

# Caractérisation qualitative de pesticides et produits de transformations ultra-polaires dans les eaux potables par échantillonnage passif couplé à la HRMS

Vincent DUFOUR<sup>1</sup>, Laure WIEST<sup>1</sup>, Aurélie FILDIER<sup>1</sup>, Xavier DAUCHY<sup>2</sup>, Mar ESPERANZA<sup>3</sup>, Jérôme ENAULT<sup>3</sup>  
& Emmanuelle VULLIET<sup>1</sup>

1. **Institut des Sciences Analytiques**, UMR 5280, 5 rue de la Doua, F-69100 VILLEURBANNE, France – [vincent.dufour@isa-lyon.fr](mailto: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 : une ressource sensible

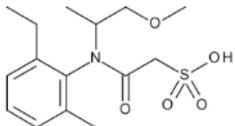
- L'eau potable est une ressource vitale / à forts enjeux
- Issue du traitement d'eaux naturelles (nappes, cours d'eaux)
- Aliment le plus contrôlé au quotidien en France
- Eau non conforme (>1x) pour environ 17,4 % de la population en 2021



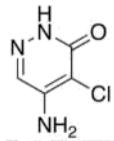
<0,5 µg/L pour la somme des pesticides  
<0,1 µg/L par résidu de pesticide

**Molécules non-conformes** : majoritairement des TP d'herbicides

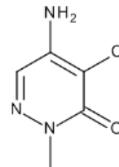
Métolachlore ESA



Chloridazone desphenyl



Chloridazone methyl-desphenyl



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) sur l'année 2022

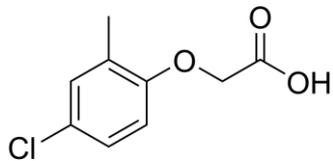
# Modalités des contrôles actuels

- Echantillonnage ponctuel
- Analyses ciblées
- Listes de substances jugées prioritaires
- Caractérisation incomplète des sous-produits d'oxydation

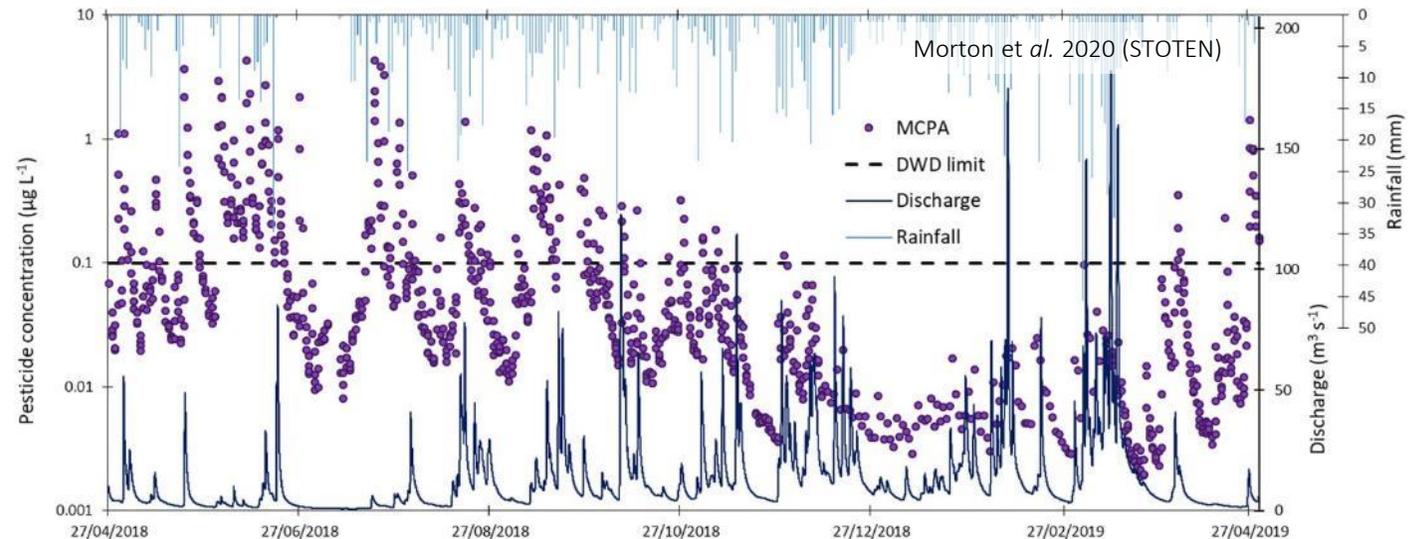
- pas intégratif sur la durée (sous/sur-estimation)
- profil de contamination incomplet (produits de transformations et molécules ultra-polaires ( $\log P < 0$ ) peu suivis)
- méconnaissance sur leur présence

## PMOCs [1]

Polar and Mobile Organic Chemicals



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**

## Echantillonnage passif

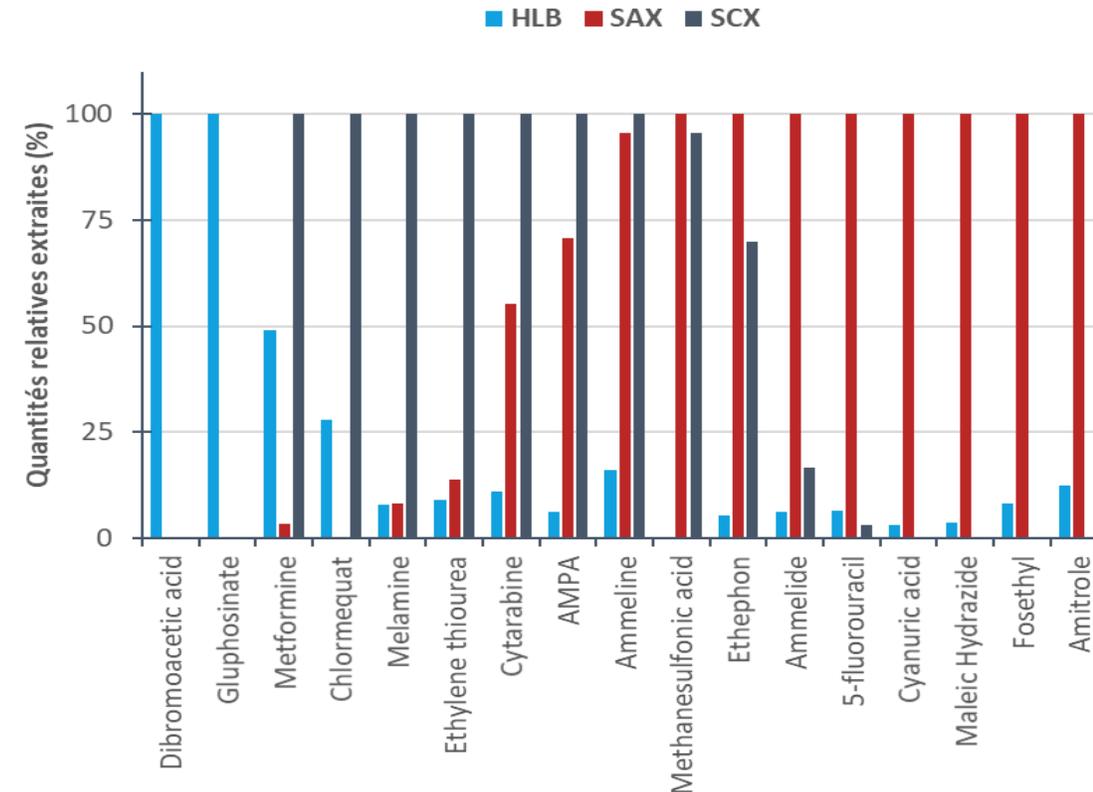
Dispositif permettant l'échantillonnage de molécules en continu sur une période de temps et sans apport énergétique.

## Chemcatchers™

- Premier design en 2000 [1] - Disque accumulateur
- Différentes versions successives – Gel de diffusion puis amincissement
- Adaptation aux nappes souterraines [2]
- Utilisation conjointe de 3 type de phases AttractSPE®
  - HLB = moyennement polaires
  - SAX = échange d'anions
  - SCX = échange de cations
- Echantillonnage plus représentatif



Phases AttractSPE® complémentaires  
47 mm Ø



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

[2] Pinasseau et al., STotEn (2019) 672

## Colonne Thermo Scientific

Acclaim RSLC 120 C18  
2,1 x 100 mm 120 Å 2,2 µm  
Température : 40°C



Utilisation pour du criblage de suspect

- ▶ BDDs PesticideScreener 2.1 & ToxScreener 2.1

## Colonne Sigma-Aldrich

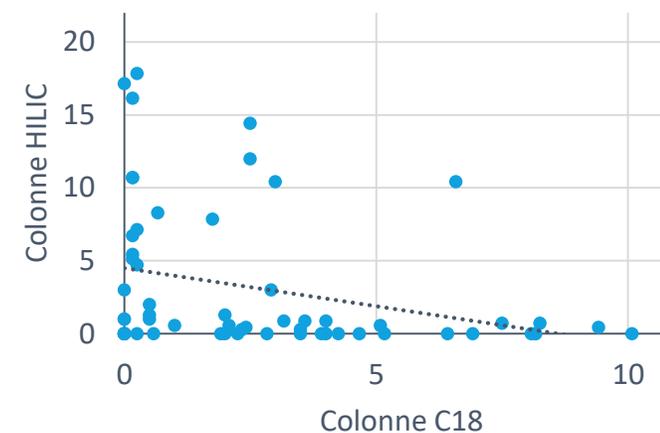
ZIC-HILIC  
2,1 x 100 mm 200 Å 3,5 µm  
Température : 40°C



Meilleur compromis parmi les 6 colonnes testées

- ▶ Criblage d'inconnus

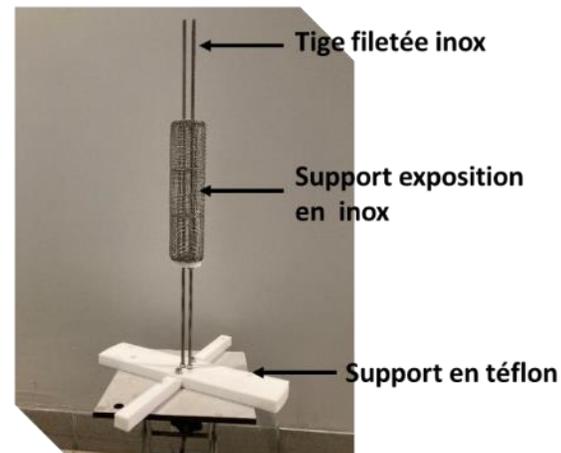
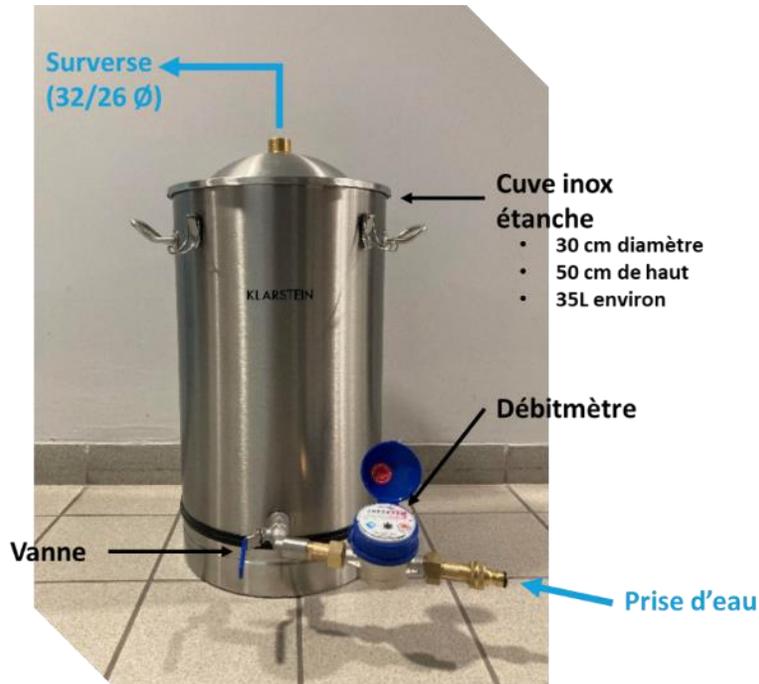
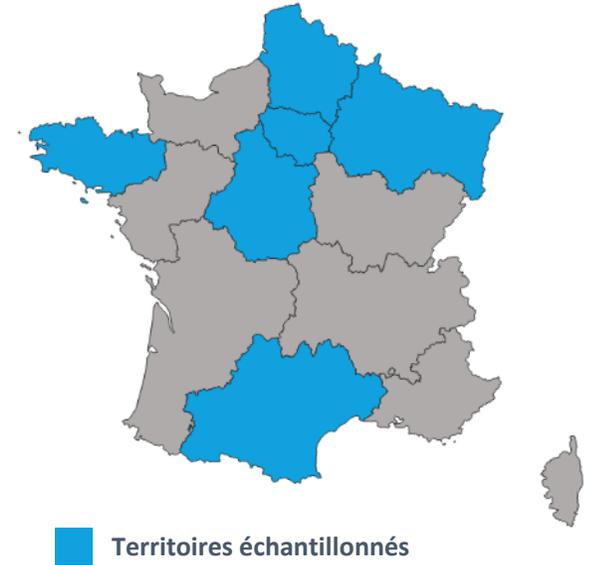
Coefficient de separation (k)



Séparations complémentaires pour  
augmenter la représentativité

## 8 sites d'échantillonnage sur le territoire

- 6 régions françaises couvertes
- Diversité de cas d'études :
  - Eau brute (souterraine, influencée, surface)
  - Traitement (chloration, filtration, multi-barrières)
  - Production (10 000 – 160 000 m<sup>3</sup>/jour)
- Caractérisation des entrées / sorties en dérivation



## Suivi par les Chemcatchers™

- Exposition des 3 phases accumulatrices
- 15 jours de suivis
  - Abaissement des LOD
  - Intégration des contaminations fugaces
- Analyse individuelle des phases

ACQUISITION DES  
DONNÉES

CONTRÔLES  
QUALITÉS

ANNOTATION ET  
IDENTIFICATION

- Méthode analytique
  - C18 en ESI + / -
  - HILIC en ESI + / -



Ultimate 3000  
Dionex



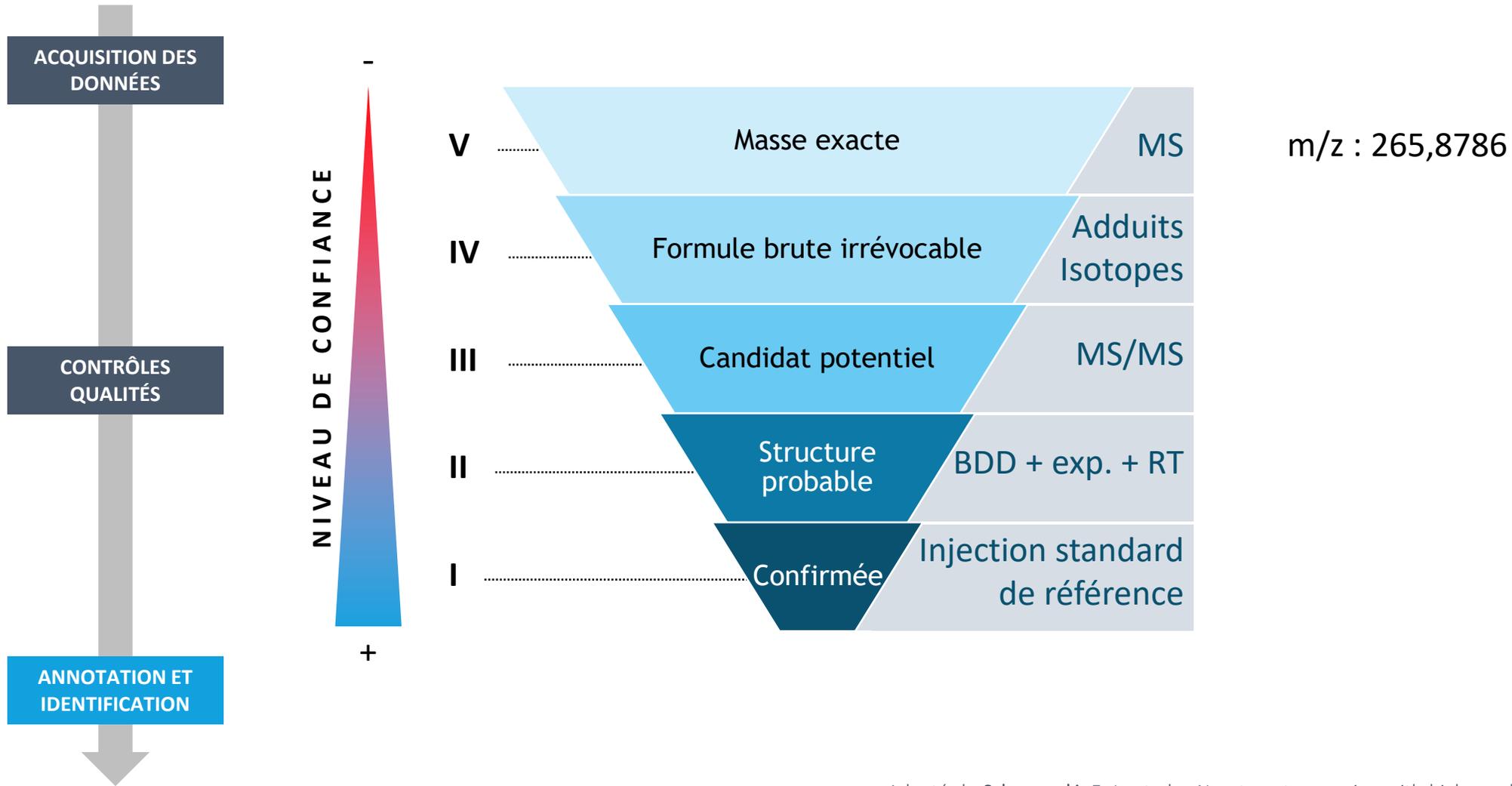
Maxis plus  
Bruker

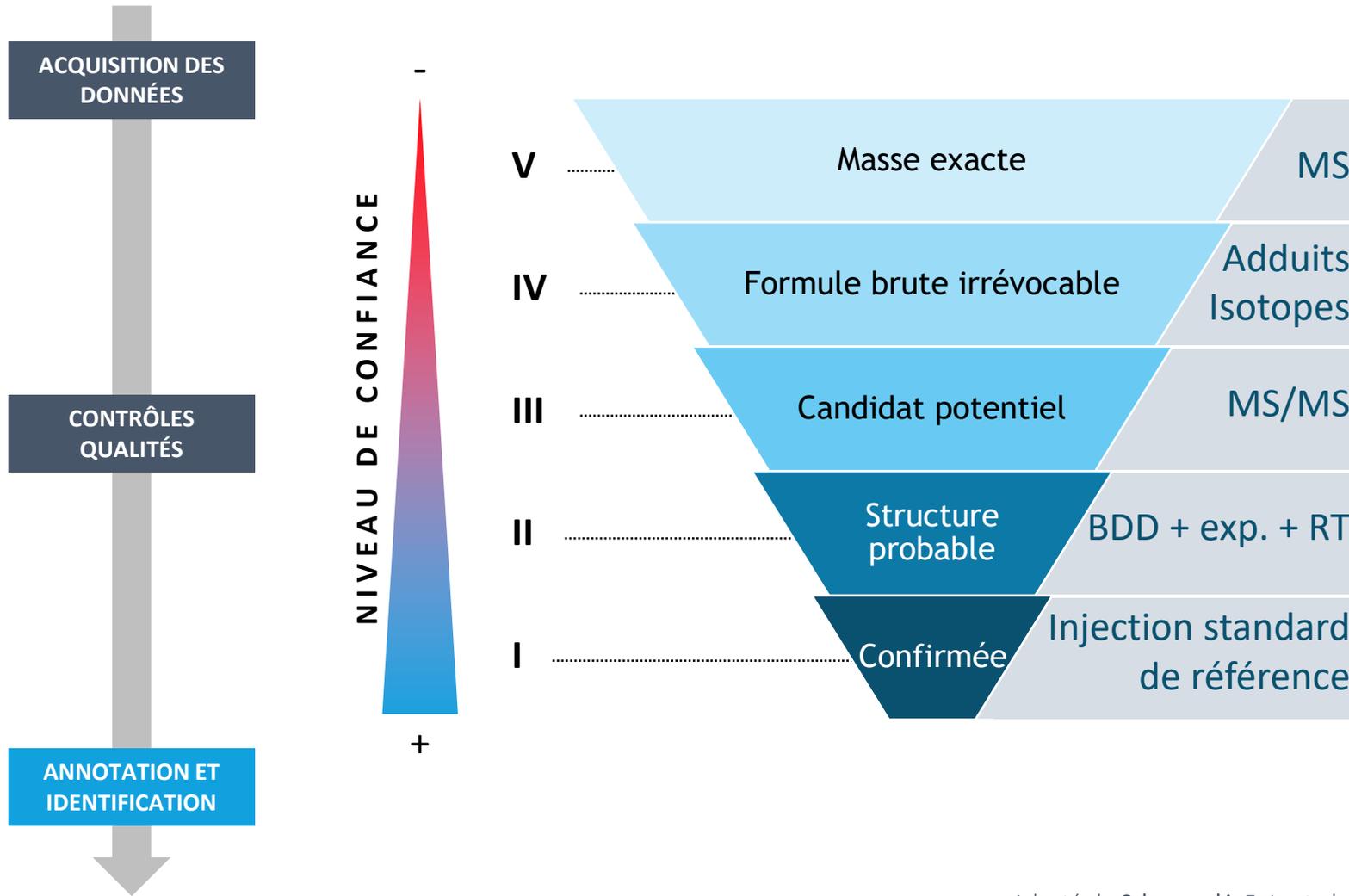


- Méthode analytique
  - C18 en ESI + / -
  - HILIC en ESI + / -
- Injection de standards de référence (RT, masses exactes, profils isotopiques et de fragmentation)
- Injections de blancs séquence et protocole



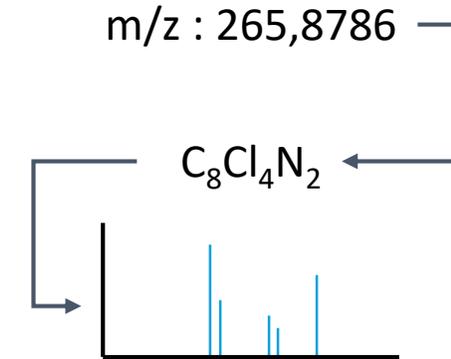
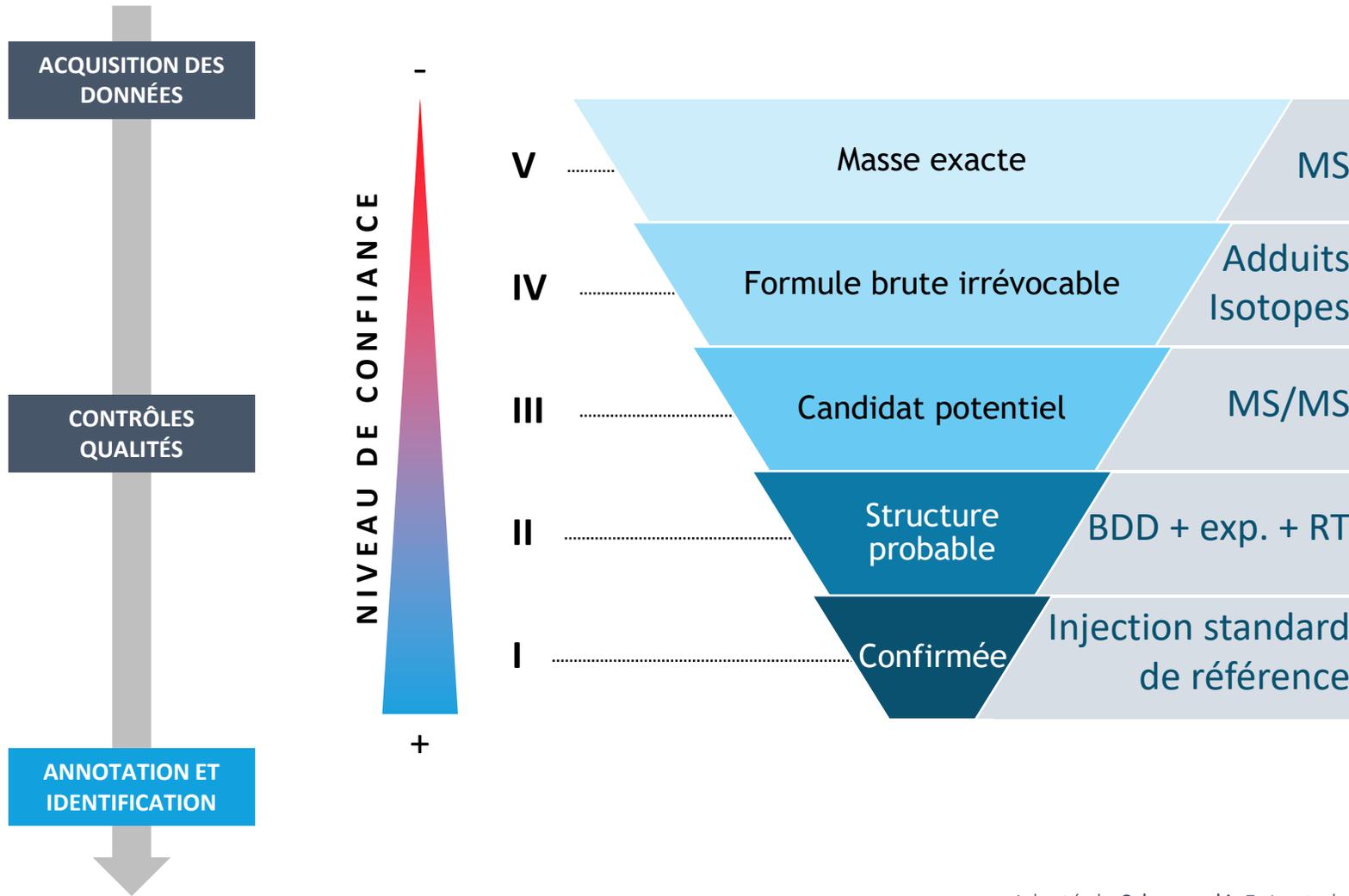
- Méthode analytique
  - C18 en ESI + / -
  - HILIC en ESI + / -
  
- Injection de standards de référence (RT, masses exactes, profils isotopiques et de fragmentation)
- Injections de blancs séquence et protocole
  
- Comparaison à des bases de données
  - RT
  - m/z
  - Profil isotopique
  - MS/MS





m/z : 265,8786



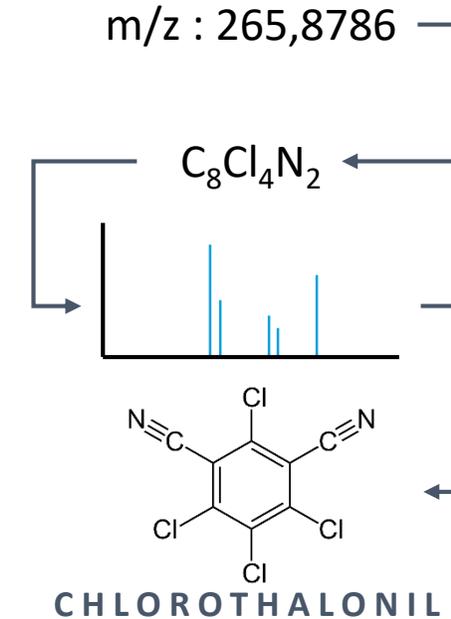
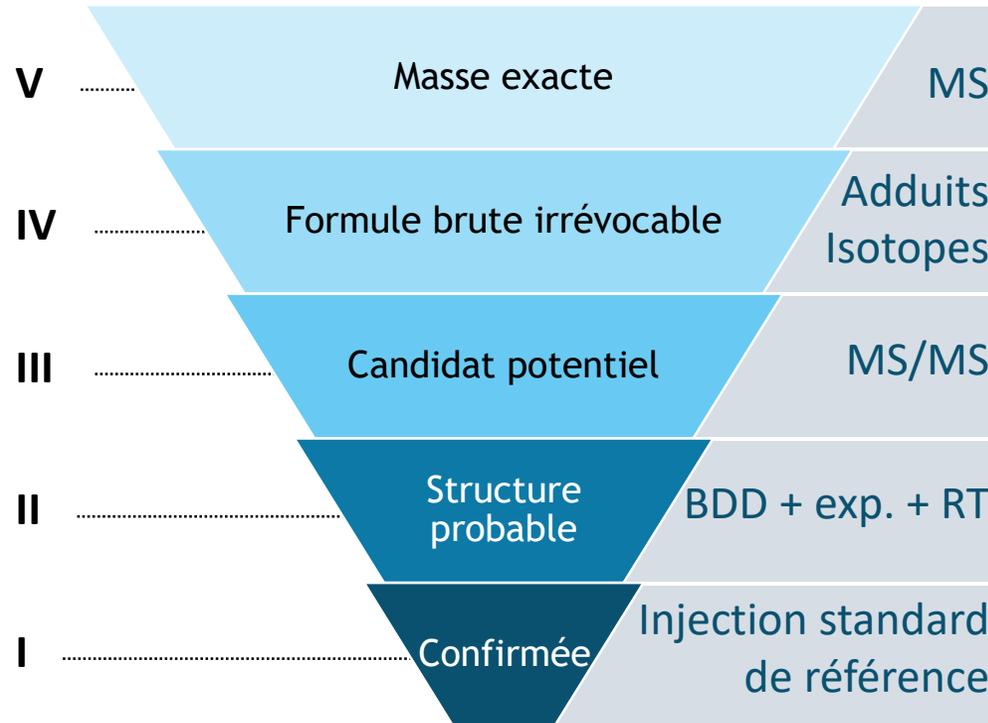




NIVEAU DE CONFIANCE

-

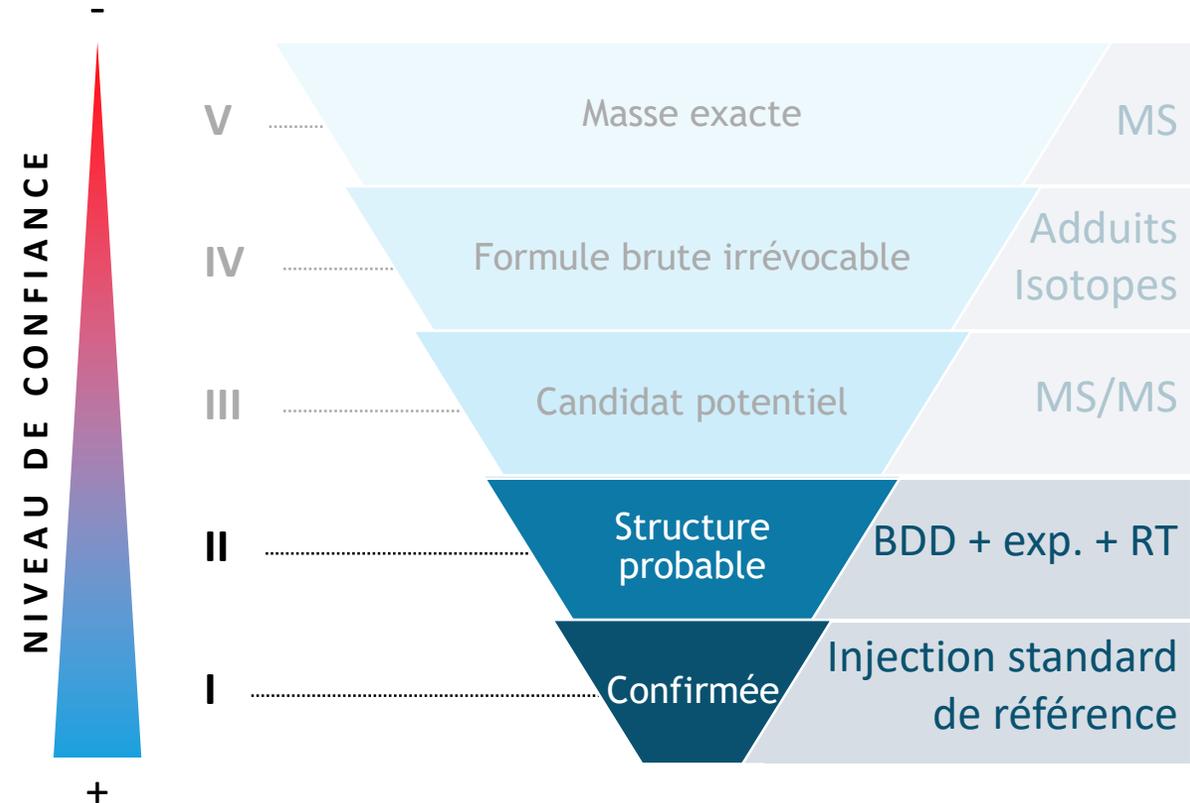
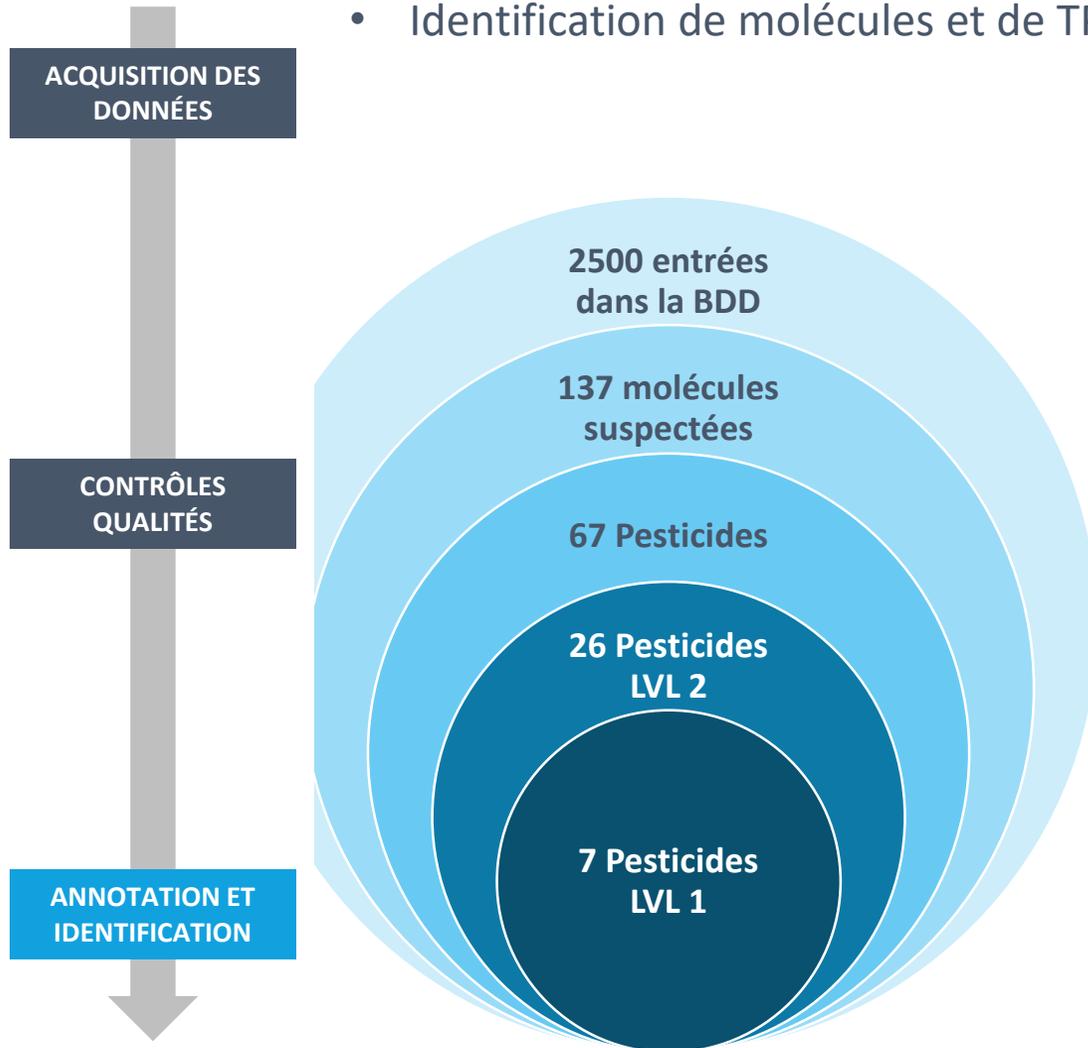
+



Molécule  
identifiée

## Recherche avec BDDs C18 : PesticideScreener 2.1 & ToxScreener 2.1

- Identification de molécules et de TP connus



## Recherche avec BDDs C18 : PesticideScreener 2.1 & ToxScreener 2.1

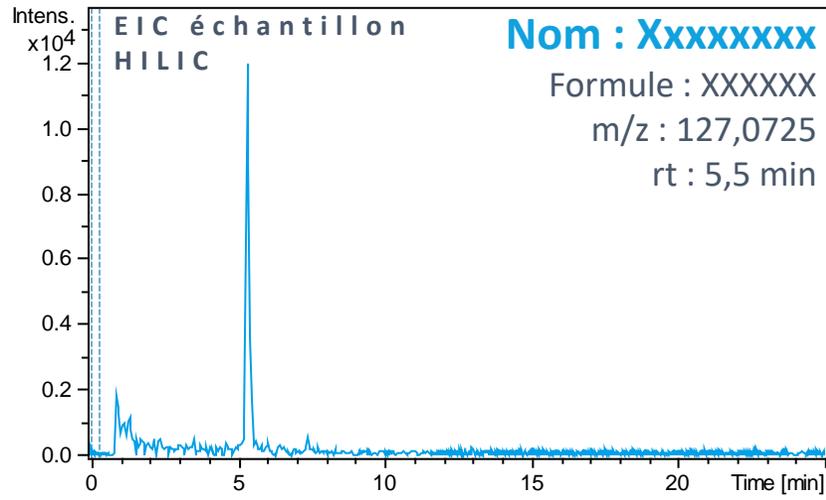
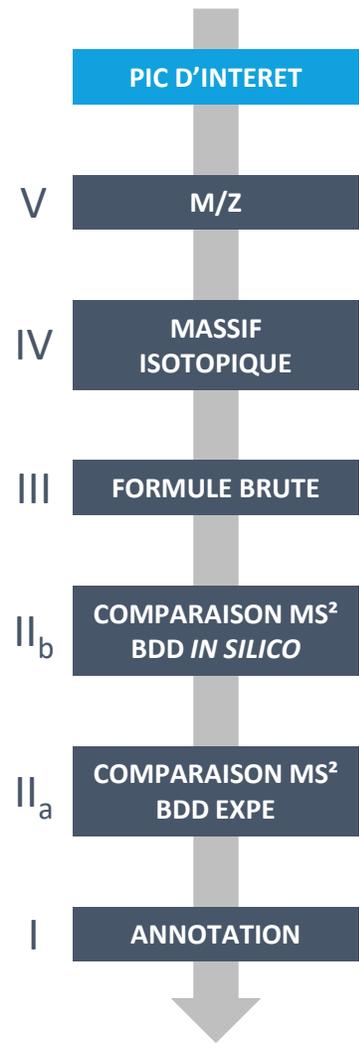
- Identification de molécules et de TP connus

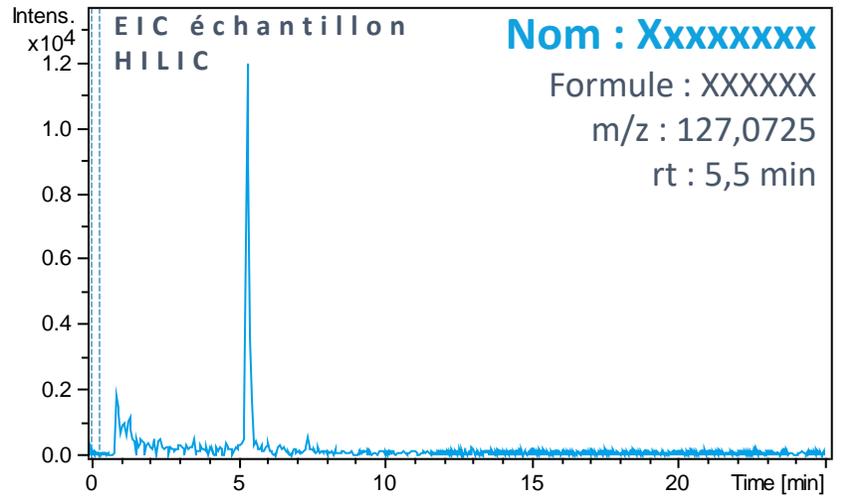
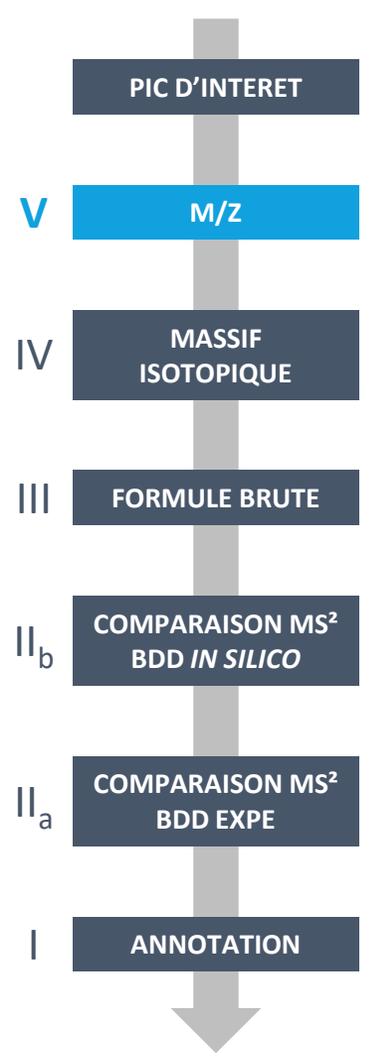


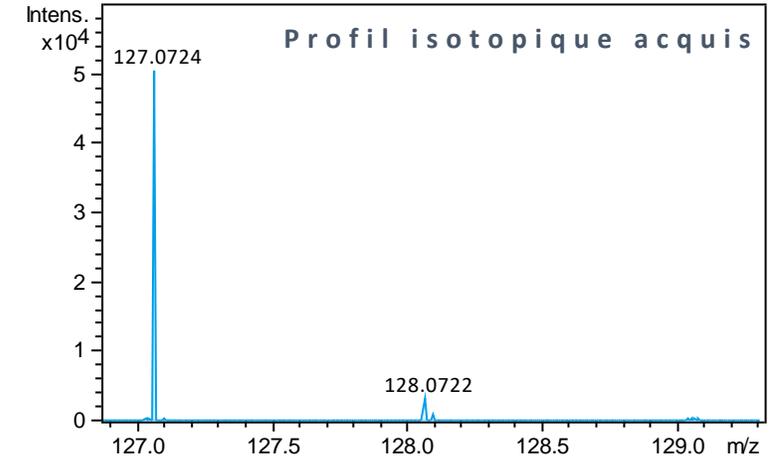
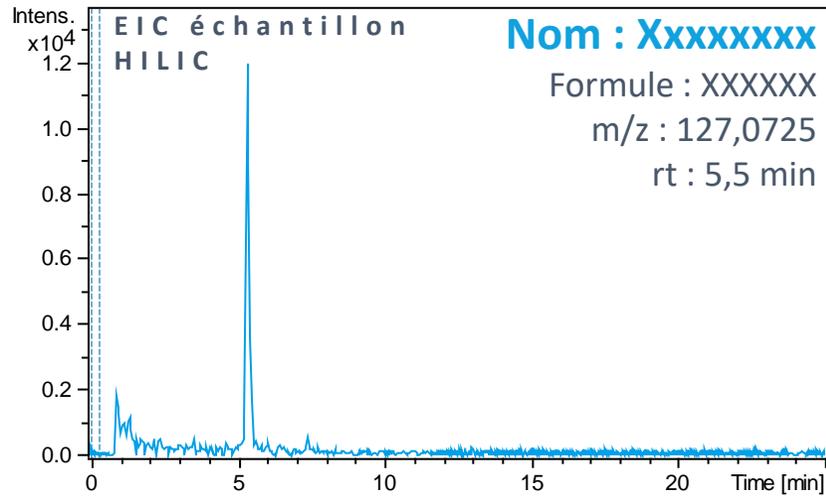
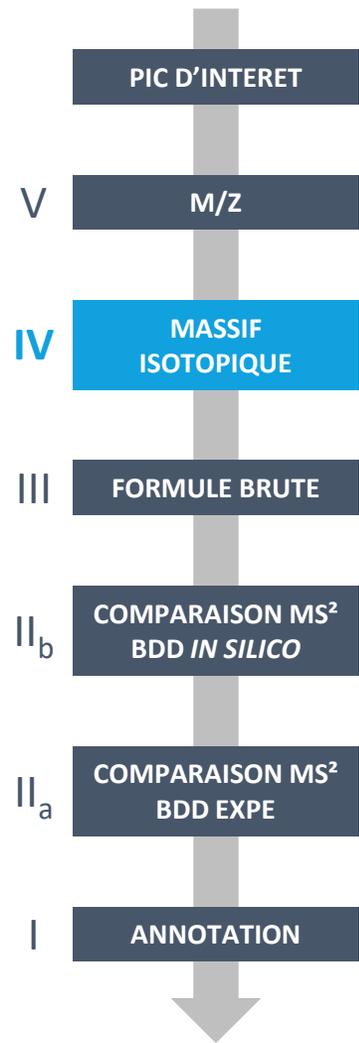
Niveau II	Niveau I
atraton	atrazine
atrazine-2-hydroxy	atrazine desethyl
benomyl	bentazone
chlorotoluron	dimethenamid
cyclanilide	imidacloprid
diflufenican	metolachlor
dimethachlor	terbutryn
flufenacet	
fluopicolide	
fluopyram	
fluxapyroxad	
metazachlor	
piperonylbutoxide	
propramide	
prosulfocarb	
quinmerac	
simazine-2-hydroxy	
spinetoram	
tebuconazole	

Uniquement les molécules incluses dans la BDD

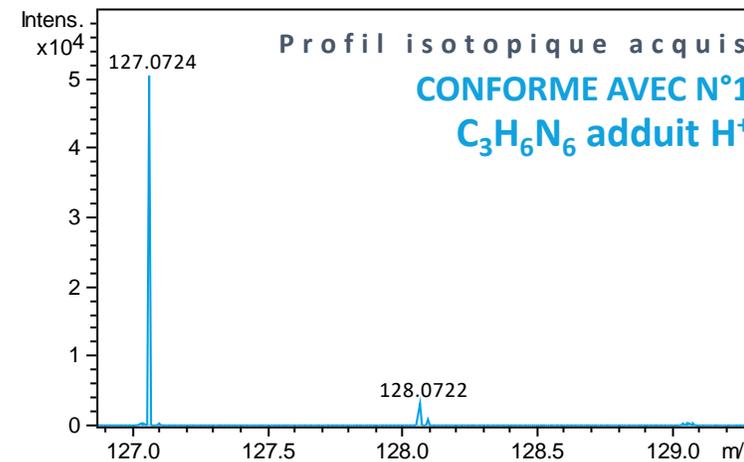
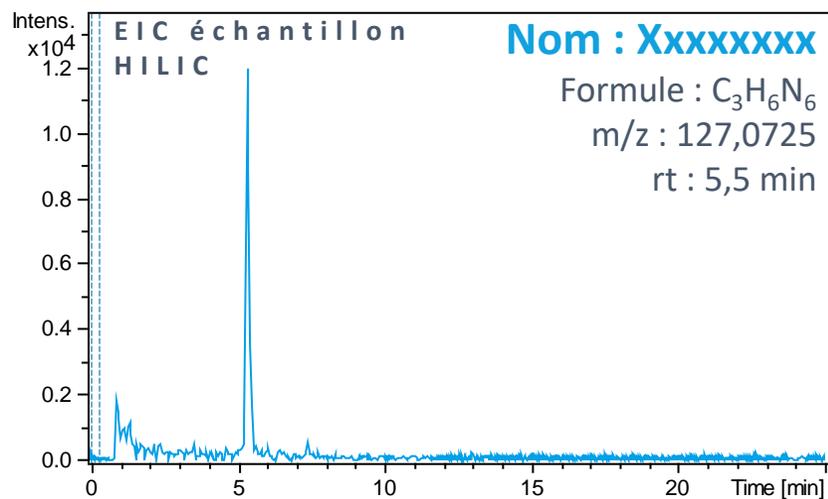
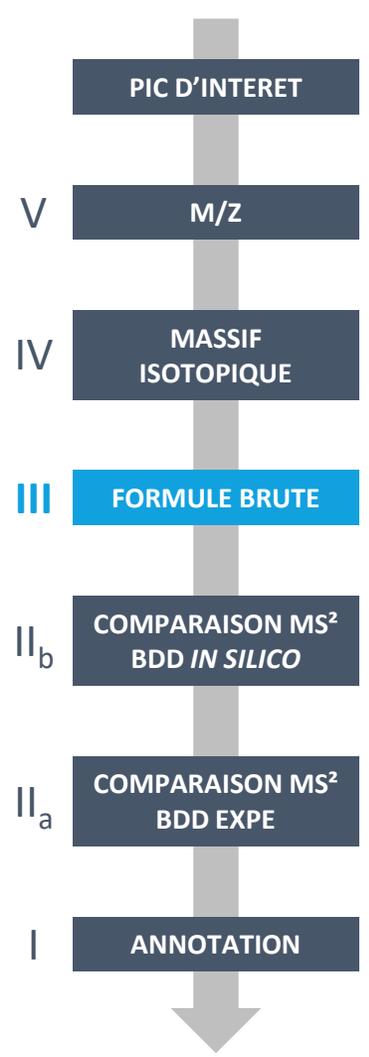
Que faire quand il n'y a pas de BDD ?



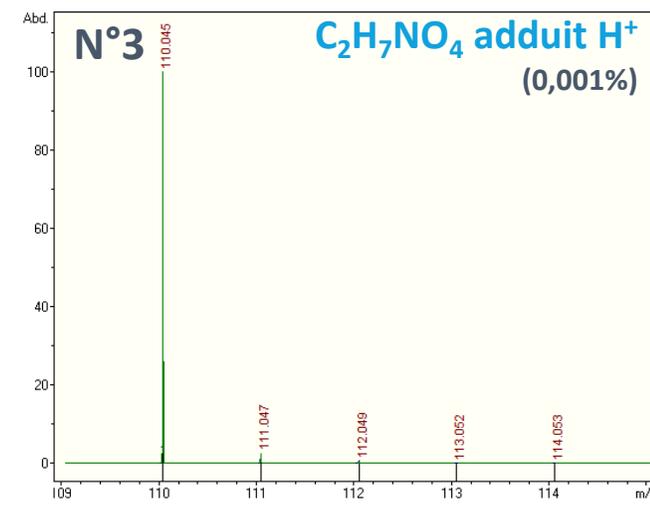
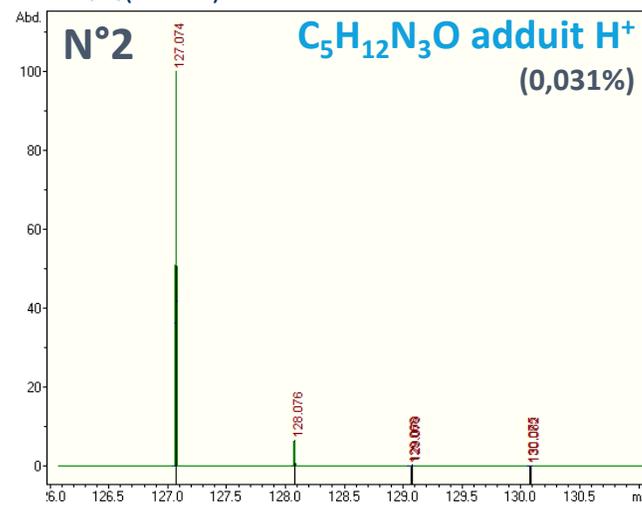
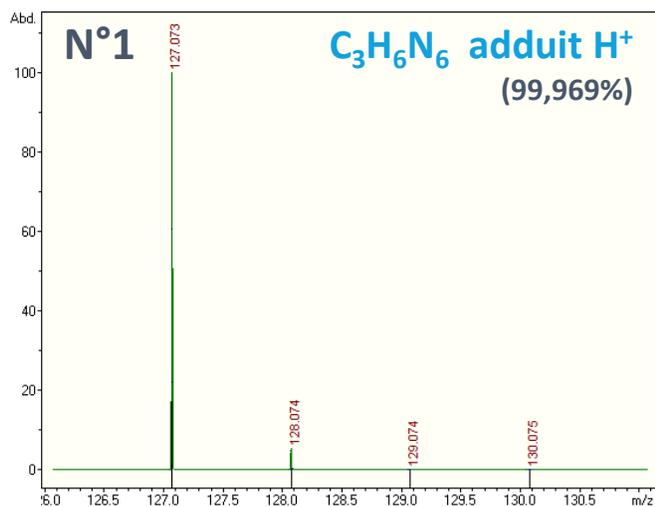


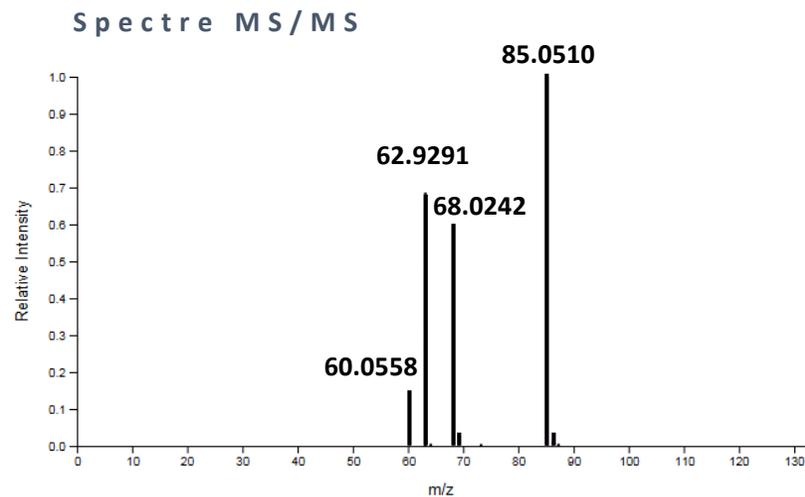
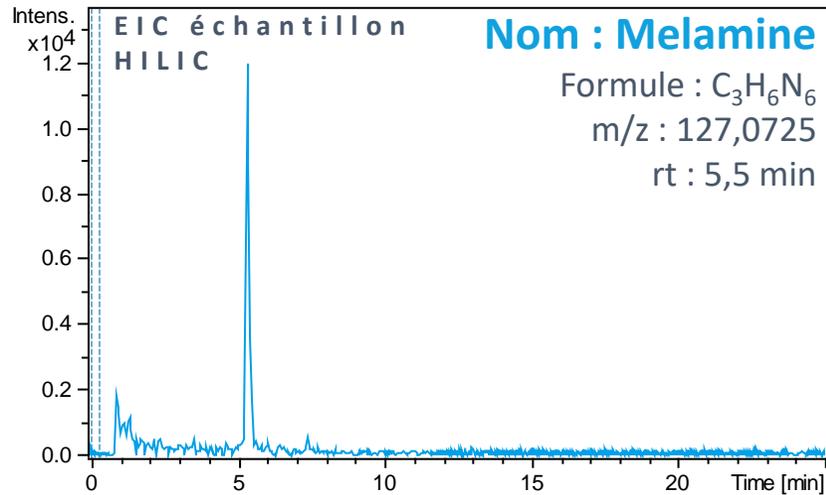
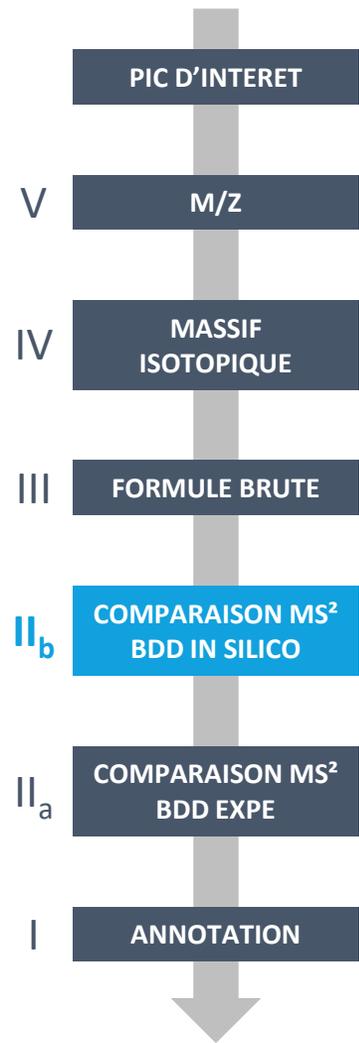


# Criblage d'inconnus



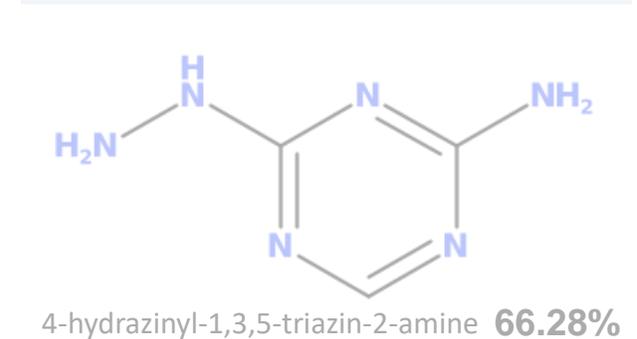
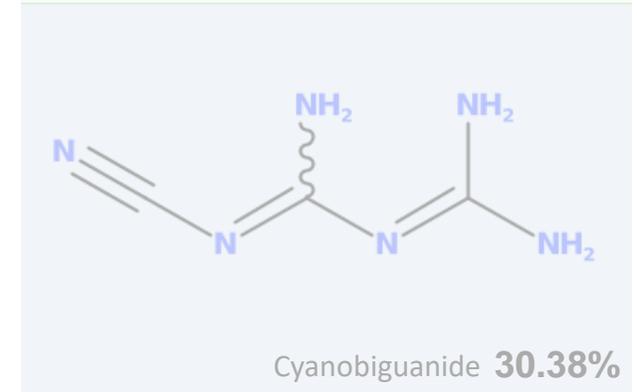
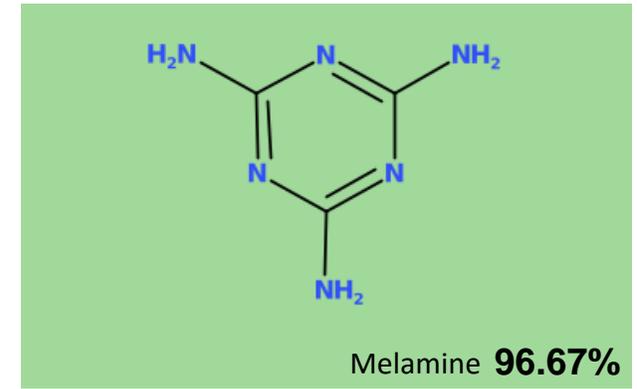
## Propositions formule brute (v5.8.6)

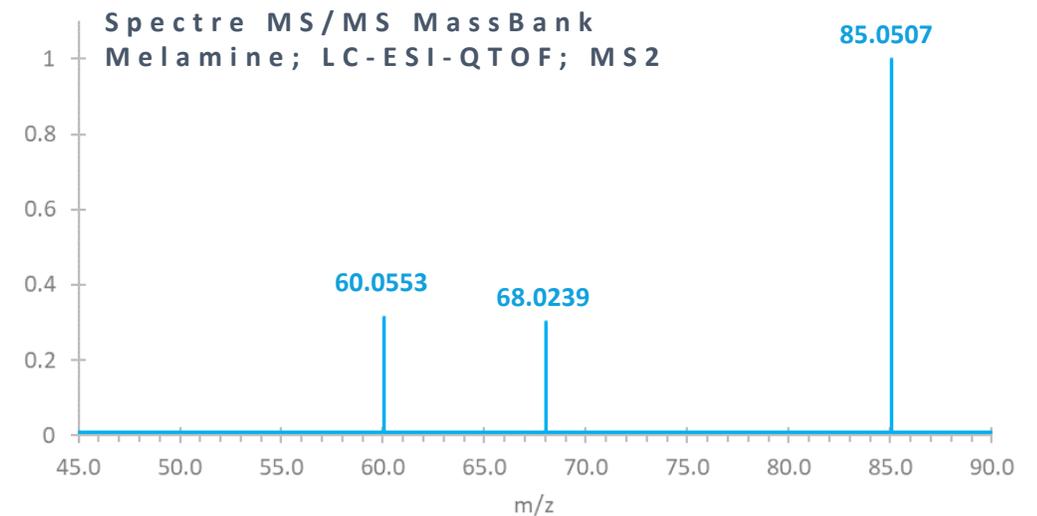
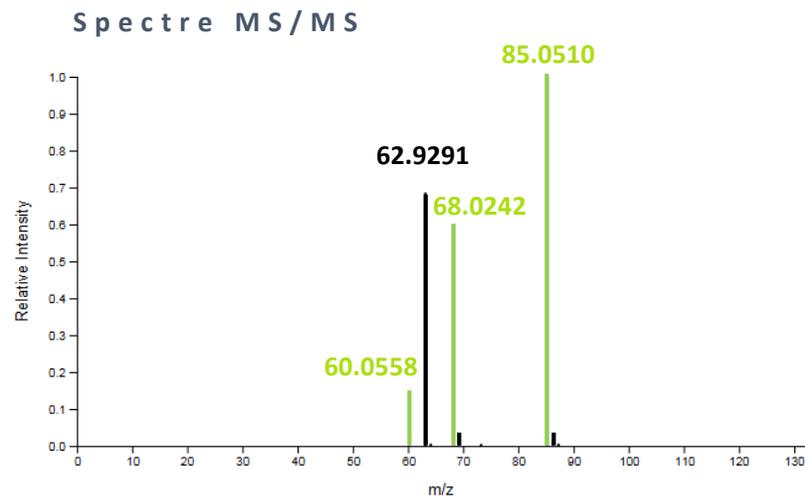
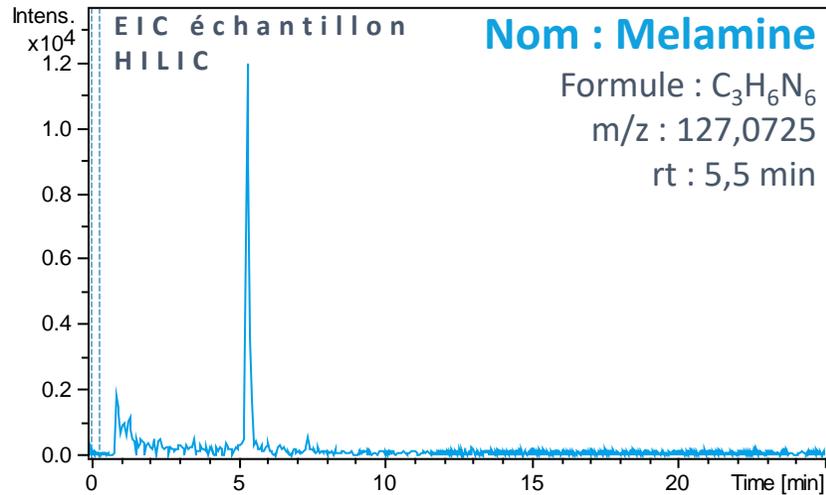
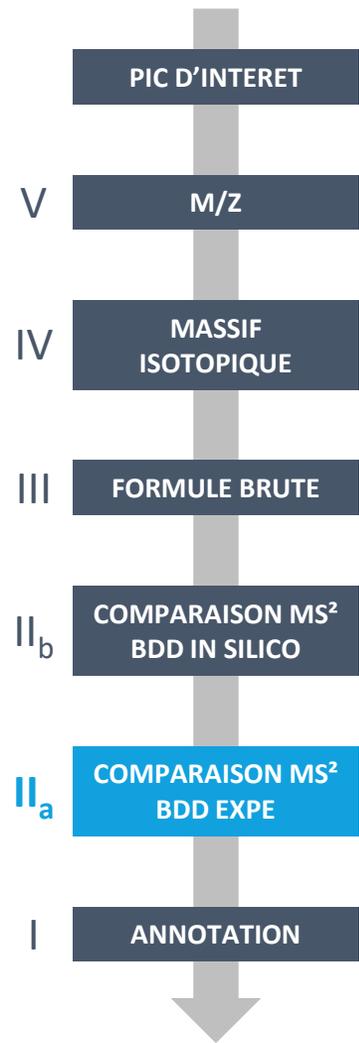




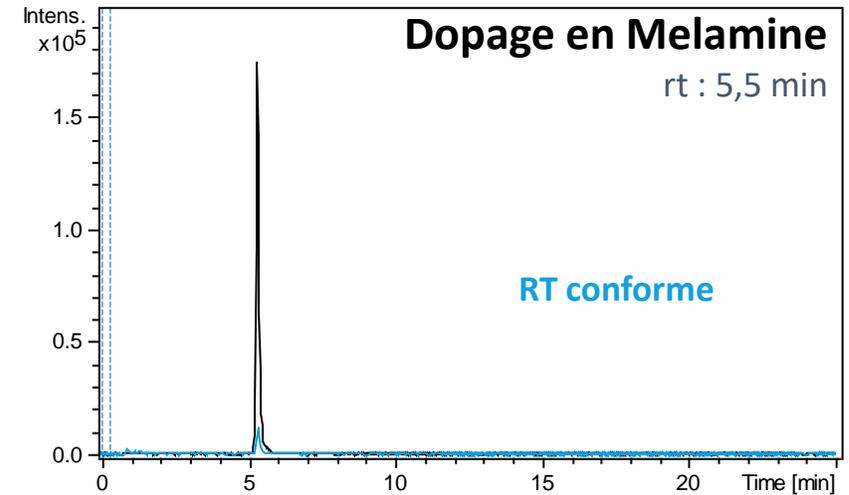
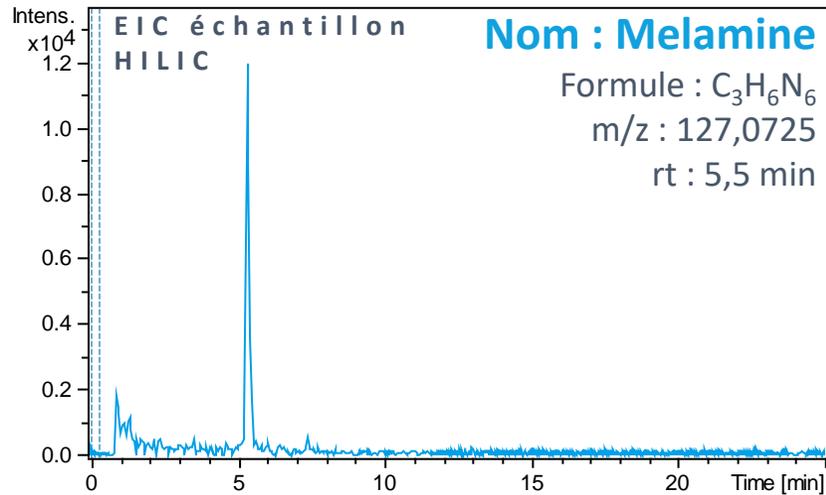
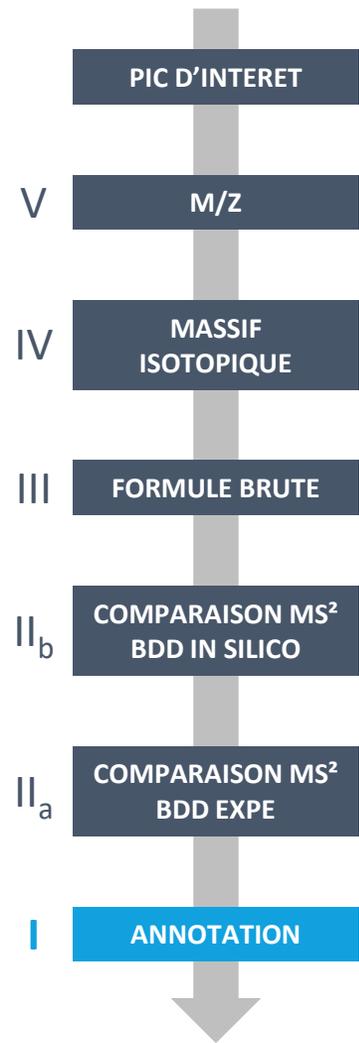
Annotation au niveau 2b

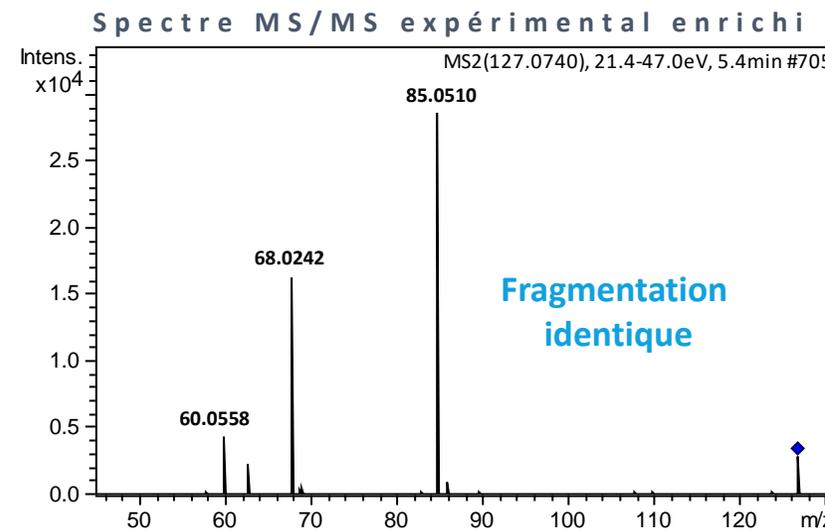
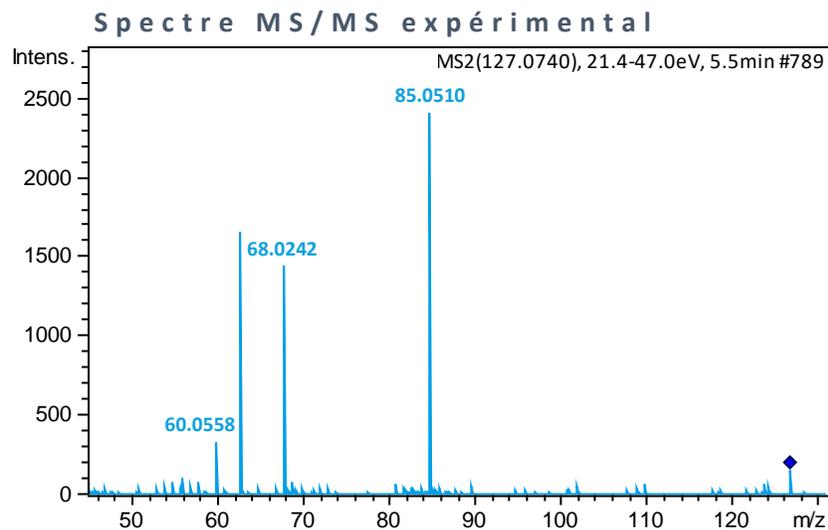
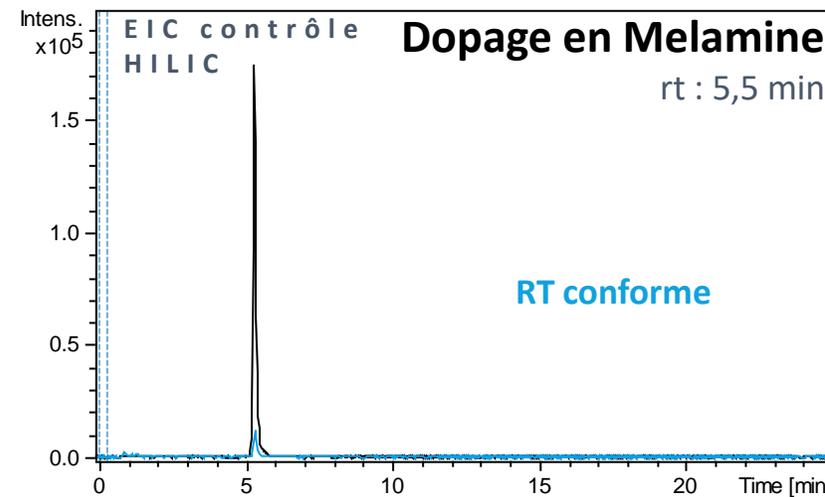
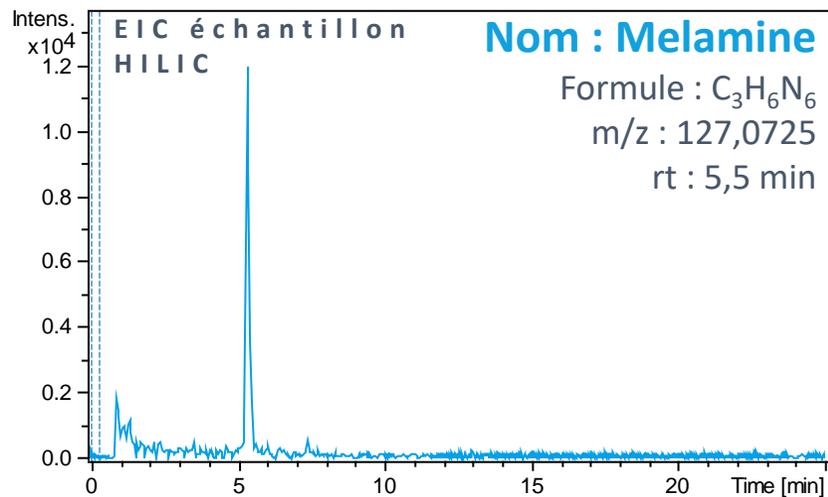
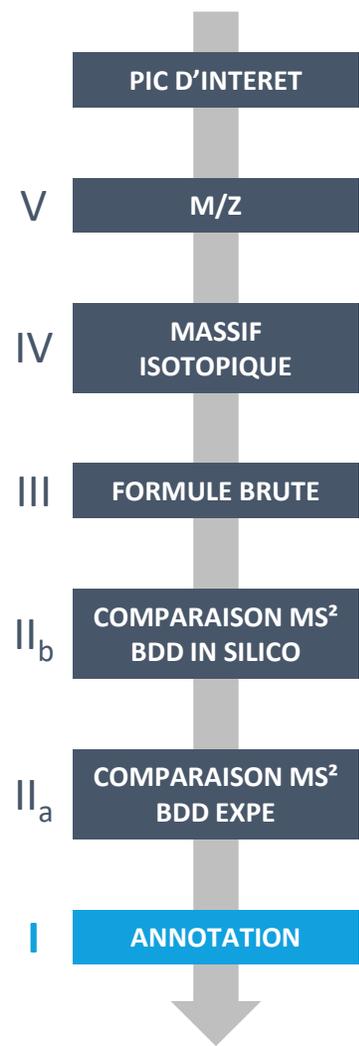
Propositions structure





Annotation au niveau 2a





Annotation au niveau 1

Suspect BDD  
C18

Unknown  
HILIC



**97 pesticides, TPs ou apparentés**  
*au niveau I ou II*

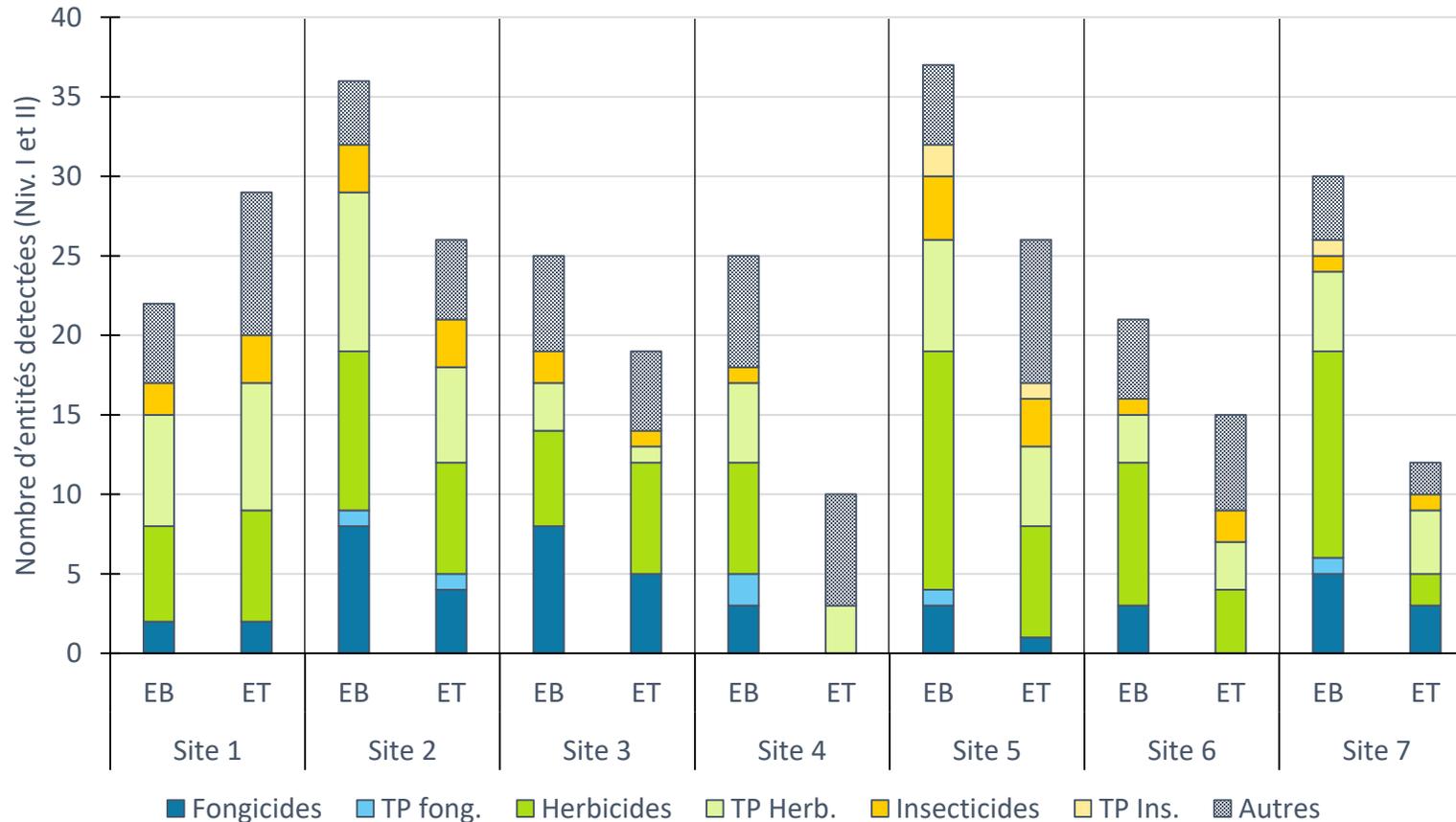
# Echantillons : profils de contamination

Suspect BDD  
C18

Unknown  
HILIC

97 pesticides, TP's ou apparentés

au niveau I ou II



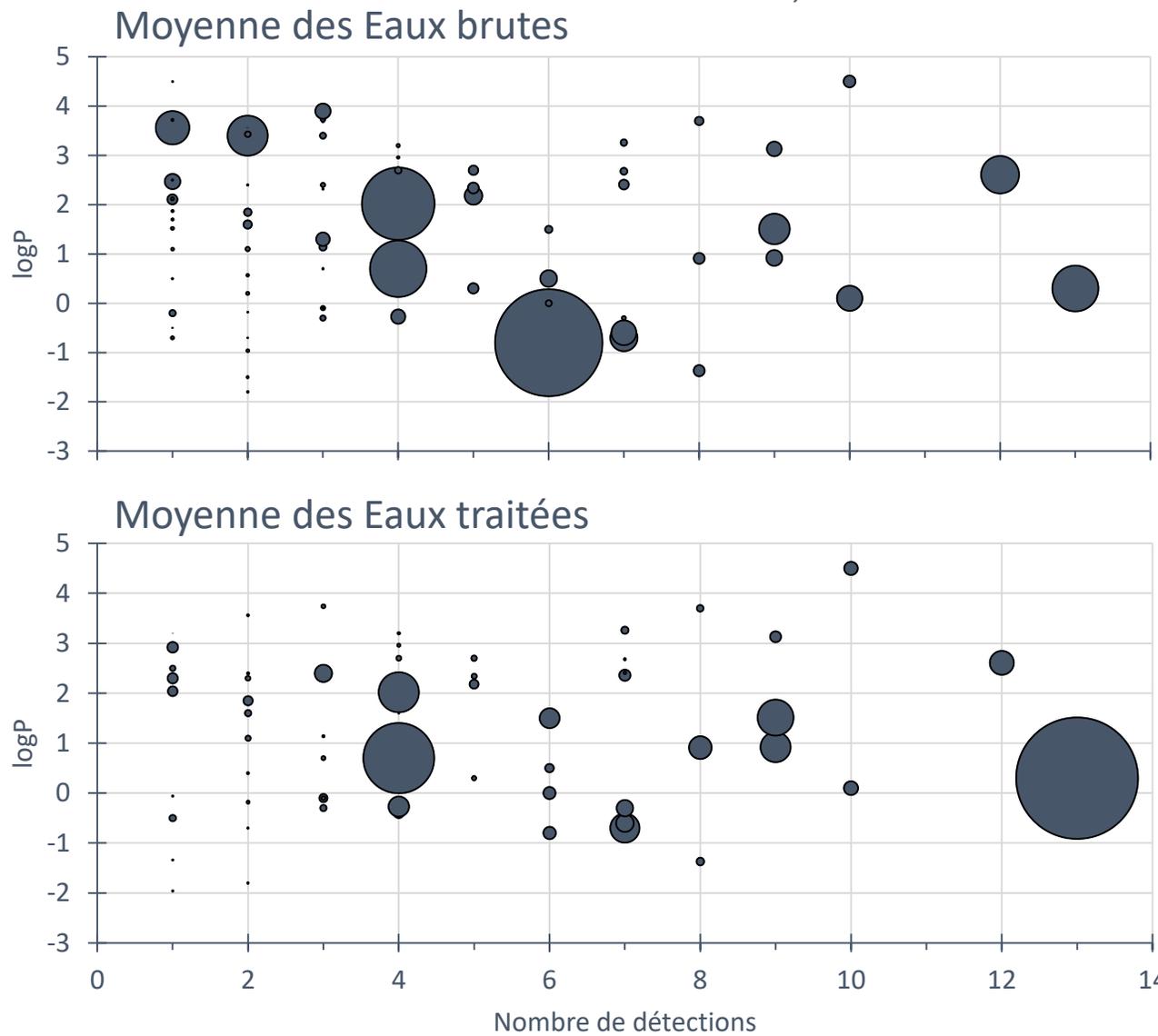
- Fong. & Herb. majoritaires
- Moins d'entités en ET qu'en EB
- Moins de substances actives en ET
- Diminution du nombre de détections jusqu'à 60% (site 4 & 7)
- Sauf site 1
  - Sous-produits de désinfection suspectés (e.g. BAA, DBAA, DCAA)
  - Nouvelles substances actives suspectées :  
↓ effet matriciel = ↓ LOQ ?

**Simple chloration peu efficace et génère des sous-produits de désinfection**

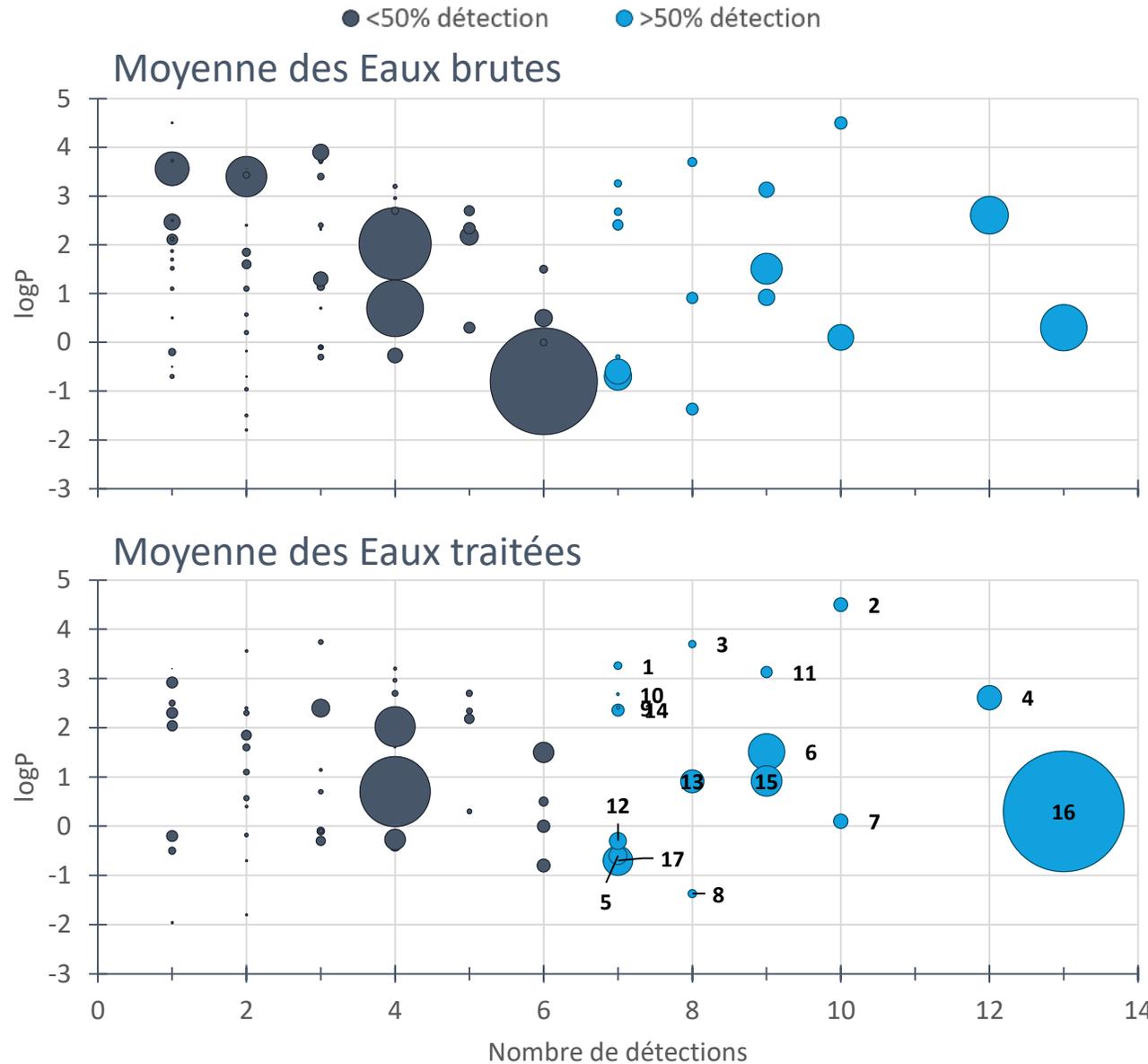
# Echantillons : profils moyens



Taille des cercles = intensités moyennes



# Echantillons : fréquence de détection



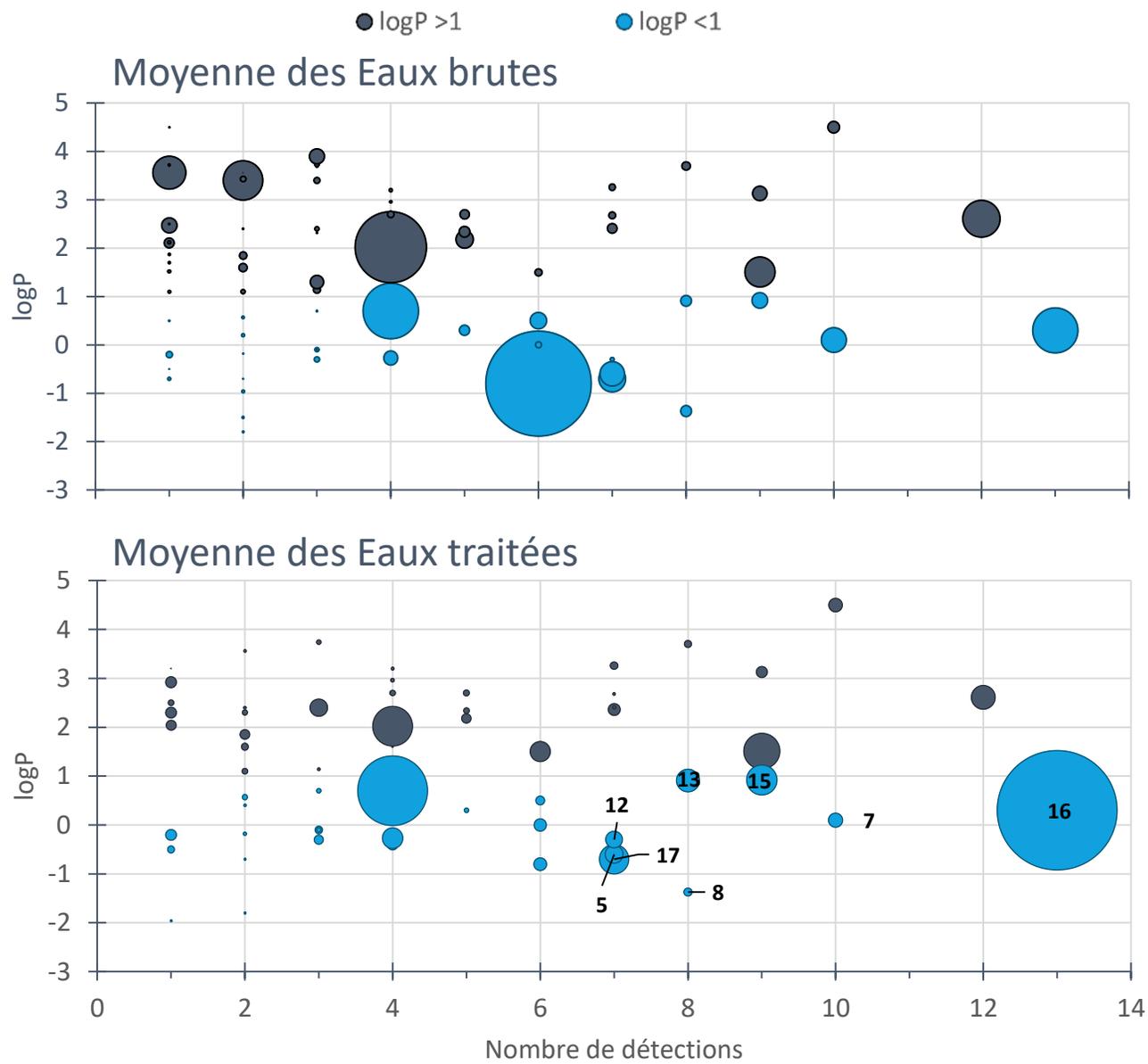
- Fréquence de détection >50% pour 17 entités

		n°	% détection
Fong.	Fluopicolide ●	(1)	50
	Fluopyram ●	(2)	71
	Fluxapyroxad ●	(3)	57
Herb.	Atrazine ●	(4)	86
	Atrazine-desethyl-2-OH ●	(5)	50
	Atrazine 2-Hydroxy ●	(6)	64
	Atrazine 2-Hydroxy ●	(7)	71
	Melamine ●	(8)	57
	Chlorotoluron ●	(9)	50
	Diuron ●	(10)	50
	Metolachlor ●	(11)	64
TP Herb.	Chloridazon-desphenyl	(12)	50
	Saccharin ●	(13)	57
Ins.	Carbaryl	(14)	50
	Dichloroacetic acid ●	(15)	64
Autres	Trifluoromethanesulfonic acid ●	(16)	93
	Tetraglyme ●	(17)	50

ET > EB  
(n=6)

● Annotation niveau I

# Echantillons : impact de la polarité

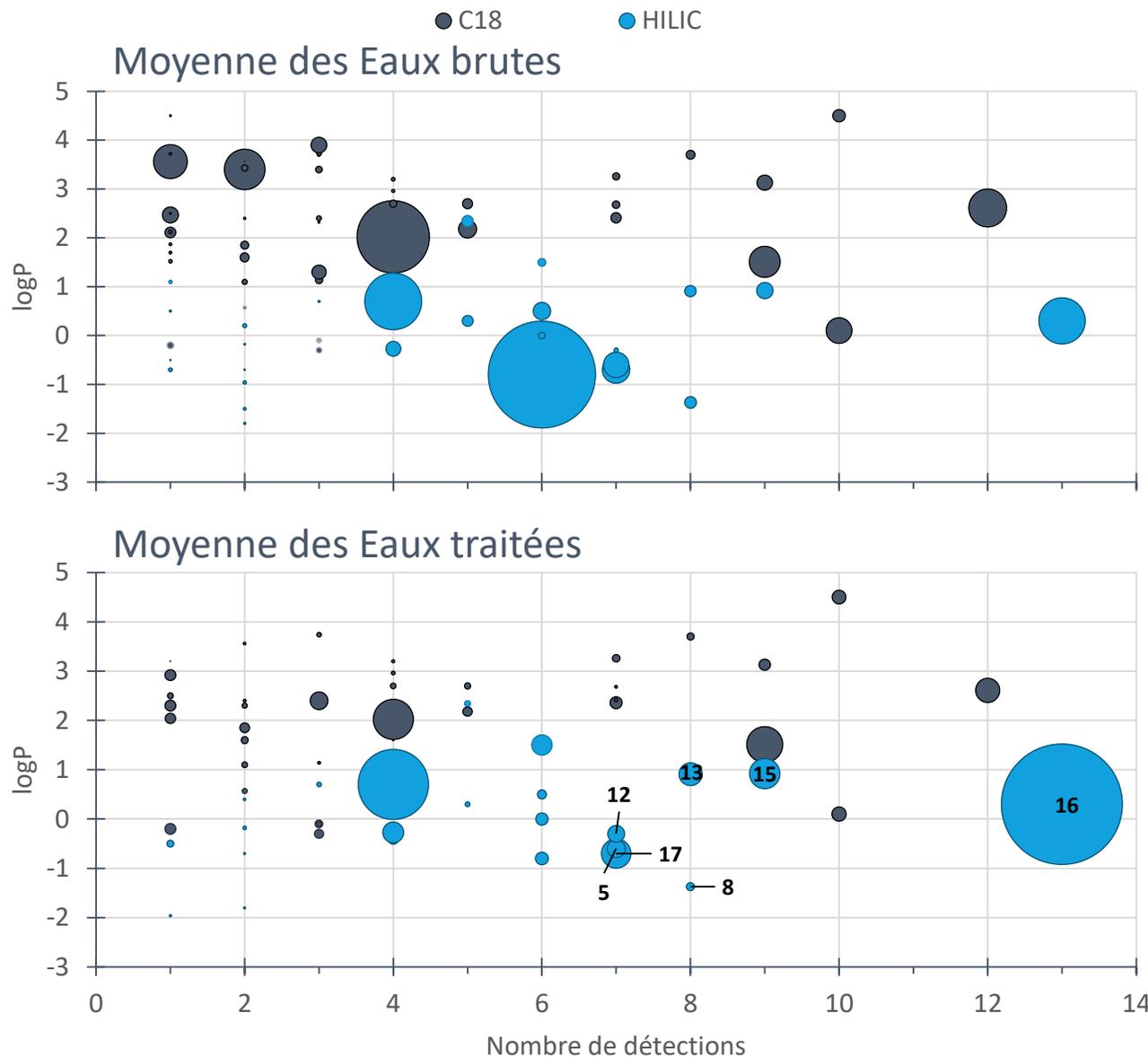


- Fréquence de détection >50% pour 17 entités
- Pas de lien entre polarité et fréquence de détection
- 36 entités ont logP<1

		n°	% détection	logP	
Fong.	Fluopicolide ●	(1)	50	3.26	
	Fluopyram ●	(2)	71	4.5	
	Fluxapyroxad ●	(3)	57	3.7	
Herb.	Atrazine ●	(4)	86	2.61	
	Atrazine-desethyl-2-OH ●	(5)	50	-0.6	◀
	Atrazine-desethyl ●	(6)	64	1.51	
	Atrazine 2-Hydroxy ●	(7)	71	0.1	◀
	Melamine ●	(8)	57	-1.37	◀
	Chlorotoluron ●	(9)	50	2.41	
	Diuron ●	(10)	50	2.68	
	Metolachlor ●	(11)	64	3.13	
TP Herb.	Chloridazon-desphenyl	(12)	50	-0.3	◀
	Saccharin ●	(13)	57	0.91	▶
Ins.	Carbaryl	(14)	50	2.36	
	Dichloroacetic acid ●	(15)	64	0.92	◀
Autres	Trifluoromethanesulfonic acid ●	(16)	93	0.3	◀
	Tetraglyme ●	(17)	50	-0.7	◀

logP<1  
(n=8)

● Annotation niveau I



- Fréquence de détection >50% pour 17 entités
- Pas de lien entre polarité et fréquence de détection
- 36 entités ont  $\log P < 1$
- 30 entités séparées et annotées grâce à HILIC

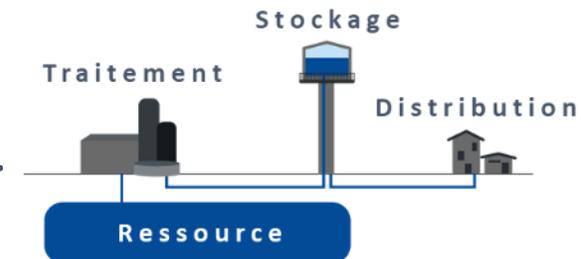
		n°	% détection	logP	LC
Fong.	Fluopicolide	(1)	50	3.26	C18
	Fluopyram	(2)	71	4.5	C18
	Fluxapyroxad	(3)	57	3.7	C18
Herb.	Atrazine	(4)	86	2.61	C18
	Atrazine-desethyl-2-OH	(5)	50	-0.6	HILIC
	Atrazine-desethyl	(6)	64	1.51	C18
	Atrazine 2-Hydroxy	(7)	71	0.1	C18
	Melamine	(8)	57	-1.37	HILIC
	Chlorotoluron	(9)	50	2.41	C18
	Diuron	(10)	50	2.68	C18
	Metolachlor	(11)	64	3.13	C18
TP Herb.	Chloridazon-desphenyl	(12)	50	-0.3	HILIC
	Saccharin	(13)	57	0.91	HILIC
Ins.	Carbaryl	(14)	50	2.36	C18
Autres	Dichloroacetic acid	(15)	64	0.92	HILIC
	Trifluoromethanesulfonic acid	(16)	93	0.3	HILIC
	Tetraglyme	(17)	50	-0.7	HILIC

## Intérêt du couplage Echantillonnage Passif / HILIC / HRMS

- Echantillonneurs passifs → contaminants d'une large gamme de polarité
- Séparation C18 / HILIC → complémentaires pour un suivi plus représentatif par HRMS
- Contamination des eaux par les pesticides et molécules proches (TP, précurseurs)
- Majoritairement des molécules connues et moyennement polaires mais >30% de molécules très polaires
- Réduction des contaminations grâce aux traitements

## Perspectives

- Calibrer l'outil pour des suivis quantitatifs
- Caractériser des continuums ressources / traitement / distribution / eaux usées / etc.
- Constituer des BDD HILIC-HRMS





Merci pour votre attention

