



## Les échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance des eaux L'outil Membrane silicone

Ifremer: I Allan, E Noël-Chéry, C Tixier, C Pollono, C Munschy, J-L Gonzalez

Irstea : B Mathon, A Moreira, A Yari, N Mazzella, C Miège

BRGM : A Togola, B. Girardeau, S. Bristeau

LNE : S Lardy-Fontan, E Alasonati



*Colloque final 23 mars 2021*

## Membrane silicone

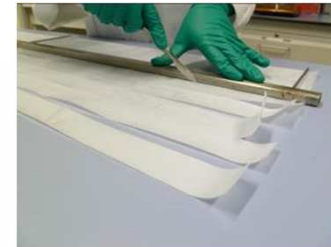
$$3 \leq \log K_{ow}$$



- > **Pesticides organophosphorés, organochlorés** (*chlorfenvinphos, DDTs, endosulfan, heptachlore, ...*)
- > **Autres pesticides encore approuvés** (*Diflufénicanil, pendiméthaline*)
- > **Organométalliques** (*composés du tributylétain*)

### L'accumulation dépend :

- **Des paramètres intrinsèques:**  
 l'affinité de la molécule pour la membrane silicone (coefficient de partage polymère-eau,  $K_{pw}$ )
- **Des conditions environnementales :**  
 Calibration *in situ* avec  $R_s$  obtenus via les PRCs



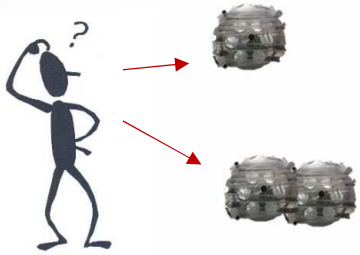
Photos: ifremer



## 1) Du résultat d'analyse aux concentrations en ng / EIP

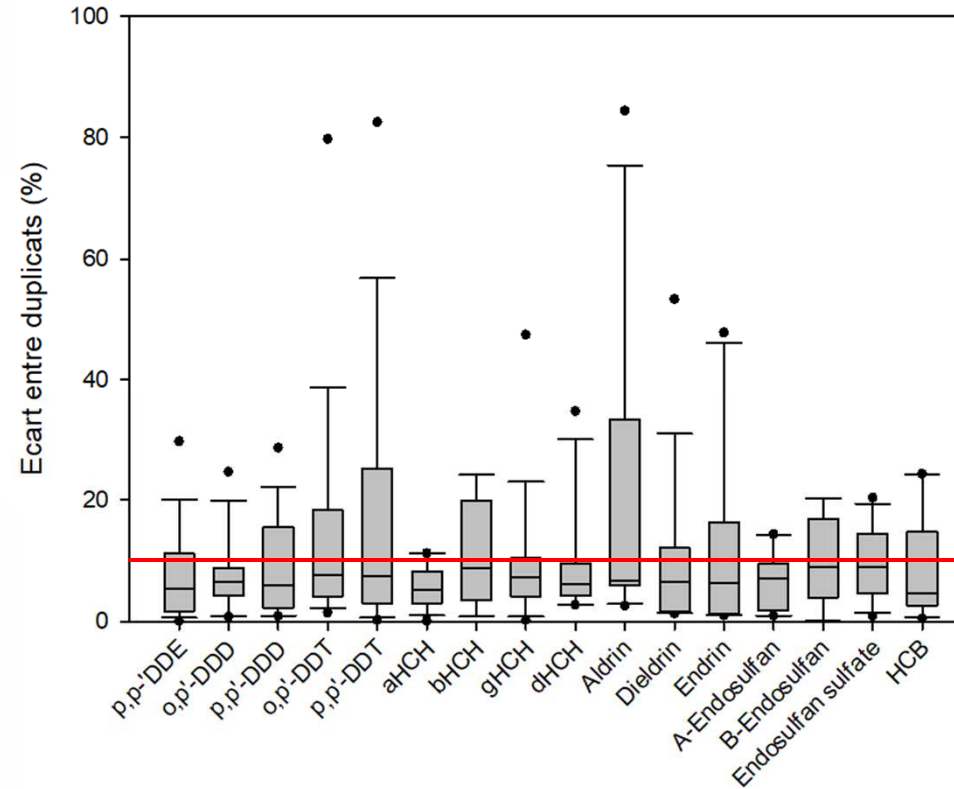


# Faut-il prévoir des répliquats de membranes exposées *in situ* ?



Ecart relatif entre duplicats =

$$100 \times \frac{|C_{repl\ 1} - C_{repl\ 2}|}{C_{repl\ 1,2}}$$



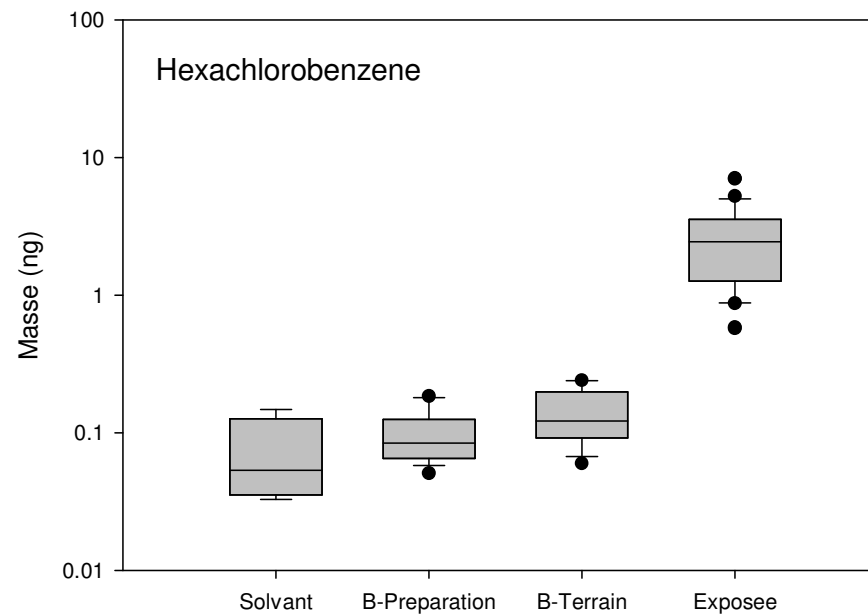
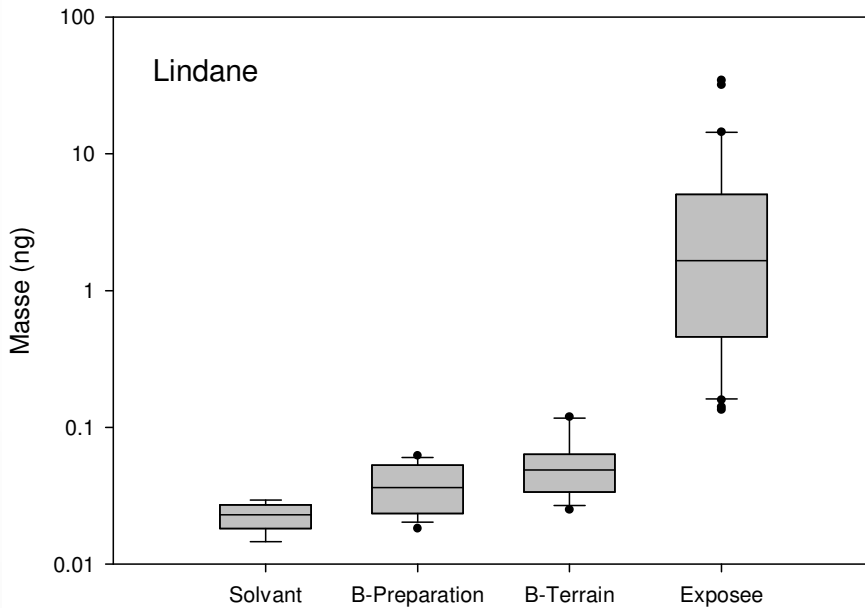
- Quartiles à 25 et 75 %
- Médiane des écarts entre duplicats (%) pour tous les déploiements et les molécules ciblées est en général inférieure à 10 % (n = 8 à 16 sites)

## Utilisation des répliquats ?

- A priori pas obligatoire pour ces molécules (pas forcément valable pour toutes les molécules)
- Possibilité d'améliorer le CQ avec des répliquats

➤ *Trois types de contrôle qualité : Solvant ; Blanc préparation; Blanc terrain*

## Exemples de bilan de contamination



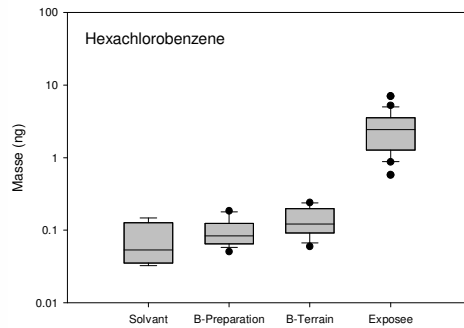
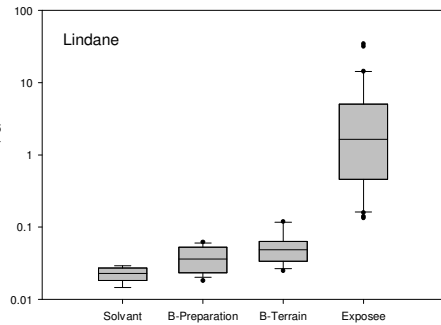
## Exemples de bilan de contamination

### ➤ *Bilan de la contamination des blancs :*

- ✓ - 28 substances sans contamination des blancs
- ✓ - 6 substances avec contamination des blancs possible ou avérée

#### Ubiquité de certaines substances :

- dieldrine
- $\alpha$ -,  $\beta$ -, et  $\gamma$ -HCH
- HCB
- $p,p'$ -DDE



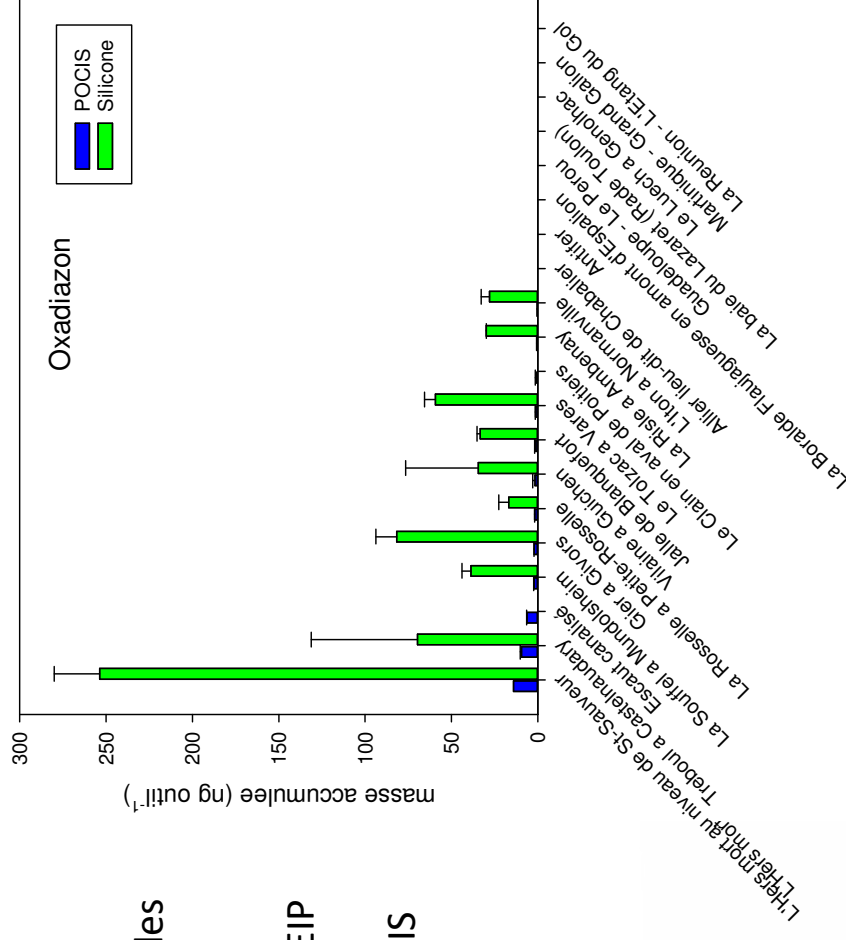
Des contaminations, **mais à des niveaux très faibles** compte tenu des concentrations mesurées sur des échantillons réels = à intégrer dans l'estimation de la LQ

*Attention! valable pour les molécules étudiées*





- L'herbicide oxadiazon ( $\log K_{ow} = 4.8$ ) échantillonné avec les POCIS et les membrane silicone
- Détection sur une dizaine de sites par les deux types d'EIP
- Masses similaires d'oxadiazon accumulées dans les POCIS et les membranes silicone rapportées à une surface d'échantillonnage de 100 cm<sup>2</sup>



**Seulement détecté dans certains échantillons ponctuels sur le Gier (étude temporelle)**

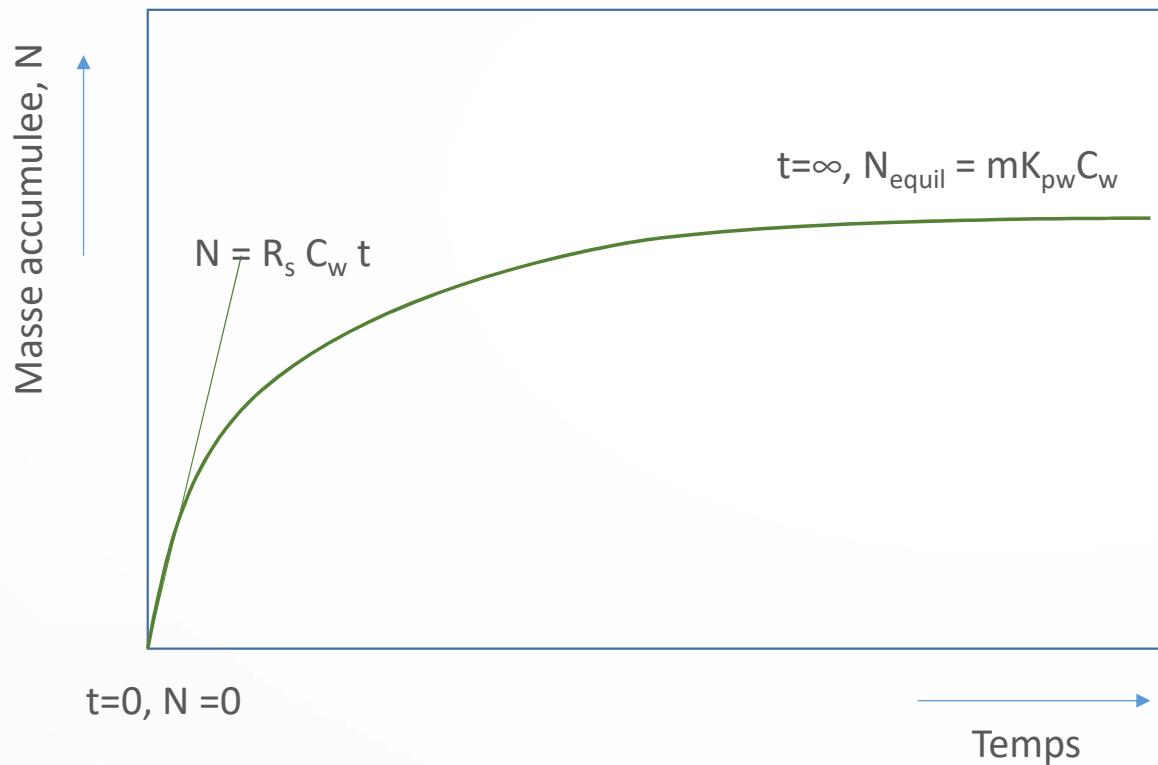




## 2) Du ng / EIP au ng / L Calcul de la concentration dissoute dans l'eau



## Cinétique d'accumulation dans une membrane silicone



Cinétique d'accumulation de 1<sup>er</sup> ordre:

$$N = N_{equil}(1 - \exp(-k_e t))$$

Avec la vitesse d'accumulation  $R_s$  calculée à partir de  $k_e$  la constante d'échange de 1<sup>er</sup> ordre:

$$R_s = mK_{pw}k_e$$

Où

$N$  = masse de composé accumulée (ng)

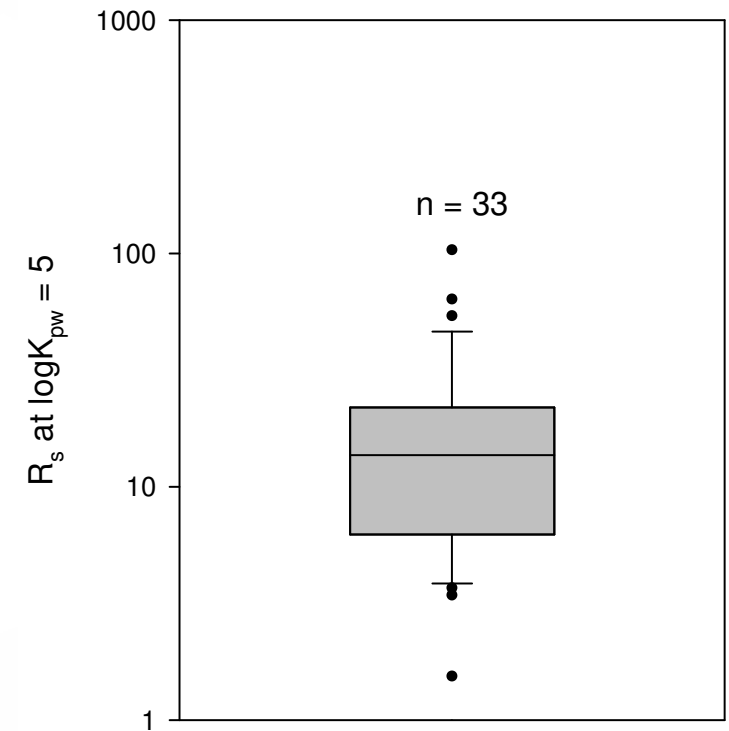
$N_{equil}$  = masse de composé accumulée à l'équilibre (ng)

$t$  = temps (j)

$m$  = masse de l'EIP (kg)

$K_{pw}$  = Coefficient de partage polymère-eau ( $L\ kg^{-1}$ )

- Spécificité des membranes silicone : calibration *in situ* grâce à l'usage des PRCs, il est possible de corriger les  $R_s$  pour toutes les substances et ceci pour chaque membrane
- La plupart des  $R_s$  sont compris entre 7 et 15  $L j^{-1}$ , ce qui représente (pour 14j d'exposition) un volume d'eau échantillonné de 100 à 200 L

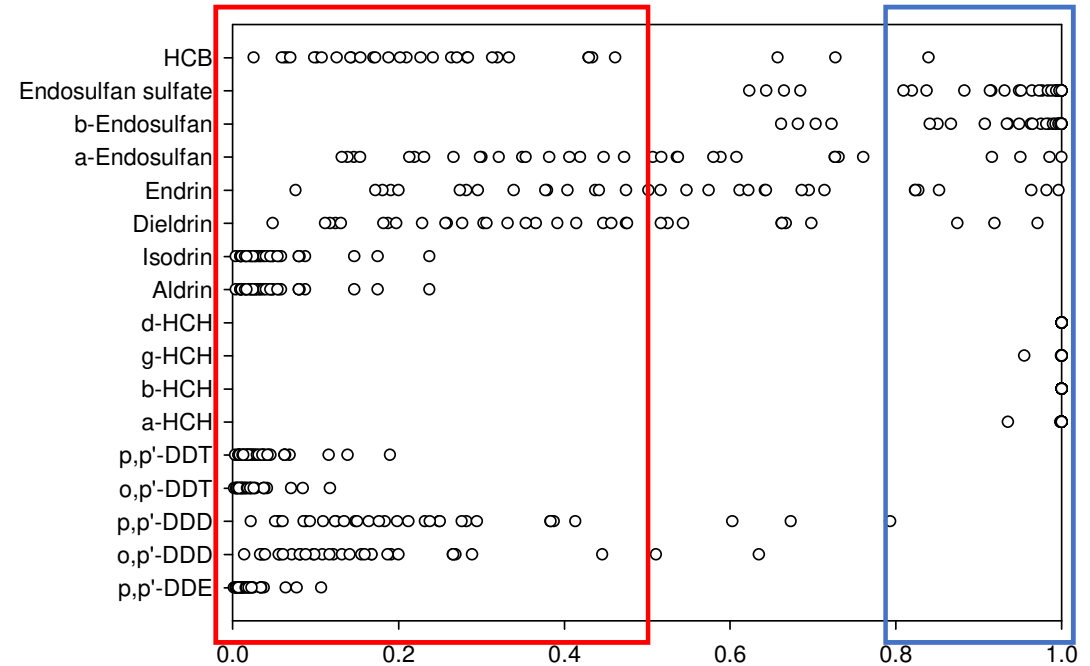
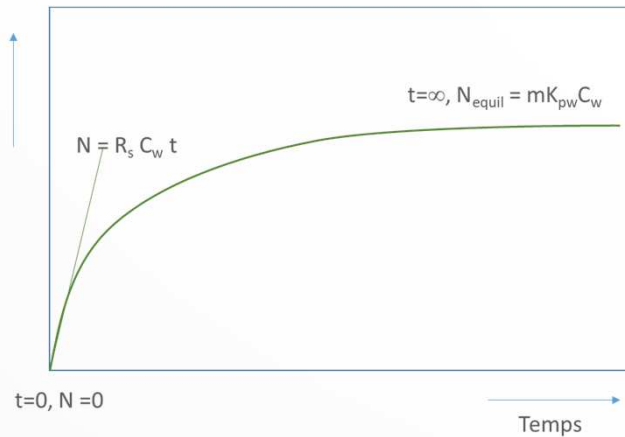


Variabilité des  $R_s$  ( $L j^{-1}$ ), exemple pour une substance modèle avec un  $\log K_{pw} = 5$  sur l'étude spatiale

## Degré d'équilibre (DEQ) :

- Différent d'une molécule à l'autre et d'un site à l'autre
- Calculé à partir du  $R_s$  et  $K_{pw}$

$$DEQ = \left( 1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{pw} m}\right) \right)$$



Echantillonnage intégratif  
 (Substances avec un  $\log K_{pw} > 3.9-5.2$ )

DEQ par site et par membrane

Echantillonnage à l'équilibre  
 (Substances avec un  $\log K_{pw} < 3.5-4.7$ )

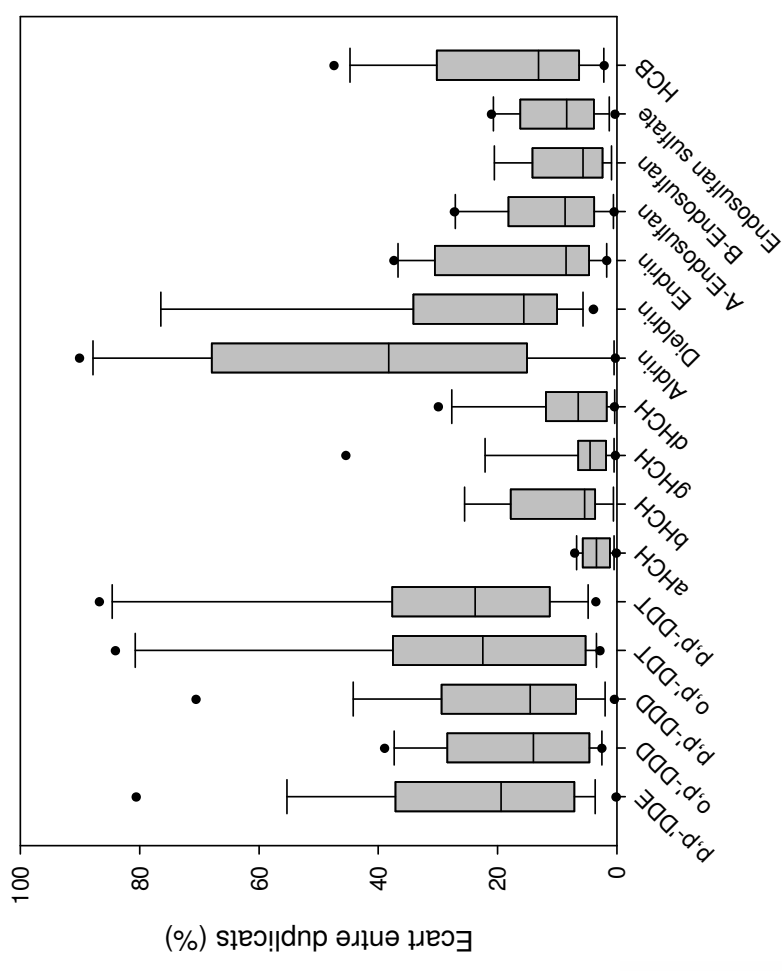
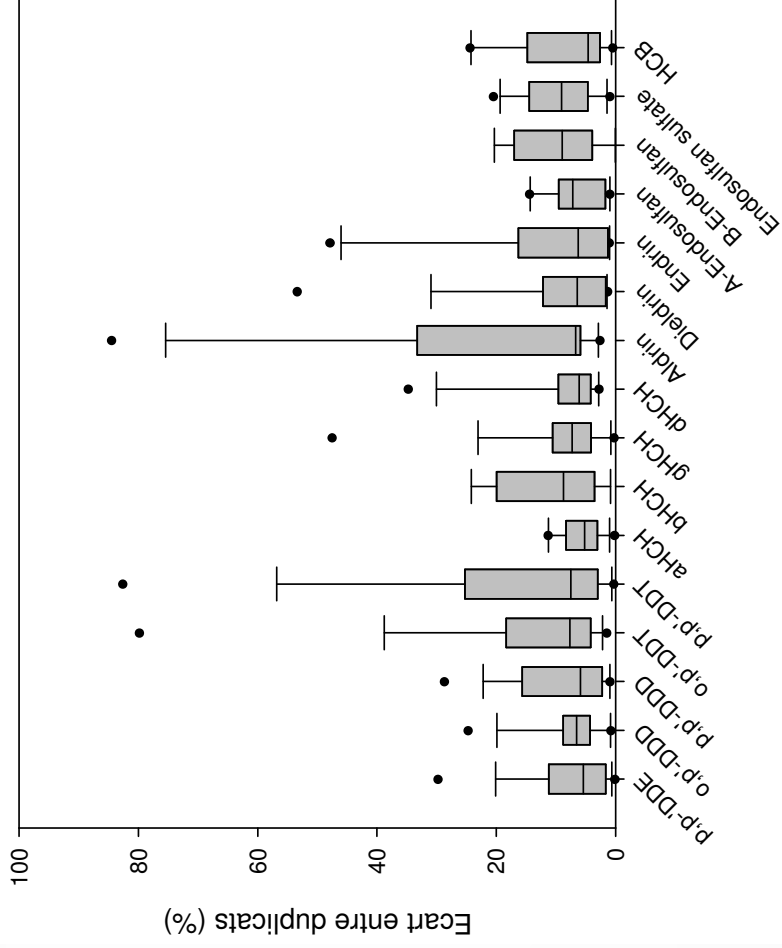
## Besoin d'informations intrinsèques

Selon les composés (34 au total), différents cas de figure:

- $K_{pw}$  disponible: 10 composés => calcul robuste en ng/L
- Approximation de  $K_{pw}$  : 8 composés => calcul avec incertitude limitée
- Estimation de  $R_s$  : 8 composés (très) hydrophobes => calcul avec incertitude limitée
- Aucun élément de calcul: 8 composés /34 : on reste en ng/outil

**Sur certaines molécules, premières applications des SR : aucune information a priori sur la faisabilité**

L'étape de calcul a tendance à augmenter l'écart relatif entre duplicats (pas toujours le cas)

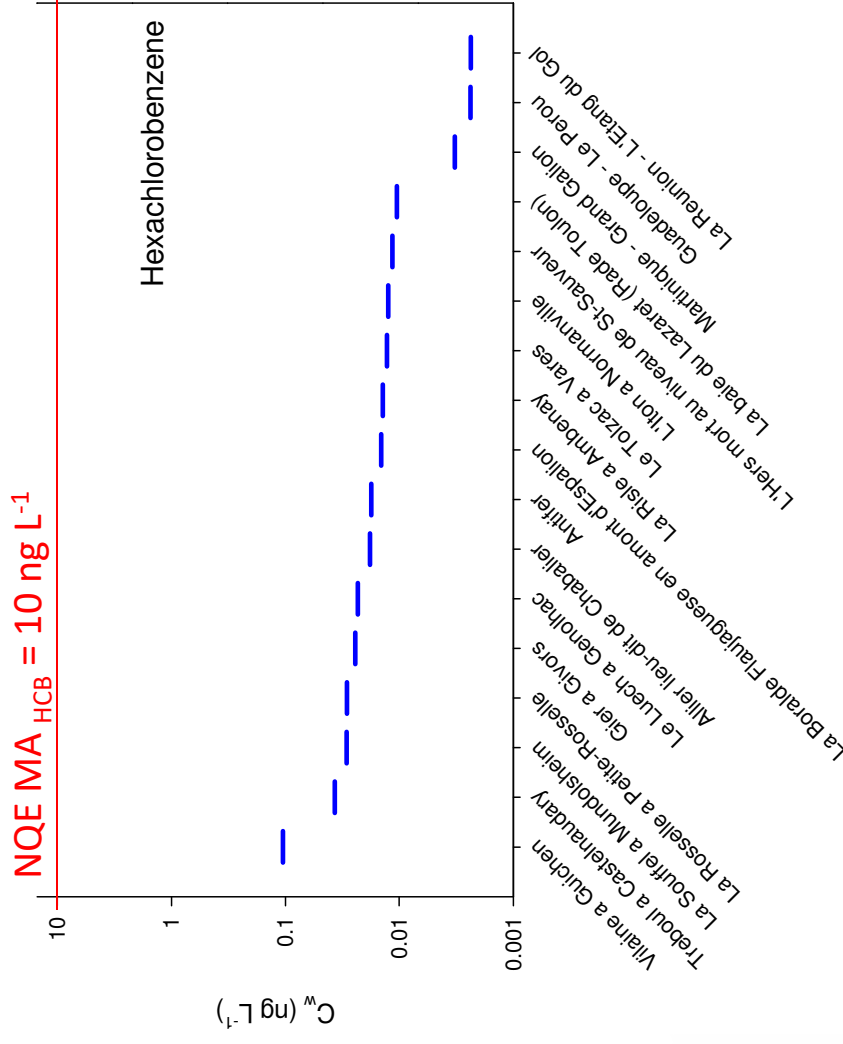


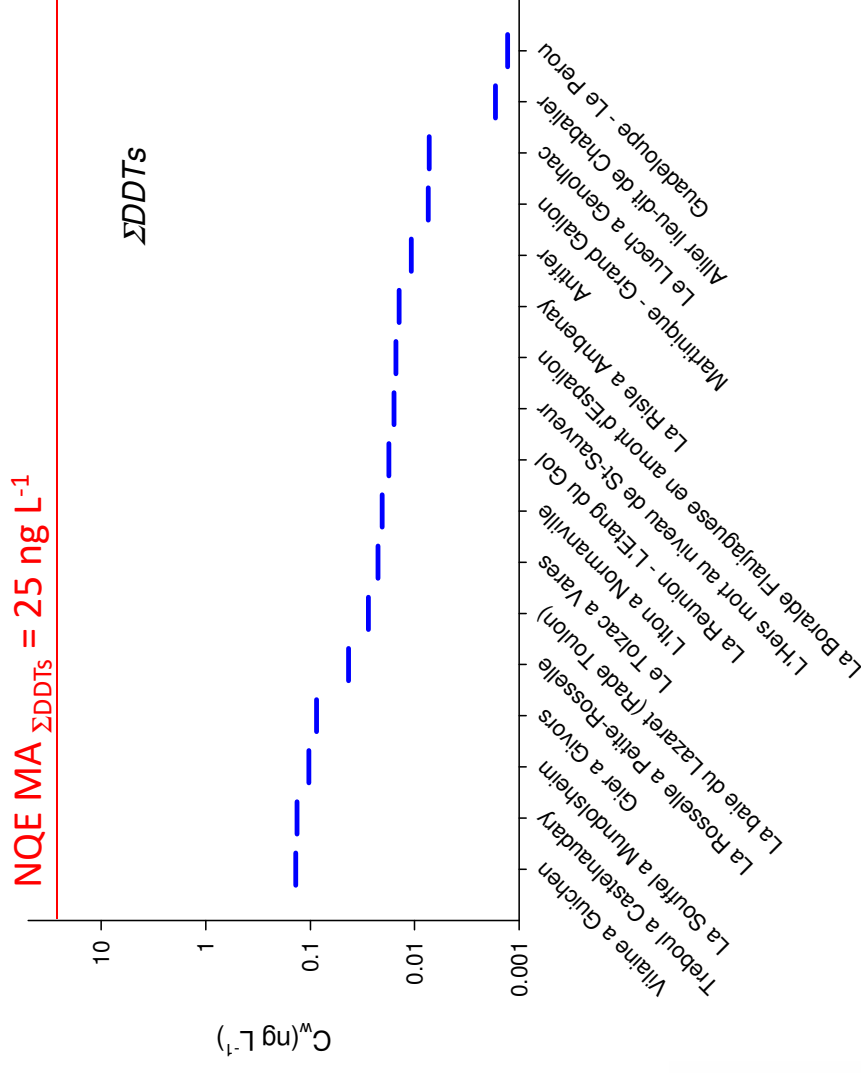
Masses accumulées (ng outil<sup>-1</sup>)

Concentrations dissoutes (ng L<sup>-1</sup>)



- Niveaux de contamination relativement constants
- Concentrations les plus basses: Grand Galion, Le Pérou et L'Etang du Gol (= stations DROM)
- Généralement un facteur de 100-1000 en dessous du NQE-MA





- Calcul de la somme des DDTs (*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *o,p'*-DDT et *p,p'*-DDT)
- Les DDTs non détectés dans les échantillons ponctuels (LQ = 2 ng L<sup>-1</sup>)
- La somme des concentrations des DDTs inférieure au NQE-MA  $\Sigma$ DDTs sur tous les sites

# Concentrations dissoutes en TBT selon les sites

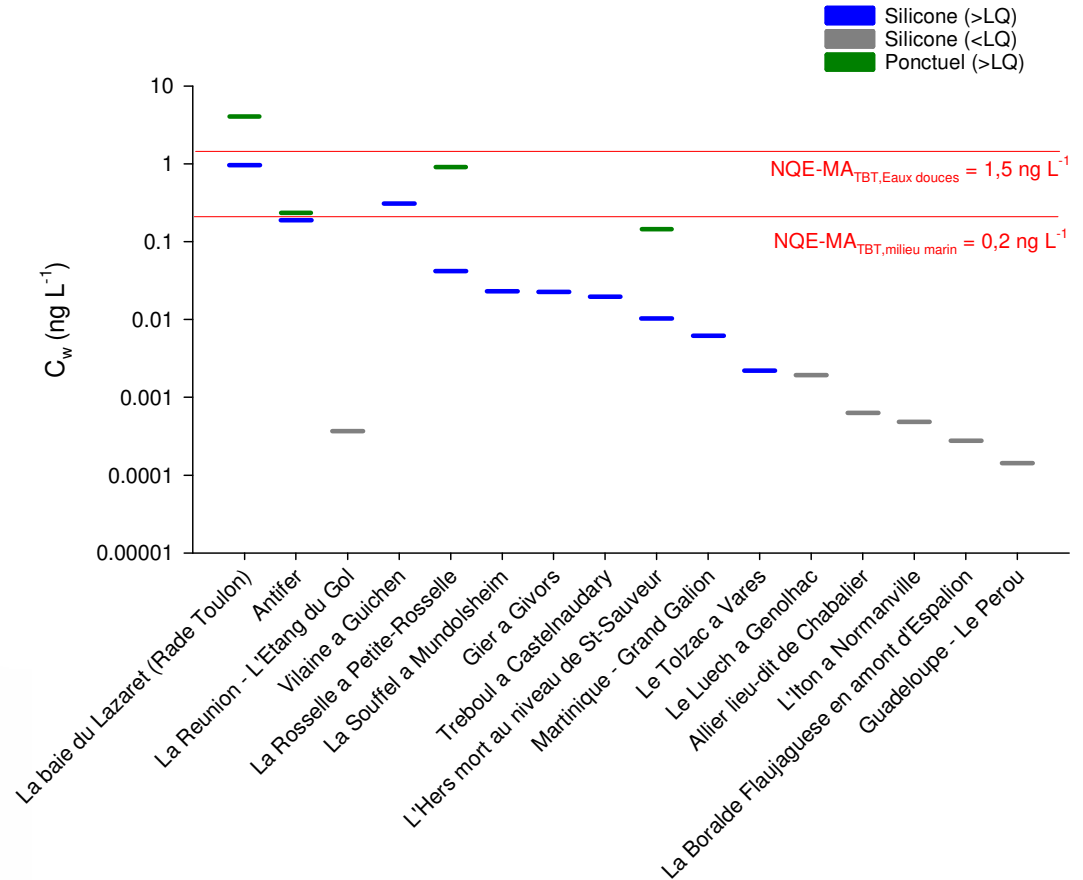
Gain très important sur LQ par les EIP :

- LQs EIP < 0.015-2 pg L<sup>-1</sup>
- TBT <LQ dans le Luech, l'Allier, l'Iton, l'étang du Gol, la Boralde et le Pérou

$LQ_{\text{ponctuel}} = 0.24 \text{ ng L}^{-1}$

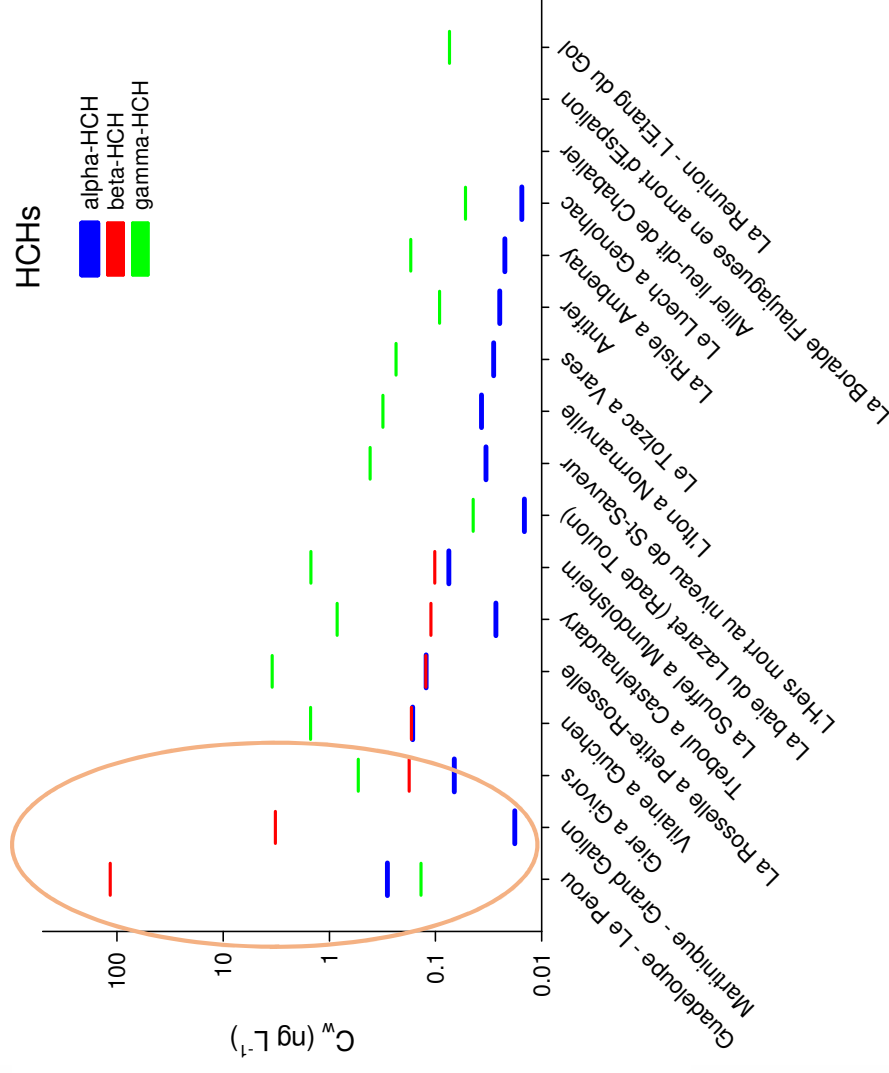
Concentrations de TBT > NQE-MA<sub>marin</sub> dans la Baie du Lazaret et Antifer

Aucun dépassement NQE-MA<sub>eau douce</sub>

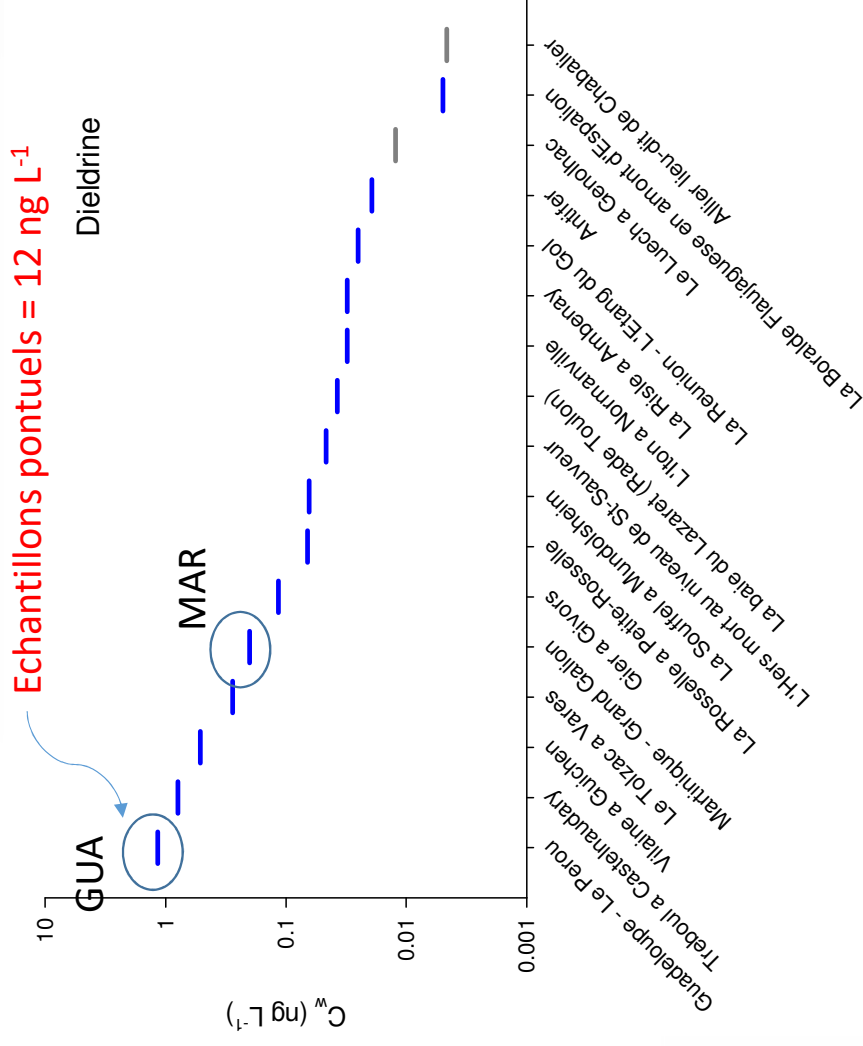


# Concentrations dissoutes en HCH selon les sites

- Substances non utilisées – résidus présents dans le milieu aquatique donnant lieu à des proportions relatives similaires des isomères
- Proportions différentes des isomères de l'hexachlorocyclohexane sur les sites en Guadeloupe et Martinique
- Fortes concentrations du  $\beta$ -HCH (100 ng L<sup>-1</sup> sur Pérou Père)



# Concentrations dissoutes en dieldrine selon les sites



- Concentration de dieldrine la plus forte sur le site de Pérou Père en Guadeloupe (~ 1 ng L<sup>-1</sup>)
- C<sub>w</sub> de dieldrine de 0.2 ng L<sup>-1</sup> pour Grand Gallion
- Limite de quantification échantillons ponctuels 2 ng L<sup>-1</sup>

## Faisabilité *in situ*

- Excellent taux de récupération des outils lors des campagnes
- Facilité de transport et stockage

## Limites de quantification

- Gain important sur la LQ
- Limites de quantification généralement de 100 à 1000 fois inférieures aux  $NQE_{\text{eaux}}$

## Tendance spatiale – échantillonnage intégratif

- Représentativité temporelle de l'outil membrane silicone
- Comparaison avec les NQE plus robuste
- Capacité de classement des sites suivant leurs niveaux de contamination

## Fiabilité de la mesure

- Blanc terrain généralement non contaminé ou non problématique
- Importantes quantités de contaminants accumulées

## Des besoins métrologiques

- Mesure de coefficients de partage silicone-eau pour certaines substances



MERCI de votre attention

# ANNEXES ( Questions)

## ■ Les PRCs (« performance reference compounds »)

« Les PRCs sont des composés non présents dans le milieu aquatique, dopés dans les membranes et dont le relargage pendant l'exposition sur site permet une estimation du/des volumes d'eau épuré(s) par l'échantillonneur par unité de temps ( $R_s$ )

### Besoin d'une solution PRC applicable dans la plupart des cas possibles d'exposition d'EIP

Expositions variant de quelques jours à plusieurs mois (**choix AQUAREF 15j**)

Des déploiements dans des eaux calmes (lacs, lagunes) à très agitées (rivières, estuaires...)

#### ⇒ Utilisation de plusieurs PRCs

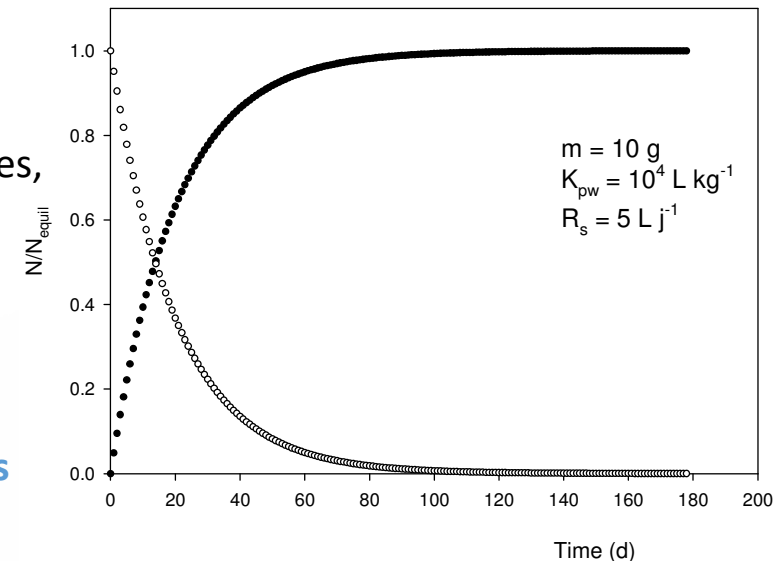
S'étalant sur une gamme d'hydrophobicité assez large

Prenant en compte d'autres contraintes: analyses communes (même classe de composés, type PCBs) ...

#### ⇒ Modélisation pour prédire le $R_s$ des molécules n'ayant pas de PRC pertinents

$$R_s = f(\log K_{pw})$$

$$R_s = f(\text{Poids Moléculaire}) \dots$$



# La méthode «NLS»\* (Nonlinear Least-Square method)

- Méthode qui vise:
  - | Applicabilité à toutes situations de dissipation de PRC
  - | Utilisation des données de dissipation de tous les PRC
- La fraction de PRC retenue dans l'échantillonneur après exposition,  $f$ , est une fonction continue de  $R_s$ :

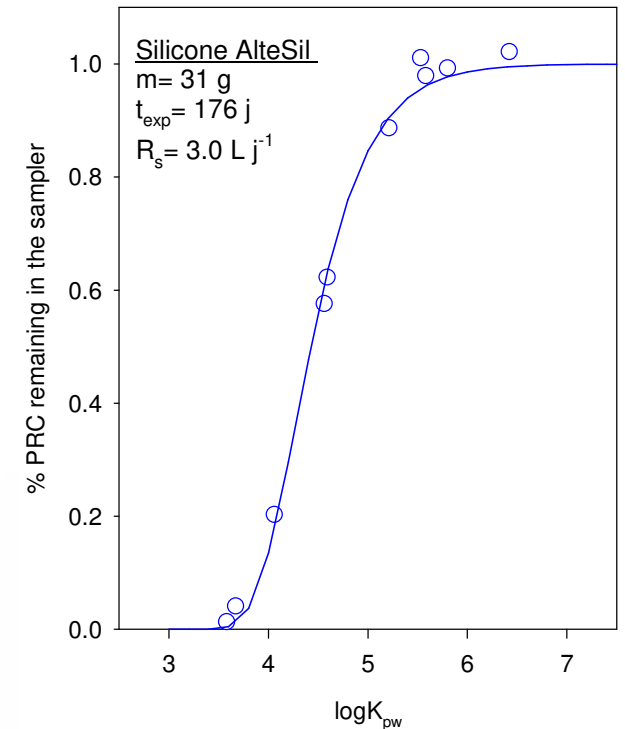
$$f = \frac{N_t}{N_0} = \exp\left(-\frac{R_s t}{mK_{pw}}\right)$$

- Le  $R_s$  est lui-même lié au paramètre ajustable  $\beta_{sil}$  (modèle empirique)\*\*

$$R_s = \beta_{sil} K_{pw}^{-0.08}$$

- On utilise ensuite Excel, sigmaplot, R etc... pour optimiser  $\beta_{sil}$  pour ajuster la courbe de dissipation aux données terrain PRC

Fjord de Oslo

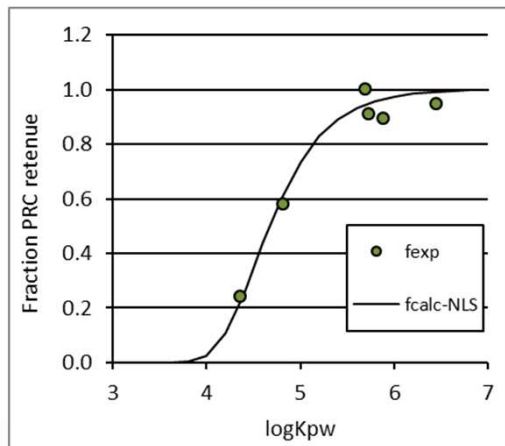


\*Booij and Smedes, 2010

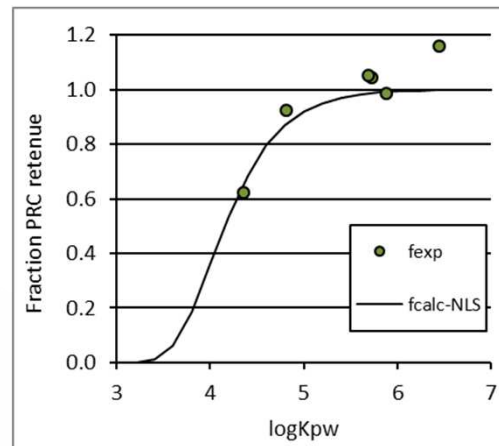
\*\*Rusina et al., 2009

- Exemples de courbe de dissipation de PRCs obtenues pour les sites de la Reunion, Antifer et la Boralde et la modélisation NLS associée

La Reunion



Antifer



La Boralde

