

APPLICATION DU POCIS POUR L'ECHANTILLONNAGE DES PESTICIDES ACIDES DANS LES EAUX DE SURFACE : PROPOSITION D'UNE RESINE ECHANGEUSE D'ANIONS COMME PHASE RECEPTRICE

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de(s) la publication(s) suivante(s)	Fauvelle, V., Mazzella, N., Delmas, F., Madarassou, K., Eon, M., Budzinski, H. (2012). Use of mixed-mode ion exchange sorbent for the passive sampling of organic acids by polar organic chemical integrative sampler (POCIS). <i>Environ. Sci. Technol.</i> 46, 13344-13353. Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P., Legube, B. (2011). Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. <i>J.Chrom.</i> A1218, 1492-1502.
Code SANDRE de la méthode	

Généralités

Nom de la famille de substances	17 herbicides et métabolites acides : <ul style="list-style-type: none"> • Aryloxyacides (2,4-D ; dichlorprop ; diclofop ; fenoprop ; MCPA ; mecoprop) • Sulphonylurées (chlorsulfuron ; iodosulfuron ; metsulfuron-méthyl ; nicosulfuron) • Métabolites acides oxaliniques des chloroacétanilides (acétochlore OA et métolachlore OA) • Tricétones (mésotrione ; sulcotrione) • Diazinone (bentazone) • Acide benzoïque (dicamba) • Benzonitrile (ioxynil)
Codes SANDRE des substances	Voir Tableau 1.
Type de dispositif	Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), phase réceptrice N-vinylpyrrolidone divinylbenzene avec greffages ammoniums quaternaires échangeurs d'anions forts (Waters Oasis MAX), membrane polyethersulfone (diamètre de pore 0,1 µm, PALL corp.). Dans la suite du document, ce dispositif est appelé « POCIS-MAX ».
Matrice analysée	Eaux douces
Principe et Théorie	L'échantillonnage « passif » est une technique basée sur les mécanismes de diffusion des polluants du milieu aquatique vers la phase réceptrice du dispositif, les deux milieux étant parfois séparés par une membrane. Cette phase réceptrice peut être un liquide comme dans les semipermeable membrane devices (SPMD) ou un adsorbant (POCIS et Chemcatchers) ¹ . L'accumulation des analytes dans la phase réceptrice de l'échantillonneur peut être décrite par une cinétique d'ordre 1 : $C_s = C_w K_{sw} (1 - e^{-k_e t})$ Eq. 1

Où C_s et C_w correspondent respectivement aux concentrations dans la phase réceptrice (ng.g^{-1}) et l'eau (ng.L^{-1}), K_{sw} étant la constante d'équilibre eau-échantillonneur, t la durée d'exposition (j) et k_e (j^{-1}) la constante cinétique d'échange global.

On définit le temps nécessaire à la demi-atteinte de l'équilibre comme suivant :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_e} = \frac{\ln 2 \times K_{sw} \times M_s}{\alpha_g \times A} \text{ Eq. 2}$$

Avec M_s la quantité de phase réceptrice (g), α_g le coefficient global de transfert de masse (cm.j^{-1}), A l'aire de la membrane (cm^2).

Les dispositifs du type POCIS² renferment environ 200 mg d'adsorbant. Dans le cas du POCIS-MAX, si on se place dans partie pseudo-linéaire de l'accumulation ($t \leq t_{1/2}$), alors le flux F de contaminants organiques vers la phase solide ($\text{ng.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$) peut être décrit par la première loi de Fick :

$$F = \frac{D(C_w - C_{w'})}{(\Delta g + \delta)} \text{ Eq. 3}$$

F est ainsi dépendant d'un coefficient de diffusion D ($\text{mL.cm}^{-1}.\text{j}^{-1}$) propre à chaque substance, de la concentration dans le milieu C_w , de la concentration dans l'eau interstitielle de la phase réceptrice $C_{w'}$, de l'épaisseur de la membrane Δg (cm), et de l'épaisseur de la couche limite de diffusion δ (cm). Si la phase réceptrice est loin de la saturation (i.e. accumulation linéaire), $C_{w'}$ est négligeable et l'équation (3) peut être réduite de manière à déterminer la concentration dans l'eau moyennée sur le temps d'exposition :

$$\overline{C_w} = \frac{N}{R_s \times t} \text{ Eq. 4}$$

Où N est la quantité d'analyte accumulée dans la phase réceptrice (ng) et R_s le taux d'échantillonnage (mL.j^{-1}) défini comme il suit :

$$R_s = \frac{D \times A}{(\Delta g + \delta)} \text{ Eq. 5}$$

Le taux d'échantillonnage R_s établit un lien direct entre la quantité de composés retenue par les POCIS et leur concentration dans le milieu aqueux. Cependant, R_s dépend de plusieurs paramètres dont certains sont amenés à varier en fonction des conditions d'exposition (agitation et température principalement). En effet l'épaisseur de la couche limite de diffusion δ varie avec l'agitation du milieu, et la température et a un impact direct sur le coefficient de diffusion D . Les taux d'échantillonnage mentionnés dans le tableau 1 sont représentatifs de conditions d'exposition spécifiques en laboratoire. Il conviendrait, par conséquent, d'étalonner ce type d'outils *in situ*, de manière à pouvoir vérifier le domaine d'application et les aspects quantitatifs (ou a minima semi-quantitatifs) par la suite.

Fraction échantillonnée

Fraction dissoute

Protocole analytique

Préparation, exposition et conservation des dispositifs et des échantillons

Conditionnement, et préparation des

<p>échantillonneurs</p> <ul style="list-style-type: none"> - Nature la phase réceptrice - PRC utilisé(s) - Préparation et conservation avant exposition 	<p>Adsorbant (Oasis MAX, 60 µm, Waters®)</p> <p>Aucun (échanges anisotropes attendus)</p> <p>Laver la phase réceptrice avec 10 mL de méthanol pour 1 g de phase. Sécher à l'étuve à 60°C pendant la nuit, puis conserver dans un flacon hermétique.</p> <p>Peser 200 mg de cet adsorbant et les placer entre deux membranes de polyéthersulfone (SUPOR 100, 90 mm de diamètre, porosité de 0,1 µm, Pall). L'ensemble est maintenu par deux anneaux plats en inox (5,1 cm de diamètre interne, Exposmeter) que l'on serre au moyen d'écrous et de vis en inox.</p>
<p>Exposition des échantillonneurs</p> <ul style="list-style-type: none"> - Durée - Disposition - Conditions - Contrôle qualité (blancs d'exposition) - Précautions particulières 	<p>Les durées d'exposition maximale recommandées varient entre 9 et 21 jours, celles-ci sont fonction de la période d'accumulation pseudo-linéaire (équation 2) de chaque composé. Les limites de linéarité relevées durant l'étalonnage en laboratoire sont indiquées dans le Tableau 1.</p> <p>Les POCIS-MAX sont disposés en réplicats ($n \geq 2$) dans des cages en polyéthylène ou en inox afin de les protéger. Ces contenants doivent être grillagés pour laisser passer l'eau tout en réduisant le courant. Les cages doivent être exposées sous la surface, au niveau d'une station homogène et représentative de la masse d'eau échantillonnée³.</p> <p>Il est préférable de mesurer préalablement la vitesse du courant en dehors et à l'intérieur de la cage puisque ce paramètre a une influence primordiale sur les taux d'échantillonnage. Une vitesse de courant très faible ($< 1 \text{ cm.s}^{-1}$) entrainera très probablement une baisse des taux d'échantillonnage, comparativement à ceux déterminés en laboratoire et mentionnés dans le tableau 1. Il est également recommandé de mesurer la température de l'eau, <i>a minima</i> lors de l'immersion, puis du retrait des dispositifs.</p> <p>Un blanc de terrain (POCIS-MAX non exposé dans les eaux mais transporté dans les mêmes conditions) est recommandé.</p> <p>Les POCIS doivent être constamment immergés et ne doivent pas s'envaser. Eviter l'effet « bordure » lorsque cela est possible. Pour cela, dans le cas des grands cours d'eau, les cages peuvent être fixées à une bouée située au moins à 2 mètres de la berge.</p> <p>Se reporter à la norme (NF EN ISO 5667-23)³ concernant plus généralement les précautions à prendre lors de l'exposition <i>in situ</i> d'échantillonneurs passifs.</p>
<p>Récupération et élution/dialyse de la phase réceptrice</p> <ul style="list-style-type: none"> - Récupération - Elution 	<p>Après exposition <i>in situ</i>, les POCIS-MAX sont ramenés au laboratoire (conservation dans des glacières à 4°C durant le trajet, par ex.). Une fois au laboratoire, nettoyer l'extérieur des dispositifs (anneaux et membranes) avec de l'eau déminéralisée et en frottant doucement si nécessaire. Ouvrir chaque POCIS-MAX puis transférer la phase adsorbante dans un tube SPE vide de 3 cc muni de frittés en polyéthylène. Pour ce faire, récupérer dans des béchers de 100 mL les adsorbants adhérant sur les membranes avec 20 mL d'eau ultrapure. Verser chacune des suspensions dans les tubes SPE (élimination de l'eau par aspiration sous vide) puis rincer de nouveau les béchers avec 2x10 mL d'eau ultrapure afin de récupérer les résidus d'adsorbant. Placer un fritté au dessus de l'adsorbant et sécher les cartouches ainsi préparées durant 30 minutes sous flux d'azote.</p> <p>Conserver les cartouches contenant l'adsorbant des POCIS-MAX au réfrigérateur jusqu'à l'élution (stabilité vérifiée jusqu'à 4 semaines) et l'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-ESI-MS/MS).</p> <p>Les cartouches sont éluées par deux fractions successives qui permettent d'obtenir des rendements d'élution supérieurs à 79 % (taux de récupération testés lors de dopages dans de l'eau minérale)⁴ :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 5 mL méthanol/acétate d'éthyle 50:50 (v/v) - 5 mL méthanol/acide formique 90:10 (v/v) <p>Les 2 éluats sont rassemblés, puis évaporés sous un flux d'azote puis les résidus secs sont remis en solution avec 1 mL du mélange de solvant initial du gradient de la méthode HPLC utilisée. Une dilution sera</p>

parfois nécessaire afin de limiter les effets matriciels lors de l'analyse HPLC-ESI-MS, et diminuer les concentrations de certains composés pouvant excéder la limite haute de la gamme d'étalonnage. Ajouter les étalons internes en fonction de la méthode analytique employée avant de procéder à l'analyse.

- Purification

Aucune purification de l'extrait n'est préconisée.

Analyse

Technique analytique utilisée

Les dosages ont été réalisés par HPLC-ESI-MS². Les détails de cette méthode (notamment utilisation d'une colonne HILIC) sont disponibles par ailleurs⁵. Toute méthode analytique validée pourra être employée par ailleurs.

Correction par les rendements

Les résultats d'analyse des POCIS-MAX ne sont pas corrigés par les rendements. Toutefois, les rendements d'extraction SPE doivent être considérés si le conditionnement (volume cartouches SPE et masse d'adsorbant par exemple) diffère de celui utilisé lors de l'étalonnage en laboratoire (3 cc et 200 mg). Il en est de même pour le type et le volume de solvant d'éluion. Dans ce cas, les rendements devront être déterminés et comparables à ceux obtenus précédemment⁴.

Effets de matrice

Les POCIS-MAX pré-concentrent assez fortement les analytes mais également des composés interférents présents dans la matrice. L'accumulation des substances humiques dissoutes, largement mises en causes pour les interférences dans la source ESI, est même privilégiée par rapport au POCIS conventionnel (POCIS pharmaceutique) en raison de la présence de sites échangeurs d'anions. Il en résulte souvent des effets de matrice assez importants lors du dosage par HPLC-ESI-MS/MS des extraits exposés sur le terrain. Ces effets sont généralement fortement réduits avec la dilution des extraits suivie de l'utilisation d'étalons internes, selon les recommandations de la méthode analytique choisie. Toutefois, des ajouts dosés peuvent se révéler utiles pour mettre en évidence les effets de matrice et les corriger si nécessaire. Dans ce cas, deux ajouts dosés de 5 et 25 ng.mL⁻¹ (à condition de respecter le domaine d'étalonnage de la chaîne analytique) sont envisageables.

Dilution(s)

Une dilution avant ajout des étalons internes et analyse est parfois nécessaire car certains analytes peuvent être trop concentrés par rapport à la gamme d'étalonnage. Diluer 2 à 10 fois selon le domaine de linéarité de l'équipement. Cette dilution permet également de réduire les effets de matrice comme mentionné auparavant⁶.

Etalonnage et validation

Etalonnage des échantillonneurs en laboratoire

- Schéma et fonctionnement du dispositif d'étalonnage

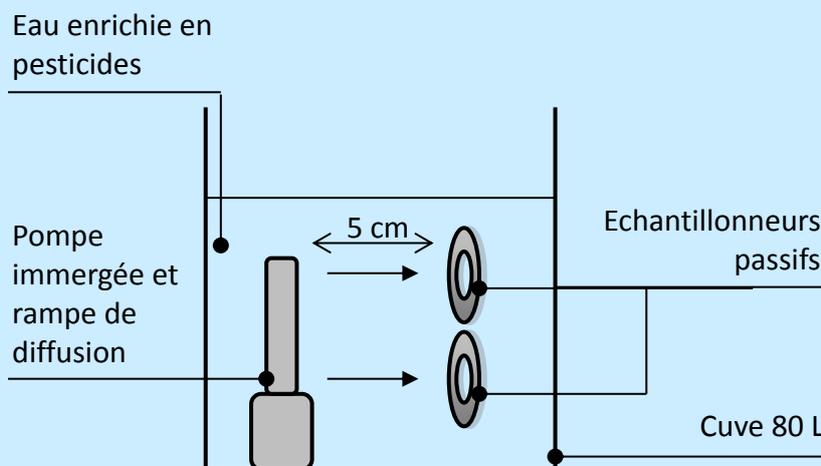


Figure 1. Chaque POCIS a été soumis à un courant continu d'environ 5-8 cm s⁻¹ au moyen d'une pompe immergée connectée à une rampe de diffusion. L'étalonnage a été réalisé dans l'obscurité, à une température comprise entre 19°C et 23°C. Les microcosmes sont en verre et contiennent 80 L d'eau de consommation (pH : 7,6, conductivité : 270 µS cm⁻¹, COD : 0,51 mg L⁻¹, Cl⁻ : 29,9 mg L⁻¹, PO₄²⁻ : 0,041 mg L⁻¹, NO₃⁻ < 0,3 mg L⁻¹) dopée avec 0,8 à 3 µg L⁻¹ de chacun des herbicides.

- Taux d'échantillonnage et constantes d'équilibre

Pour davantage de détails sur le système d'étalonnage et les recommandation quant aux conditions expérimentales à appliquer, se reporter au livrable Aquaref dédiée⁷.

L'étalonnage des POCIS-MAX a été réalisé en laboratoire pendant 21 jours en 2011⁸(Tableau 1). La phase pseudo-linéaire de l'accumulation a été déterminée pour chaque composé au moyen des équations 1 et 2.

Tableau 1. Liste des herbicides, codes SANDRE, taux d'échantillonnages R_s , et linéarité $t_{1/2}$. Les valeurs mentionnées entre parenthèse représentent les coefficients de variation en pourcentage (n= 15).

Herbicides	Code SANDRE	R_s (mL.j ⁻¹)	Linéarité (j)
2,4-D	1141	135 (3)	a
Acétochlore OA (OXA)	6862	76 (4)	a
Bentazone	1113	171 (4)	16 (34)
Chlorsulfuron	1353	92 (3)	18 (25)
Dicamba	1480	91 (3)	a
Dichlorprop	1169	138 (3)	a
Diclofop	5501	186 (4)	17 (39)
Fenoprop	1539	163 (4)	15 (23)
Iodosulfuron	2563	102 (5)	9 (16)
Ioxynil	1205	302 (5)	a
MCPA	2746	149 (3)	a
Mecoprop	1214	122 (3)	a
Mésotrione	2076	48 (5)	13 (35)
Métolachlore OA (OXA)	6853	69 (3)	a
Metsulfuron-Me	1797	90 (2)	a
Nicosulfuron	1882	58 (3)	20 (35)
Sulcotrione	1662	80 (4)	a

a : Accumulation linéaire pendant 21 jours

Les isothermes d'adsorption ont été étudiés pour les composés ayant montré une accumulation curvilinéaire lors de l'étalonnage (bentazone, chlorsulfuron, diclofop, fenoprop, iodosulfuron, mesotrione et nicosulfuron). Ces isothermes se sont révélés être linéaires de 0,1 à 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ sur 32 jours⁹, indiquant ainsi l'absence de phénomènes de saturation et de compétition, dans la gamme de concentrations évaluée (conditions pour l'application de la loi de Fick sur la partie pseudo-linéaire de l'accumulation).

- Coefficients de diffusion

Sans objet car absence de gel diffusif. A noter toutefois que le taux d'échantillonnage englobe le coefficient de diffusion (équation 5).

Evaluation des paramètres d'étalonnage in situ

Du fait de potentiels phénomènes de compétitions entre des anions présents dans les eaux naturelles et les composés ciblés, un étalonnage dans de l'eau de rivière enrichie avec 50 mg.L^{-1} de nitrate a été mené en laboratoire, parallèlement de celui réalisé dans de l'eau de consommation (Tableau 1). Les paramètres d'accumulation observés ne se sont pas révélés être significativement différents des paramètres déterminés dans l'eau de ville⁴.

Toutefois, il est à noter qu'il existe d'autres anions naturellement présents dans les eaux de surface qui pourraient également interférer dans l'accumulation (e.g. acides humiques présents dans la matière organique dissoute). Afin d'évaluer leur effet potentiel et de procéder à une première validation sur le terrain, un **étalonnage in situ**¹⁰ a été réalisé durant 27 jours (rivière du Trec, 47).

Données physico-chimiques (médianes) :

Teneur en nitrate	21 mg.L^{-1}
Teneur en MES	12 mg.L^{-1}
COD	4,8 mg.L^{-1}
Température	14,8 °C
pH	8,3
Conductivité	777 $\mu\text{S.cm}^{-1}$
Vitesse courant	2-10 cm.s^{-1}

5 triplicats de POCIS-MAX ont été successivement retirés après 24 h, 48 h, 7 j, 13 j puis 27 j d'exposition. Les concentrations moyennes intégrées de référence ont été obtenues durant la même période grâce à un préleveur automatique 6712 (TELEDYNE ISCO).

Tableau 2. Taux d'échantillonnages R_s et linéarité $t_{1/2}$ déterminés lors de l'étalonnage *in situ*. Les valeurs mentionnées entre parenthèse représentent les coefficients de variation en pourcentage ($n \geq 9$).

Herbicides	R_s (mL.j ⁻¹)	Linéarité (j)
2,4-D	134 (11)	a
Bentazone	198 (4)	13 (59)
MCPA	232 (3)	a
Mésotrione	74 (4)	a
Métolachlore OA (OXA)	62 (6)	a

a : Accumulation linéaire pendant 27 jours

Pour les quelques molécules étalonnées *in situ* (quantifiées simultanément dans les échantillonneurs passifs et les prélèvements d'eau intégrés hebdomadaires tout au long des 27 jours, Tableau 2), on ne constate pas de différences significatives ($p=0,01$) avec les données acquises précédemment (Tableau 1), sauf pour le MCPA et la mésotrione. Toutefois, les valeurs déterminées sur le terrain pour ces 2 substances demeurent légèrement plus élevées (+55 % environ) que celles étalonnées en laboratoire.

Les conditions hydrodynamiques étant comparables (milieux agités lors de l'étalonnage *in situ* ou en laboratoire) et les températures assez voisines, on en déduit dans ces conditions une influence *a priori* négligeable de la matière organique (COD d'environ 5 mg.L⁻¹) en termes de compétition avec les analytes, lors du piégeage sur la phase réceptrice (résine échangeuse d'anions). En effet, selon les conditions rencontrées *in situ*, dans le cas de phénomènes compétitifs lors de l'adsorption, les taux d'échantillonnage ainsi que les $t_{1/2}$ *in situ* auraient été significativement plus faibles que ceux déterminés préalablement en laboratoire.

Niveau de validation selon Norman

Niveau 1

Calculs d'incertitude

Non réalisés

Intercalibration

Non réalisée

Limites et développements ultérieurs

L'apport de l'approche PRC afin de corriger des éventuels écarts de justesse (influence de l'hydrodynamisme sur les R_s , par ex.) reste à étudier, bien qu'elle ne semble pas applicable d'un point de vue théorique (échanges anisotropes).

Contacts

Auteur(s)

Vincent Fauvelle et Nicolas Mazzella

Institut

Irstea – UR EABX

Adresse(s) mail

vincent.fauvelle@irstea.fr

nicolas.mazzella@irstea.fr

Partenaires

Ces travaux ont été menés en partenariat avec le LPTC/EPOC (Bordeaux 1) et cofinancés par l'ANR (programme CES RIPOST et CESA PoToMAC) et la région Aquitaine.

Références

1. (a) Gorecki, T.; Namiesnik, J., Passive sampling. *TrAC-Trend Anal. Chem.* **2002**, *21* (4), 276-291; (b) Vrana, B.; Allan, I. J.; Greenwood, R.; Mills, G. A.; Dominiak, E.; Svensson, K.; Knutsson, J.; Morrison, G., Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* **2005**, *24* (10), 845-868.
2. Alvarez, D. A.; Petty, J. D.; Huckins, J. N.; Jones-Lepp, T. L.; Getting, D. T.; Goddard, J. P.; Manahan, S. E., Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* **2004**, *23* (7), 1640-1648.
3. ISO 5667-23: 2011 -- Water quality -- Sampling -- Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters.
4. Fauvelle, V.; Mazzella, N.; Delmas, F.; Madarassou, K.; Eon, M.; Budzinski, H., Use of Mixed-Mode Ion Exchange Sorbent for the Passive Sampling of Organic Acids by Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). *Environmental Science & Technology* **2012**, *46* (24), 13344-13353.
5. Fauvelle, V. Evaluation de la contamination en pesticides des tributaires du Bassin d'Arcachon et développement d'un échantillonneur passif spécifique des herbicides anioniques. Université de Bordeaux 1, Bordeaux, 2012.
6. Lissalde, S.; Mazzella, N.; Fauvelle, V.; Delmas, F.; Mazellier, P.; Legube, B., Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218* (11), 1492-1502.
7. Mazzella, N.; Berho, C.; Fauvelle, V.; Morin, N.; Togola, A.; Miège, C. *Étalonnage des échantillonneurs passifs du type POCIS pour des pesticides polaires. Essai d'intercomparaison et recommandations pour l'harmonisation des données d'étalonnage. Rapport Aquaref*, 2014; p 38.
8. Fauvelle, V.; Mazzella, N.; Delmas, F.; Madarassou, K.; Eon, M.; Budzinski, H., Use of mixed-mode ion exchange sorbent for the passive sampling of organic acids by polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (24), 13344-13353.
9. Fauvelle, V. Evaluation de la contamination en pesticides des tributaires du bassin d'arcachon et développement d'un échantillonneur passif spécifique des herbicides anioniques. Université Bordeaux 1, 2012.
10. (a) Mazzella, N.; Lissalde, S.; Moreira, S.; Delmas, F.; Mazellier, P.; Huckins, J. N., Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 1713-1719; (b) Ibrahim, I.; Togola, A.; Gonzalez, C., In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water. *Talanta* **2013**, *116* (0), 495-500; (c) Harman, C.; Reid, M.; Thomas, K. V., In Situ Calibration of a Passive Sampling Device for Selected Illicit Drugs and Their Metabolites in Wastewater, And Subsequent Year-Long Assessment of Community Drug Usage. *Environmental Science & Technology* **2011**, *45* (13), 5676-5682.