

APPLICATION DE LA SPMD POUR LA QUANTIFICATION DES CONTAMINANTS ORGANIQUES HYDROPHOBES DISSOUS DANS L'EAU

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante	Huckins J. N., Manuweera G. K., Petty J. D., Mackay D., Lebo J. A., 1993. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. <i>Environmental Science and Technology</i> 27, 2489-2496.
Code SANDRE de la méthode^[N1]	

Généralités

Nom de la famille de substances	Contaminants organiques hydrophobes HAP et PCB
Codes SANDRE des substances^[N2]	Acénaphène : 1453 Acénaphylène : 1622 Anthracène : 1458 Fluorène : 1623 Phénanthrène : 1524 Fluoranthène : 1191 Pyrène : 1537 Benzo(a)anthracène : 1082 Benzo(a)pyrène : 1115 Benzo(b)fluoranthène : 1116 Benzo(g,h,i)pérylène : 1118 Benzo(k)fluoranthène : 1117 Chrysène : 1476 Dibenzo(a,h)anthracène : 1621 Indéno (123cd) pyrène : 1204 PCB 101 : 1242 PCB 118 : 1243 PCB 138 : 1244 PCB 153 : 1245 PCB 180 : 1246 PCB 28 : 1239 PCB 35 : 1240 PCB 52 : 1241 PCB 77 : 1091 PCB 169 : 1090
Type de dispositif	Membrane semi-perméable. Semipermeable membrane device (SPMD)
Matrice analysée	Eaux douces, eaux marines, eaux usées

Principe et théorie

Une membrane semi-perméable (Semipermeable Membrane Device, SPMD) est constituée d'un tube en polyéthylène, renfermant une couche mince de lipide (trioléine). Les pores de la membrane polymérique, dont le diamètre maximal est d'environ 10 Å, ainsi que son hydrophobie permettent une solubilisation des contaminants organiques hydrophobes dans la membrane et leur migration jusqu'à la phase lipidique. L'accumulation des composés dans la SPMD (à la fois dans la trioléine et dans la membrane) est modélisée par un échange cinétique du premier ordre :

$$\frac{dC_s}{dt} = k_u C_w - k_e C_s$$

Équation 1

C_w est la concentration dans l'eau en composés disponibles pour l'accumulation (ng/L), C_s est la concentration dans la SPMD (ng/L), k_u est la constante d'accumulation (j^{-1}) et k_e la constante d'élimination (j^{-1}). La vitesse d'accumulation d'un composé est souvent exprimée par le taux d'échantillonnage, R_s , qui représente le volume d'eau extrait par la SPMD par unité de temps d'exposition :

$$R_s = V_s \times k_u$$

où V_s est le volume du SPMD.

Sous l'hypothèse que le volume d'eau se comporte comme un réservoir infini de concentration C_w , l'équation 1 après intégration permet de calculer C_w selon

$$C_w = \frac{C_s}{K_{SPMD} (1 - e^{-k_e t})}$$

Équation 2

K_{SPMD} est le coefficient de partage entre le SPMD et l'eau ($K_{SPMD} = k_u/k_e$).

Pour estimer la concentration dans l'eau, il est donc nécessaire de connaître, pour chaque substance et chaque condition d'exposition, K_{SPMD} et k_e . Les conditions environnementales (température, hydrodynamique, présence de biofilm...) jouent un rôle important sur les cinétiques d'accumulation. Il est donc indispensable d'avoir une calibration *in situ*, ce que permet l'utilisation de marqueurs internes, appelés « Performance Reference Compounds » (PRC). De même, les constantes K_{SPMD} et k_e dépendent des composés considérés.

La SPMD n'est pas un échantillonneur strictement intégratif. En début d'exposition, l'accumulation est linéaire, puis la vitesse d'accumulation décroît et, si l'exposition dure assez longtemps, un équilibre est atteint entre le milieu et la SPMD. L'échantillonneur est intégratif pendant la phase linéaire d'accumulation, généralement donnée par la durée de demi-vie $t_{1/2} = \ln 2/k_e$. Plus les échanges sont lents, (k_e petit), plus l'estimation d'une concentration moyenne sur la durée d'exposition est robuste via la méthode SPMD. La Figure 1 représente les cinétiques d'accumulation deux HAP pour un site d'échantillonnage en Seine. Elle représente également pour chaque durée d'exposition la concentration estimée dans l'eau à partir de celle quantifiée dans la SPMD. Pour le benzo[a]pyrène, plus hydrophobe, la concentration accumulée dans la SPMD augmente sur les trois semaines d'exposition. Ceci permet de vérifier le caractère intégrateur de l'outil pour ce composé et la bonne constance dans le résultat de la concentration dans l'eau. A l'inverse, l'équilibre est atteint au bout de quelques jours pour le acénaphthène, composé plus léger, seuls les derniers jours d'exposition sont intégrés par cet outil pour les molécules moins hydrophobes. Ainsi, plus le composé est hydrophobe, plus les échanges sont lents, plus la SPMD donne une information intégrée sur la période d'exposition.

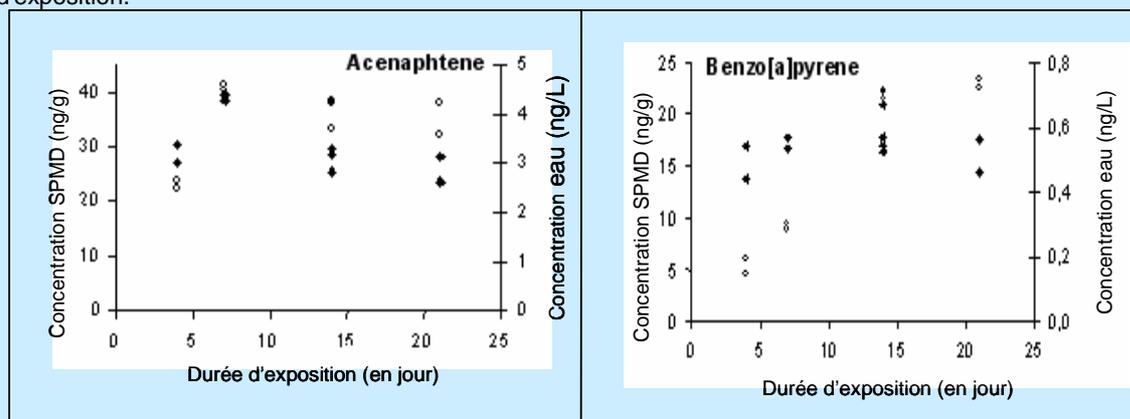


Figure 1 : Concentration en acénaphthène et le benzo(a)pyrène dans les SPMD (cercles blanc, en ng/g) et estimée dans l'eau à partir des SPMD (losange noir, en ng/L) en fonction du temps d'exposition sur le site d'Andrésey (Seine) en août 2004 [1].

Fraction échantillonnée

Le très faible diamètre théorique des « pores » de la membrane (10 Å) permet de penser que la fraction échantillonnée est proche de la fraction dissoute libre des contaminants. Cette hypothèse a été vérifiée en laboratoire en présence de macromolécules d'acides humiques [2]. In situ, en rivière ou en eau usée [1, 3] il

a été vérifié que les concentrations évaluées par SPMD étaient plus faibles que les concentrations totales dissoutes mesurées par les techniques classiques et que la différence peut être attribuée aux contaminants hydrophobes fixés sur les matières organiques dissoutes de l'eau, ces complexes étant trop gros pour traverser les membranes de la SPMD.

En comparant la distribution entre des HAP disponibles et des HAP non disponibles pour l'accumulation en présence de différentes matières organiques, nous avons vérifié que les fractions échantillonnées par le SPMD sont proches de celles disponibles pour l'accumulation dans des organismes aquatiques pélagiques (*Daphnia Magna*) [4]. L'échantillonnage par SPMD permet d'évaluer les contaminants biodisponibles dans l'eau, qui sont eux aussi plutôt sous forme dissoute libre.

Protocole analytique

Préparation, exposition et conservation des dispositifs et des échantillons

Conditionnement, et préparation des échantillonneurs

- Nature la phase réceptrice
- PRC utilisé(s)

Trioléine et membrane en polyéthylène basse densité

Pour le suivi des HAP et des PCB, la solution de PRC est un mélange composé de PCB4, PCB29, PCB155, PCB204 à 2.5 mg/L, acénaphthène-d₈ et fluorène-d₁₀ à 12 mg/L, anthracène-d₁₀ à 24 mg/L, fluoranthène-d₁₀ et benzo[g,h,i]pérylène-d₁₂ à 10 mg/L.

- Préparation et conservation avant exposition

Fabrication des SPMD

Les SPMDs standards sont commercialisées [5]. Ce sont des tubes plats de 91,4 cm de long, 2,5 cm de large et contiennent 1 ml (915 mg) de trioléine. Leur volume est estimé à 4,95 cm³. Elles sont réceptionnées dans des boîtes en métal hermétiques.

Sous réserve de purifier au préalable les matériels, et de manipuler en conditions contrôlées, il est possible de fabriquer ses propres SPMD. Néanmoins, utiliser des SPMD standard permet de pouvoir utiliser les bases de données existantes des constantes cinétiques obtenues en laboratoire pour l'évaluation des concentrations dans l'eau. Pour ces raisons, nous recommandons l'utilisation de SPMD standard, avec un dopage en PRC au laboratoire juste avant l'utilisation.

Dopage en PRC :

- Percer la membrane à une extrémité
- A l'aide d'une micro-seringue, mettre 100 µL de la solution de PRC dans la trioléine
- refermer la membrane à cette extrémité en utilisant un soude-sac.
- replacer la SPMD dans sa boîte hermétique.

Conservation

Il est indispensable de conserver les SPMD dopées en PRC dans des boîtes en inox hermétiques au froid pour limiter la perte des PRC par échange avec l'air et de les exposer rapidement. Nous recommandons de doper les SPMD la veille de l'exposition et de les conserver à 4 °C. Si la durée de conservation est plus longue, mettre les SPMD au congélateur.

Exposition des échantillonneurs

- Durée
- Disposition (colonne d'eau ou sédiment, description du dispositif contenant les échantillonneurs)
- Conditions (vitesse du courant, T°)

Quelques jours à quelques mois (le plus souvent, l'exposition dure deux à quatre semaines).

Pour l'exposition, les SPMD sont placées dans une cage métallique afin de les protéger d'agressions (détritus, animaux...) et de les préserver de la lumière pour éviter toute photo-dégradation des contaminants accumulés. Le système de montage des SPMD doit être suffisamment lâche ou élastique pour que la dilatation due aux variations de température ne génère pas de tension de la membrane. Des dispositifs d'exposition sont disponibles à l'achat.

Pendant la période d'exposition, le biofilm qui se développe sur la surface extérieure de la membrane en LDPE est généralement retiré manuellement une à deux fois par semaine.

conductivité, etc.) - Contrôle qualité (blancs d'exposition) - Précautions particulières	Un blanc de terrain (SPMD transportée dans les mêmes conditions et extraite de retour au laboratoire) et un blanc laboratoire (SPMD dopée et extraite le jour de l'exposition) sont généralement analysés.
Récupération et élution/dialyse de la phase réceptrice - Récupération	Après retrait, les SPMDs sont remises dans une boîte métallique et au froid pour le transport. Elles sont ensuite nettoyées soigneusement à l'eau pour retirer la totalité du biofilm et séchées à l'aide d'un papier absorbant avant d'être extraites.
- Extraction - Elution - Dialyse	Sans objet Sans objet L'extraction des composés hydrophobes accumulés dans la SPMD se fait par dialyse, en plaçant la SPMD dans un solvant organique et en laissant à température ambiante, sur une table d'agitation. L'extrait dans le solvant est ensuite concentré par évaporation. Pour les HAP et les PCB, l'extraction se fait dans l'heptane (250 mL pour une SPMD) pendant 48h. Si l'analyse se fait par étalonnage interne, les étalons-internes sont injectés dans le solvant d'extraction en début de dialyse.
- Purification (cartouche, nature et volume du solvant d'élution, évaporation) - Autres	L'extrait est purifié avant analyse. Le protocole de purification dépend des composés recherchés. Pour les HAP et les PCB, l'extrait est purifié sur une colonne de silice (voir par exemple les protocoles décrits dans [1, 3])

Analyse

Technique analytique utilisée (Référence de la fiche méthodologique Aquaref ou de la norme utilisée)	L'analyse des HAP et des PCB dans l'extrait de SPMD purifié peut se faire différentes techniques chromatographiques, comme par exemple par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (comme dans les normes XP X33-012 ou NF ISO 18287) ou encore pour les HAP en chromatographie liquide couplée à un détecteur de fluorescence (par exemple norme NF EN ISO 17993).
Correction par les rendements	Les résultats d'analyse des SPMD ne sont pas corrigés.
Effets de matrice	Sans objet
Dilution	Sans objet

Etalonnage et validation

Etalonnage des échantillonneurs en laboratoire - Schéma et fonctionnement du dispositif	De nombreux dispositifs d'étalonnage ont été développés. Les taux d'échantillonnage dépendant de nombreux paramètres environnementaux, chaque dispositif permet d'évaluer des constantes cinétiques uniquement valables pour ces conditions. Il n'existe pas de dispositif d'étalonnage universel.
---	--

<p>d'étalonnage - Taux d'échantillonnage - Coefficients de diffusion</p>	<p>Les taux d'échantillonnage mesuré en conditions contrôlées de laboratoire sont compilés par Huckins et al. [6]. Sans objet</p>
<p>Evaluation des paramètres d'étalonnage in situ</p>	<p><u>Constante thermodynamique K_{SPMD}.</u> Sur la base d'un synthèse de données expérimentales [6], un modèle empirique relie K_{SPMD} et le coefficient de partage octanol-eau K_{OW} :</p> $\log K_{SPMD} = a_0 + 2,321 \log K_{OW} - 0,1618 (\log K_{OW})^2 \quad \text{Équation 3}$ <p>avec $a_0 = -2,61$ pour les PCB et les HAP, le DDE $a_0 = -3,20$ pour les pesticides polaires</p> <p>Cette relation est aujourd'hui utilisée pour toute application des SPMD en milieu aquatique pour des températures entre 2 et 30°C.</p> <p><u>Constante cinétique k_e.</u> Les constantes de vitesse sont déterminées au laboratoire en même temps que K_{SPMD}. Ces coefficients ne sont néanmoins pas applicables directement pour l'exposition in situ. En effet, les conditions environnementales (température, hydrodynamique...) jouent un rôle important sur les cinétiques d'accumulation. Il est donc indispensable d'avoir une calibration directe in situ. L'utilisation de composés de référence PRC permet de corriger k_e pour toutes les molécules étudiées. Ce sont des composés ayant des propriétés physico-chimiques proches des molécules d'intérêt et étant naturellement absents du milieu (généralement des composés deutérés). Présents dans la SPMD avant exposition, ils vont ainsi diffuser vers l'eau en même temps que les composés à extraire s'accumuleront dans le SPMD. L'utilisation des PRC est basée sur un principe de cinétique d'échange isotrope. Le comportement des PRC est régi par la même équation dynamique que les autres composés, avec une concentration toujours nulle dans l'eau, d'où l'équation suivante :</p> $C_{PRC} = C_{PRC0} \cdot e^{-k_e - PRC t} \quad \text{Équation 4}$ <p>C_{PRC0} est la concentration initiale en PRC dans le SPMD et C_{PRC} est la concentration en fin d'exposition. La mesure de C_{PRC} permet d'estimer directement une constante d'élimination k_{e-PRC}. La détermination de k_e pour les molécules étudiées à partir de k_{e-PRC} se fait ensuite de la manière suivante :</p> <p>Les taux d'échantillonnage R_s sont supposés dépendre du composé i et de la condition j suivant l'équation suivante :</p> $R_{i,j} = R_{ref} \alpha_i \beta_j \quad \text{Équation 5}$ <p>α et β mesurant les effets spécifiques du composé i et de la condition j, et R_{ref} le taux d'échantillonnage d'un composé de référence dans une condition standard (celle du laboratoire). Pour une condition j donnée, on obtient alors :</p> $\frac{R_{composé}}{R_{PRC}} = \frac{\alpha_{composé}}{\alpha_{PRC}} \quad \text{Équation 6}$ <p>Les α sont évalués à partir d'un modèle empirique basé sur une régression sur les valeurs obtenues par différentes études et intégrant un large panel de molécules (PCB, HAP, chlorobenzènes, dioxines et furannes, pesticides):</p> $\log \alpha = 0,0130 (\log KOW)^3 - 0,3173 (\log KOW)^2 + 2,244 \log KOW \quad \text{Équation 7}$ <p>La constante d'échange k_e est ensuite déduite de la valeur de R_s suivant la relation :</p> $k_e = R_s / (K_{SPMD} V_s) \quad \text{Équation 8}$ <p>Cette relation permet des prédictions avec un écart-type de 0.17 (en log), soit un facteur multiplicatif de 1,5 environ.</p>
<p>Niveau de validation selon Norman</p>	<p>Niveau 2</p>
<p>Calculs d'incertitude</p>	<p>L'estimation des paramètres d'échantillonnage in situ en utilisant les PRC permet des prédictions avec un écart-type relatifs de 0.17 (en log), soit un facteur multiplicatif de 1,5 environ. cette erreur est due à l'incertitude autour de l'Equation 7. A cette erreur s'ajoute l'erreur analytique sur la mesure des contaminants dans l'extrait de la SPMD.</p>
<p>Intercalibration</p>	<p>Aucune étude d'intercalibration n'a jusqu'alors été menées pour les SPMD.</p>
<p>Limites et développements</p>	

ultérieurs

Contacts

Auteurs
Institut
Adresse mail

Catherine Gourlay-France
Cemagref – UR HBAN
catherine.gourlay@cemagref.fr

Partenaires

LEESU , UMR-MA-102, AgroParisTech

Références

- (1) Tusseau-Vuillemin, M. H.; Gourlay, C.; Lorgeoux, C.; Mouchel, J. M.; Buzier, R.; Gilbin, R.; Seidel, J. L.; Elbaz-Poulichet, F., Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Science of the Total Environment* **2007**, 375, (1-3), 244-256.
- (2) Miège, C.; Ravelet, C.; Croué, J.-P.; Garric, J., Semi-permeable membrane device efficiency for sampling free soluble fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytica Chimica Acta* **2005**, 536, 259-266.
- (3) Gourlay-Francé, C.; Lorgeoux, C.; Tusseau-Vuillemin, M. H., Polycyclic aromatic hydrocarbon sampling in wastewaters using semipermeable membrane devices: accuracy of time-weight-average concentration estimations of truly dissolved compounds. *Chemosphere* **2008**, 73, 1194-1200.
- (4) Gourlay, C.; Miegé, C.; Noir, A.; Ravelet, C.; Garric, J.; Mouchel, J.-M., How accurately do semi-permeable membrane devices measure the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*? *Chemosphere* **2005**, 61, (11), 1734-1739.
- (5) www.exposmeter.com.
- (6) Huckins, J. N.; Petty, J. D.; Booij, K., *Monitors of organic chemicals in the environment, semipermeable membrane devices*. Springer: New York, 2006; p 223.