



PESpot

Occurrence de pesticides ultra-polaires et de leurs produits de transformation dans des eaux potables

Responsable scientifique



Emmanuelle VULLIET

Institut des Sciences Analytiques
emmanuelle.vulliet@isa-lyon.fr

Après un doctorat en chimie analytique appliquée à l'environnement (2002, Univ. Lyon 1), elle poursuit par un post-doctorat à l'Université de la Corogne, puis un poste d'ATER à l'Université de Perpignan, avant d'être recrutée chercheure au CNRS en 2005 à l'Institut des Sciences Analytiques.

Partenaires

- ◆ Institut des Sciences Analytiques UMR5280
CNRS/Univ. Lyon1
- ◆ Laboratoire d'hydrologie de Nancy (LHN) de l'ANSES
- ◆ SUEZ

Financements

Coût total du projet : 517 840 €

Montant de la subvention OFB : 379 130 €

Financé dans le cadre de
l'Appel National Ecophyto 2021

Le projet en bref

Le projet PESpot (Occurrence de PEsticides ultra-polaires et de leurs produits de transformation dans les eaux POTables) a permis le développement de

méthodologies analytiques nécessaires à l'identification de pesticides, produits de transformation et résidus d'oxydation ultra-polaires dans les systèmes de potabilisation (eaux de surface, eaux souterraines et eaux potables) via des approches d'échantillonnage passif suivi de couplage entre la chromatographie liquide et la spectrométrie de masse haute résolution.

Ressources en eau

Eaux potables

HRMS

Résidus polaires de pesticides

Chemcatchers™

échantillonnage passif



Contexte et principaux objectifs :

La qualité de l'eau potable est influencée par celle de la ressource, qui peut être altérée par l'utilisation de produits phytopharmaceutiques en agriculture. Les analyses réglementaires de contrôle de la qualité, bien que fréquentes, sont lacunaires :

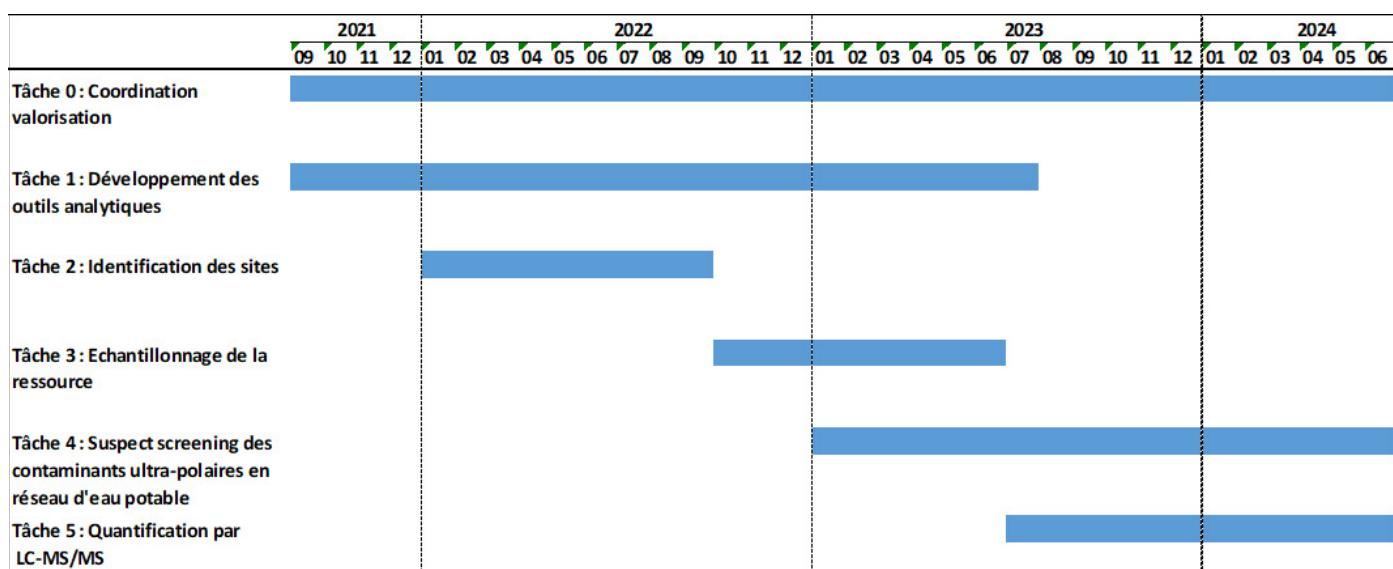
- les analytes sont ciblés d'après des listes préétablies,
- l'échantillonnage mis en place ($\leq 24h$) ne couvre pas des périodes longues,
- les molécules mères dégradées dans le milieu ou au cours des étapes de traitement peuvent générer des produits de transformation ou des sous-produits d'oxydation. Ceux-ci sont généralement plus polaires que les substances actives ce qui les rend difficilement analysables avec les méthodes de routine, entraînant un manque de recul sur leur présence et leur toxicité, donc sur le risque associé pour les consommateurs. De plus, ces molécules sont présentes à l'état de traces ce qui représente un challenge analytique supplémentaire.

Le projet PESPOt visait à réaliser une cartographie large des résidus de pesticides présents dans l'eau potable, en ciblant les molécules organiques persistantes et polaires via des approches analytiques sans a priori (HRMS). Une haute sensibilité de la méthode et une intégration des contaminants sur la durée ont été possibles par l'optimisation et le déploiement d'échantilleurs passifs. Les molécules ainsi identifiées ont, par la suite été analysées sur des continuums (ressource / traitement / distribution), permettant de faire le lien entre la ressource et l'eau distribuée. Ceci afin de mettre de nouvelles données sur la contamination de l'eau à disposition des distributeurs, des collectivités et des pouvoirs publics, et contribuer ainsi à la réflexion autour des suivis réglementaires de phytopharmaceutiques dans les eaux potables.



Principaux résultats en lien avec le plan Ecophyto

L'étude menée repose sur une approche innovante ciblant spécifiquement les molécules ultra-polaires dans les eaux potables, incluant pesticides, produits de transformation et sous-produits d'oxydation. Cette stratégie combine : (1) des échantillonneurs passifs à trois phases accumulatrices complémentaires pour un échantillonnage représentatif, (2) des séparations chromatographiques de types RPLC (Chromatographie liquide en phase inverse) et HILIC (chromatographie à interaction hydrophile) adaptées aux composés de nature hydrophobes, moyennement polaires et ultra-polaires, et (3) une détection HRMS sans a priori pour le criblage de suspects et la recherche d'inconnus. Le protocole a ciblé les eaux brutes (EB -souterraines et de surface) et les eaux traitées (ET) issues de sept usines de potabilisation représentatives des techniques utilisées en France métropolitaine.



Chronogramme et tâches du projet PESPOT

Le projet a permis d'identifier 59 pesticides (herbicides, fongicides et insecticides), 19 produits de transformation, 4 sous-produits d'oxydation et 7 composés liés à la formulation des pesticides. Le criblage de suspects menés en RPLC a conduit à l'annotation de 62 molécules, tandis que l'approche non ciblée menée en HILIC a permis d'en annoter 27, renforçant l'intérêt de la complémentarité entre ces deux techniques et soulignant l'importance d'adapter les méthodes analytiques aux composés polaires, encore largement sous-représentés dans les suivis actuels.

Parmi les molécules identifiées, seules 46 font l'objet d'un suivi réglementaire régulier (ARS Grand-Est), alors qu'au moins 33 pesticides et produits de transformation supplémentaires ont été détectés, ce qui démontre la capacité de cette stratégie à élargir le spectre de surveillance et à révéler des profils de contamination méconnus, en particulier pour les molécules ultra-polaires. Cette avancée ouvre des pistes de recherche sur la dynamique de ces contaminants, un préambule impératif à l'évaluation de leurs risques environnementaux et sanitaires potentiels, afin d'inclure les molécules ultra-polaires dans un cadre réglementaire le cas échéant.

Lors de l'analyse plus spécifique sur 25 usines à l'aide d'une méthode ciblée, 34 des 89 molécules



identifiées ont été caractérisées dans les EB et ET par chloration. Si 5 sites étaient exempts de contamination, 13 molécules (7 substances actives et 6 produits de transformation) ont été quantifiées dans les autres sites, à des concentrations comprises entre 6 et 585 ng.L⁻¹. L'atrazine et ses produits de transformation, notamment la DEA et la DIA, figurent parmi les composés les plus fréquemment détectés, avec un dépassement du seuil réglementaire (100 ng.L⁻¹) sur un site occitan. Les données acquises confirment que, bien que les concentrations observées soient généralement faibles (moyenne <10 ng.L⁻¹), les suivis réglementaires sont insuffisants pour refléter la diversité des polluants présents dans les EB ou les ET avec une sensibilité adaptée.

Les résultats soulignent que les traitements de potabilisation sont généralement efficaces dans la réduction des concentrations de pesticides et de leurs produits de transformation, à l'exception des usines utilisant uniquement la chloration, inadéquate pour l'élimination de ces micropolluants et générant des sous-produits d'oxydation en l'absence de traitements complémentaires, notamment par charbon actif.

Cette étude pourrait inspirer de nouveaux projets de recherche visant à approfondir la compréhension des dynamiques de contamination et des risques associés à ces polluants émergents.

Perspectives futures ...

...en termes de transfert

Les résultats obtenus mettent en avant la pertinence de l'utilisation d'échantillonneurs passifs possédant trois phases accumulatrices complémentaires et d'un double couplage RPLC-HRMS et HILIC-HRMS. En effet, cette stratégie basée sur des approches analytiques sans a priori est essentielle pour identifier de nouveaux contaminants et élargit la détection des pesticides et produits de transformation, incluant les molécules ultra-polaires ($\log P < 1$). Les résultats acquis mettent en évidence la nécessité de s'affranchir de la simple chloration, insuffisante et génératrice de sous-produits d'oxydation, en privilégiant des traitements au charbon actif en amont de celle-ci, ceci en complément d'une réduction des usages à la source.

...en termes de recherche

L'approche par échantillonneurs passifs à trois phases accumulatrices, couplée à la LC-HRMS et aux méthodes séparatives RPLC/HILIC, permet de caractériser des pesticides, y compris ultra-polaires ($\log P < 1$), et ouvre la voie à la surveillance d'autres classes de contaminants (médicaments, perfluorés, désinfectants, etc.). L'empreinte HRMS restant exploitable a posteriori, elle permet la détection rétrospective de molécules d'intérêt. Ces résultats soulignent les limites des suivis réglementaires actuels basés sur des listes de molécules prédéfinies et généralement faiblement ou moyennement polaires et offrent des perspectives pour l'échantillonnage passif des composés ultra-polaires.



Livrables, valorisation et transfert

Publications et colloques scientifiques

- ◆ Multi-sorbent passive sampler for the preconcentration of molecules with broad polarity spectrum in drinking water, including ultra-polar compounds – *Analytica Chimica Acta* (en cours de révision)
- ◆ Passive sampling of drinking water: non-target and suspected screening by RPLC-HRMS and HILIC-HRMS – STOTEN (en cours de rédaction)
- ◆ Mai 2022 (oral) : GFP - Projet PESPO : Développement d'échantilleurs passifs pour le suivi de pesticides et produits de transformation ultra-polaires dans les eaux (DOI:10.13140/RG.2.2.29068.12161)
- ◆ Mars 2023 (oral) : SEP - Développement d'une méthode pour la caractérisation de molécules ultra-polaires par chromatographie HILIC (DOI:10.13140/RG.2.2.12081.19040)
- ◆ Mai 2023 (oral) : GFP - Echantilleurs passifs couplés à la HRMS : suspect screening pour l'identification de pesticides et produits de transformations ultra-polaires dans les eaux potables (DOI:10.13140/RG.2.2.24664.10247)
- ◆ Mai 2024 (oral) : GFP - Caractérisation qualitative de pesticides et produits de transformations ultra-polaires dans les eaux potables par échantillonnage passif couplé à la HRMS (DOI:10.13140/RG.2.2.11910.79684)

Présentation à des instances professionnelles ou de décision

- ◆ Restitution des résultats aux gestionnaire des usines de potabilisation

Autres valorisations

- ◆ Participation à la « Nuit Européenne des Chercheurs 2023 » sur la thématique « Eau du futur, Futur de l'eau » à St Etienne
- ◆ Proposition d'un atelier (scolaire et tout public) pour la Fête de la Science 2023 sur la séparation chromatographique des contaminants de l'eau
- ◆ Mentor à un projet « Savanturier » de classes de CE2 à CM2, intitulé « Peut-on boire l'eau de la rivière ? », en partenariat avec le musée Claude Bernard