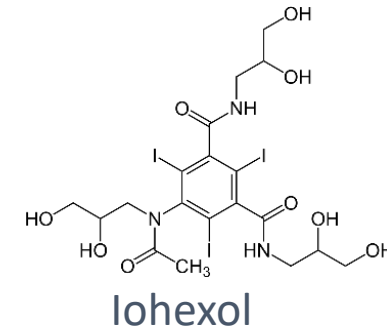
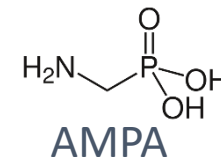
- 79 molécules issues de listes de priorisation (pesticides, produits de transformation, médicaments, etc.)

- 66 molécules infusées

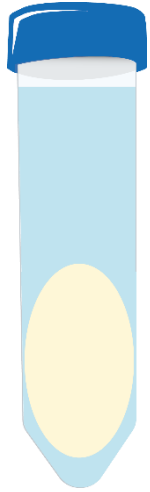
- 51 répondent en ESI +/-

- 23 anions
- 18 neutres
- 10 cations

pH 7

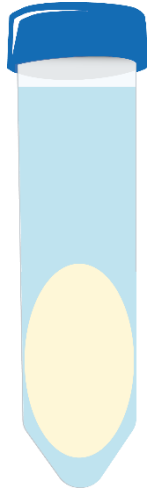


CONDITIONNEMENT



40 mL de solvants
rinçages successifs
à 11 rpm – 5 min

CONDITIONNEMENT

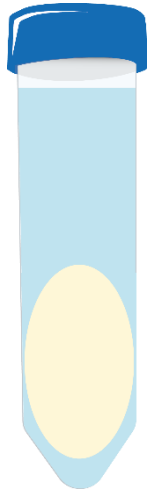


DOPAGE x3 – 200 µg/L



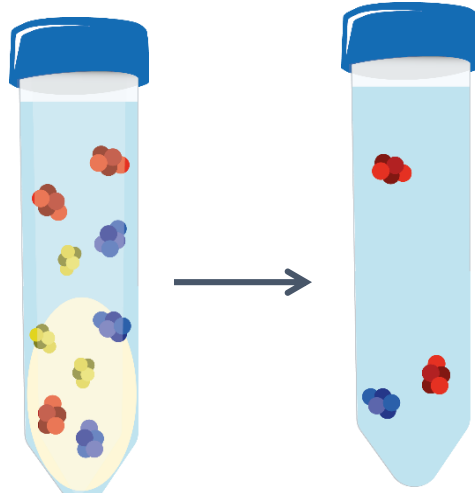
40 mL de solvants
rinçages successifs
à 11 rpm – 5 min

CONDITIONNEMENT

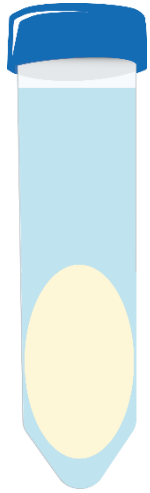


40 mL de solvants
rinçages successifs
à 11 rpm – 5 min

DOPAGE x3 – 200 µg/L



CONDITIONNEMENT

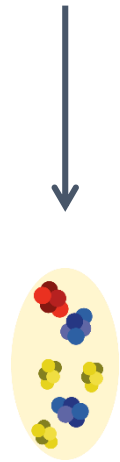


40 mL de solvants
rinçages successifs
à 11 rpm – 5 min

DOPAGE x3 – 200 µg/L

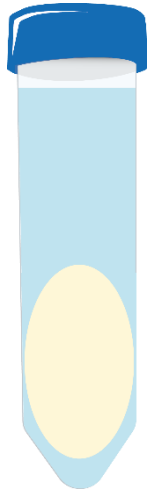


ELUTION



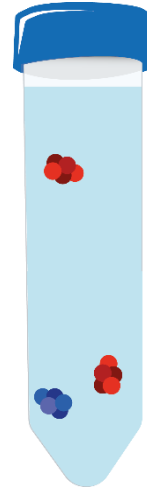
10 mL solvants
10 min
C2 – 90 rpm

CONDITIONNEMENT



40 mL de solvants
rinçages successifs
à 11 rpm – 5 min

DOPAGE x3 – 200 µg/L



ELUTION



10 mL solvants
10 min
C2 – 90 rpm

LC-MS/MS

Analyses en LC-MS/MS
1290 Agilent / 3200 QTrap Sciex
Acclaim™ RSLC 120 C18 – 2,2 µm 120A 2,1x100 mm

% échantillonnage
≠
% extraction

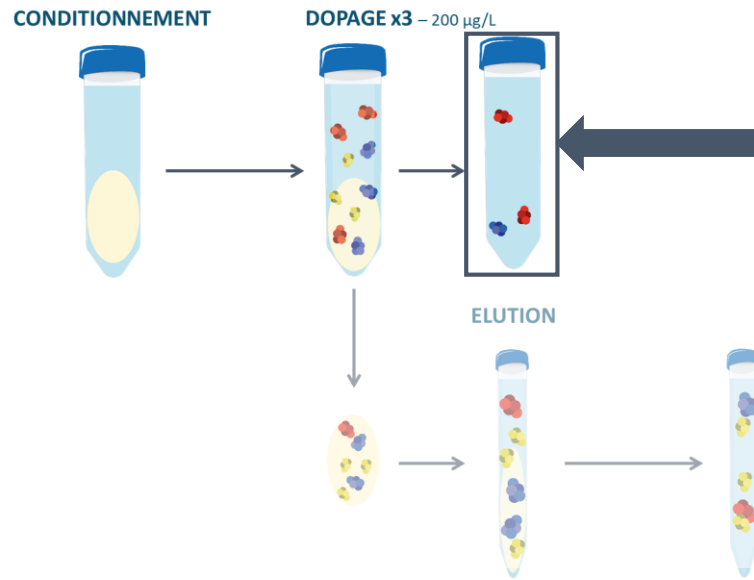


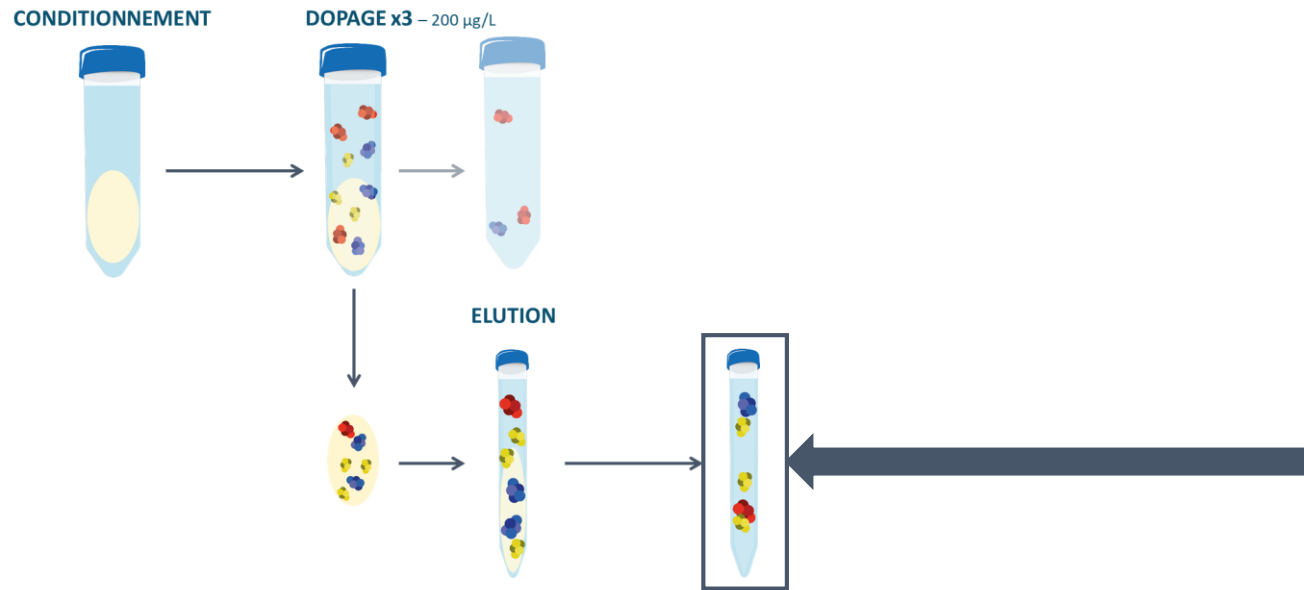
Table 1 : Effectif des molécules présentant une accumulation >50% des quantités exposées

	HLB	SAX	SCX
Cation	▶ 70%	40%	▶ 90%
Neutre	39%	39%	▶ 67%
Anion	35%	▶ 83%	30%
Somme	43%	59%	55%

Vérification des capacité accumulatrice des différents AttractSPE disk® Comparaison des taux de contamination du milieu avant / après exposition

- Bonne accumulation des contaminants
- Respect de la logique d'accumulation
- Complémentarité des phases accumulatrice choisies

**Est-ce que les molécules
sont extractibles ?**



Contrôle des quantités extraites des AttractSPE disks®

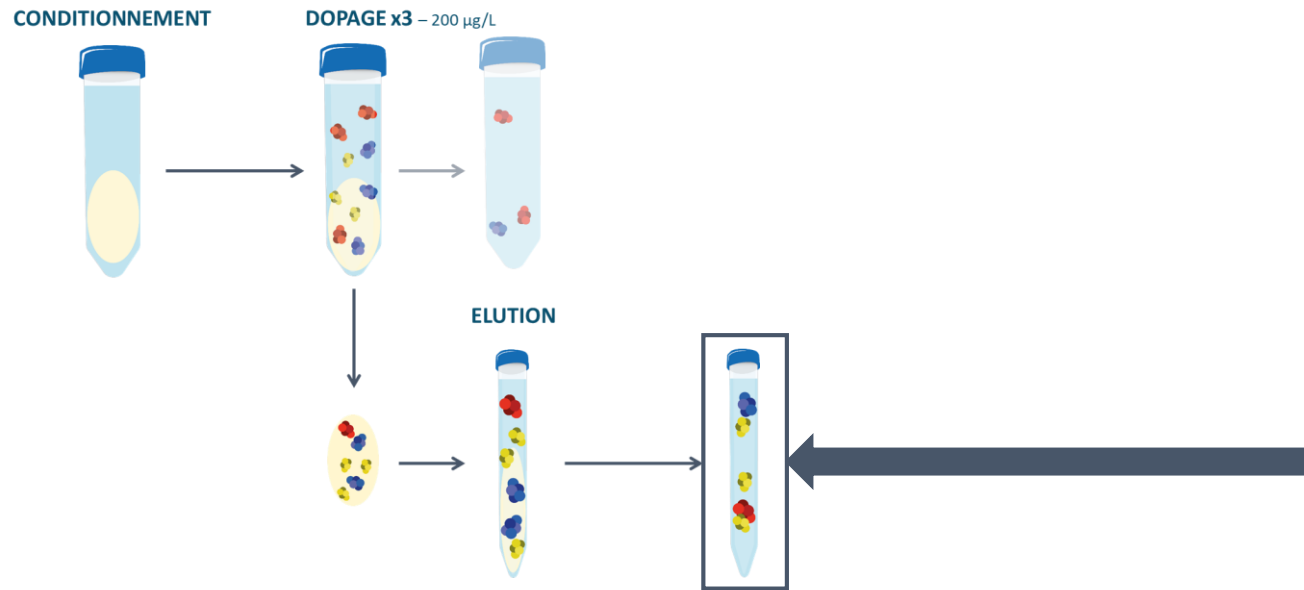
- Extraction de toutes les molécules sauf éthylène thiourée et CGA 369874
- HLB très polyvalente et a priori la plus performante

Table 2 : Effectifs des molécules quantifiées dans les extraits (%)

	HLB	SAX	SCX
Cation	▶ 100%	▶ 80%	▶ 80%
Neutre	▶ 94%	61%	67%
Anion	▶ 96%	61%	48%
Somme	96%	65%	61%

Table 3 : Moyennes relatives des quantités extraites (%)

	HLB	SAX	SCX
Cation	▶ 84	40	34
Neutre	▶ 71	▶ 50	43
Anion	▶ 75	34	14



Contrôle des quantités extraites des AttractSPE disks®

- Extraction de toutes les molécules sauf éthylène thiourée et CGA 369874
- HLB très polyvalente et a priori la plus performante
- SAX et SCX très performantes sur certains ions

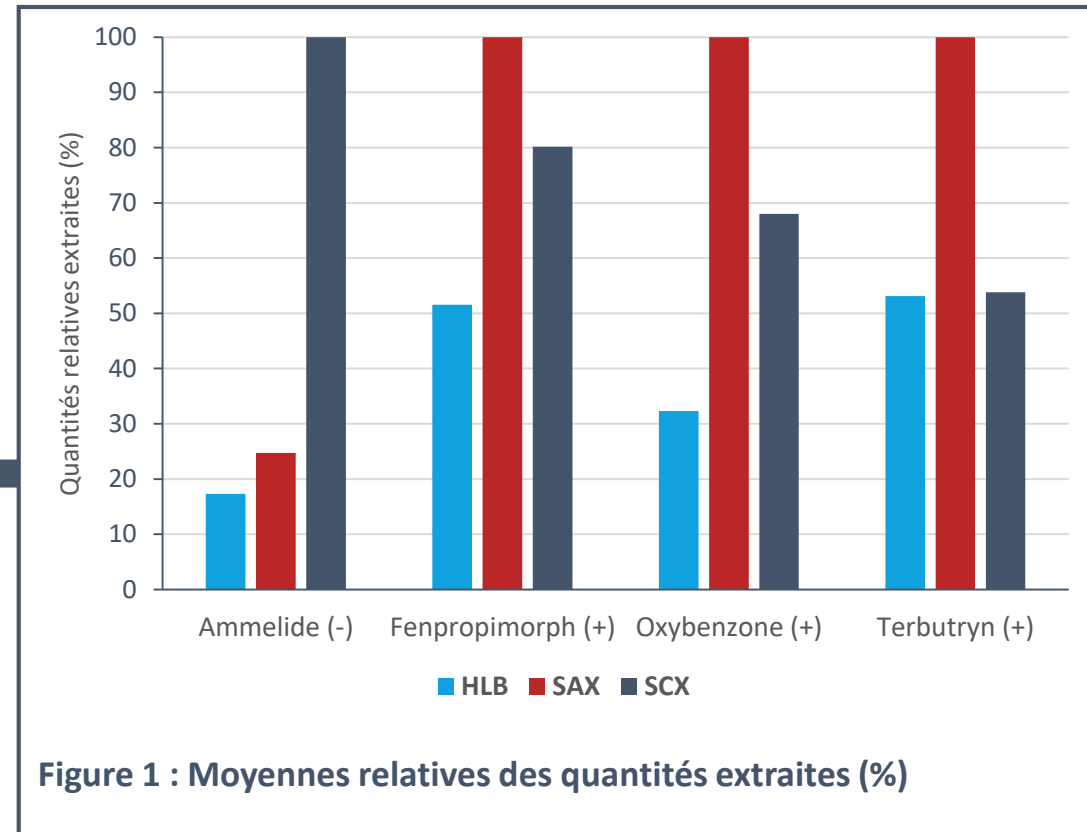
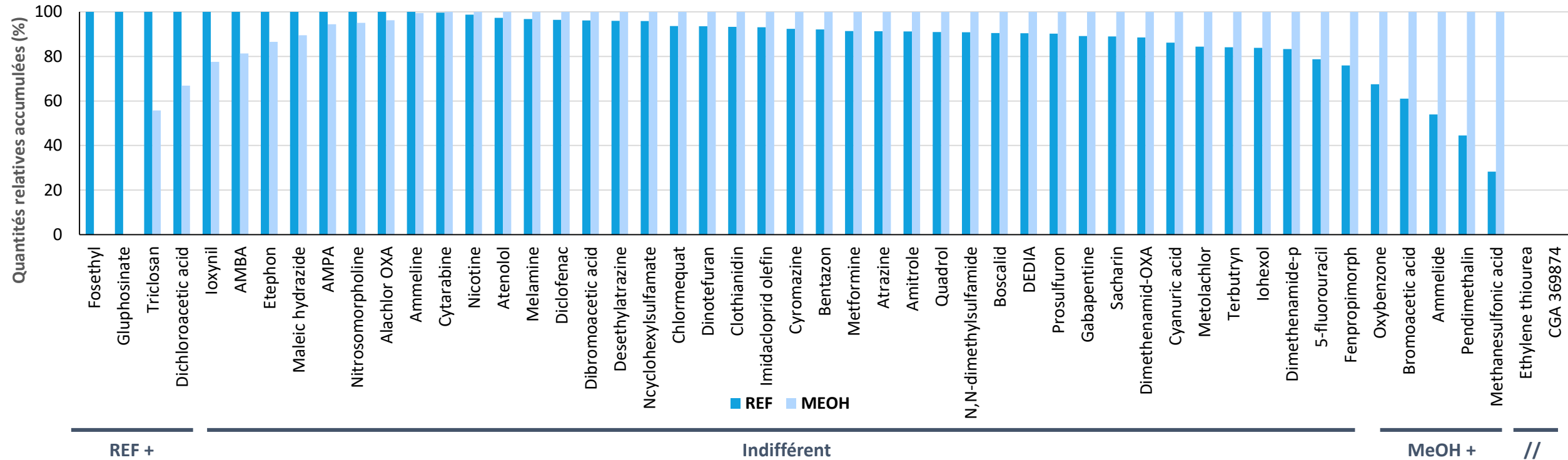


Figure 1 : Moyennes relatives des quantités extraites (%)

Utilisation des 3 phases en parallèle pour maximiser les taux de récupération ?

Impact du conditionnement (ex. HLB)



Adaptation du conditionnement pour gagner du temps (10 min // 25 min)

- Joue sur l'activation des sites récepteurs
- Le conditionnement affecte peu les performances pour les molécules ciblées
- Quelques molécules impactées ; peut permettre d'en privilégier certaines

Point majeur de vigilance

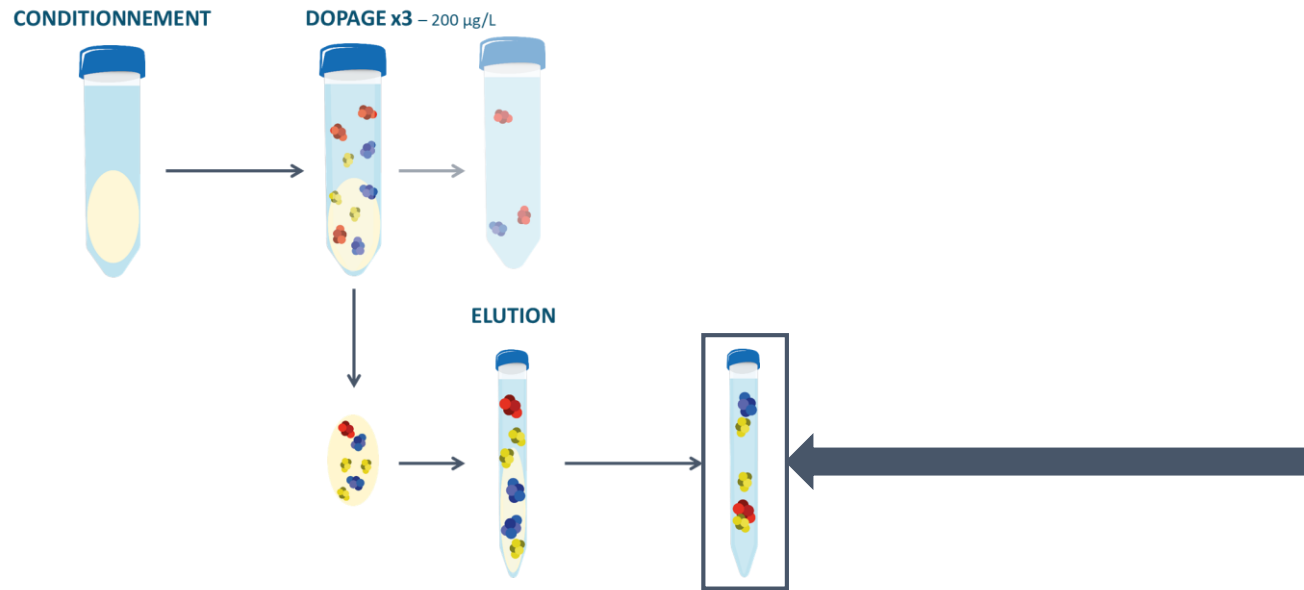


Table 4 : Effectifs des molécules quantifiées dans les extraits (%)

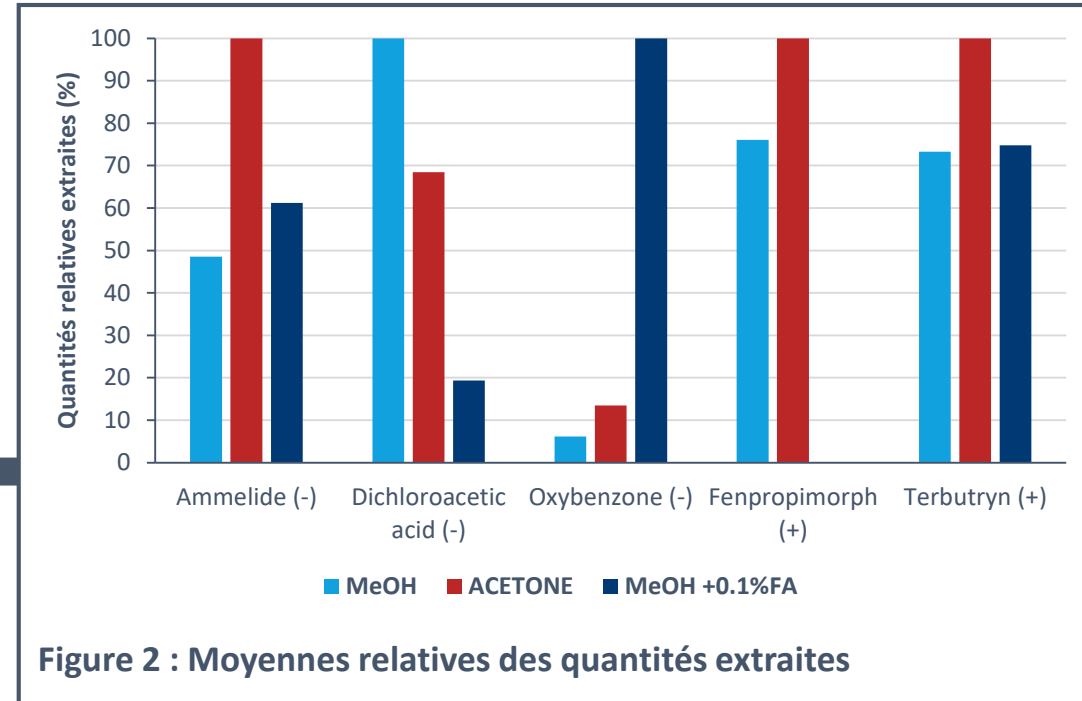
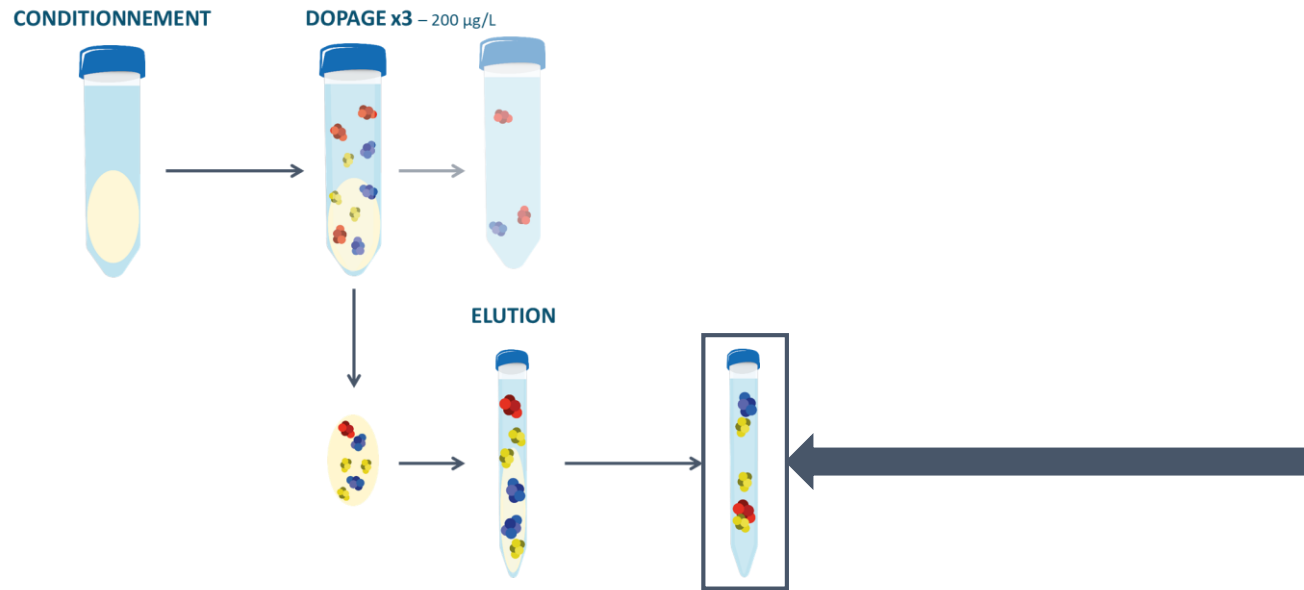
	MeOH	ACETONE	MeOH +0,1%FA
Cation	▶ 90%	▶ 90%	70%
Neutre	▶ 83%	▶ 83%	72%
Anion	70%	▶ 78%	70%
Somme	61%	65%	57%

Table 5 : Moyennes relatives des quantités extraites

	MeOH	ACETONE	MeOH +0,1%FA
Cation	85	▶ 88	57
Neutre	▶ 81	76	63
Anion	67	64	▶ 68

Modification des solvants d'éluion (ex. HLB)

- Joue sur la force éluante et l'état de charge
- MeOH et acétone semblent très complémentaires



Modification des solvants d'éluant (ex. HLB)

- Joue sur la force éluante et l'état de charge
- MeOH et acétone semblent très complémentaires

Croiser les conditions
MeOH + MeOH acidifié ou MeOH + Acétone acidifié
pour plus d'efficacité

- Chemcatcher™ : Outils pertinents pour le suivi des contaminants dissous présents dans les eaux
- Bonnes capacités d'accumulation
- Utilisation des phases en parallèles → maximiser les signaux acquis pour la HRMS

Perspectives

- Tester de nouvelles conditions d'élution (molécules réfractaires)
- Valider le travail sur un pool d'extraits
- Valider les performances en conditions de laboratoire en flux continu
- Déploiements sur sites prévu pour été-automne 2022
- Caractérisation des empreintes en HRMS (suspect-screening)





Merci pour votre attention