

Echantillonneurs passifs pour la mesure des contaminants chimiques dissous dans l'eau

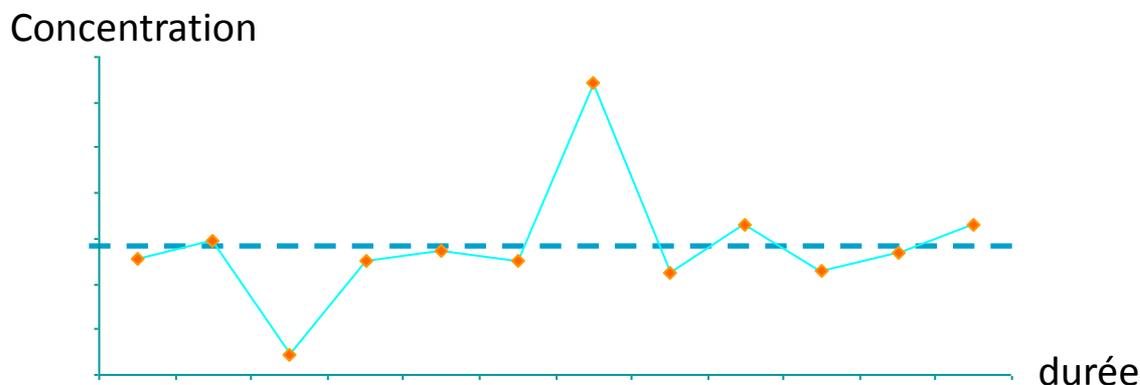
Validité des techniques, possibilités d'utilisation à grande échelle

C. Gourlay-Francé (Cemagref)

Jean-Louis Gonzalez (IFREMER)

Difficultés liées à la mesure des contaminants chimiques dissous en milieu aquatique:

Variabilités temporelle et spatiale pouvant être importantes \Rightarrow nombreux échantillons pour avoir une représentation correcte de la contamination



Challenge analytique

- extraction des contaminants d'une matrice complexe
interférences (utilisation de solvants...)
échantillonnage délicat pouvant perturber la spéciation du contaminant
- Concentrations "traces" (ng/L) \Rightarrow techniques analytiques pointues

Intérêts de l'échantillonnage passif

Un prélèvement peu "perturbant" – Extraction/concentration *in situ*

une matrice simple et concentrée- Analyse directe

Pour certains : technique de spéciation *in situ*

Mesure de la concentration dans l'eau plus ou moins intégrée (fonction du temps et du mode d'exposition)

- Intérêt environnemental: réduction (ou élimination) des volumes de réactifs et solvants utilisés par les méthodes classiques

les plus courants :

- DGT (métaux), SPMD (organiques hydrophobes), POCIS (organiques hydrophiles)
 - In situ, intégratifs
- SBSE, SPME
 - in situ ou ex situ, mesure ponctuelle

Rq : certains de ces dispositifs (DGT, SPMD, POCIS...) sont utilisés dans différents pays (UK, PB, USA) dans un cadre réglementaire

Echantillonnage passif des métaux

DGT Diffusive Gradient in Thin film

Résine Chelex précédée d'un hydrogel diffusif (Davison et Zhang, 1994)

Accumulateur intégratif in situ

-> accumulation linéaire

pré-concentration, moins de contamination

Mesure dans l'éluat de la résine, sans effet de matrice



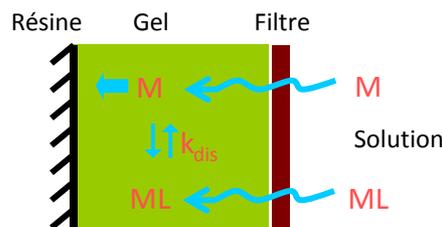
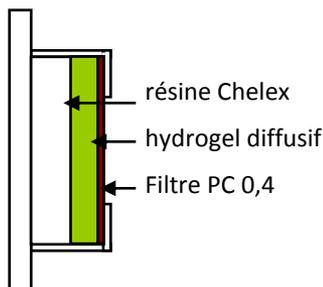
vitesse d'accumulation contrôlée par l'hydrogel et connue

Calcul d'une concentration moyenne en métal labile

Echantillonnage passif des métaux labiles

métal inorganique + petits complexes faiblement liés

$$C_{\text{eau labile}} = \frac{e}{AD} \frac{M_{\text{ech}}}{t}$$

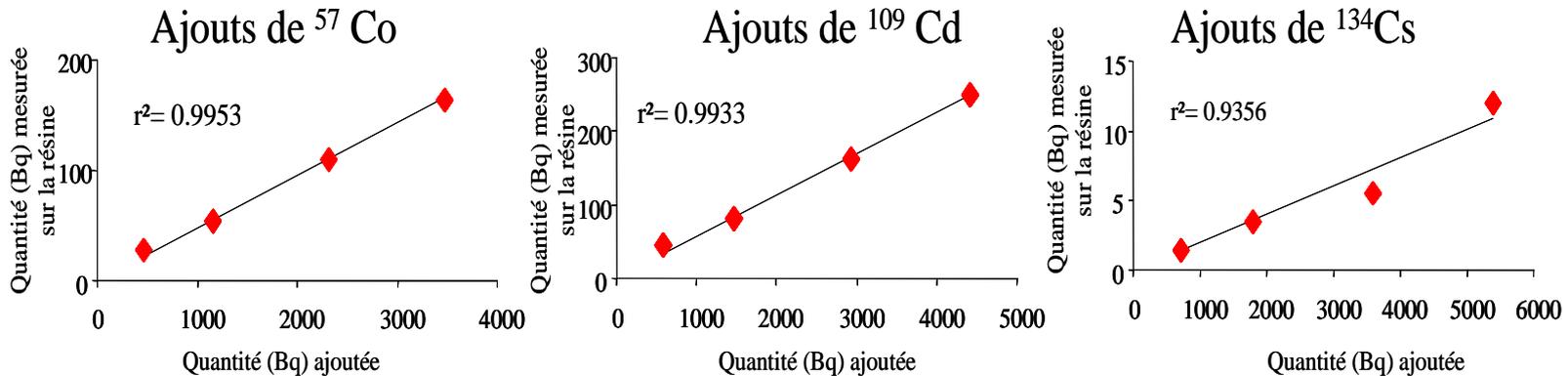


- M Metal accumulé dans la résine
- e épaisseur du gel
- A surface d'exposition,
- D Coefficient de diffusion du métal
- t durée d'exposition

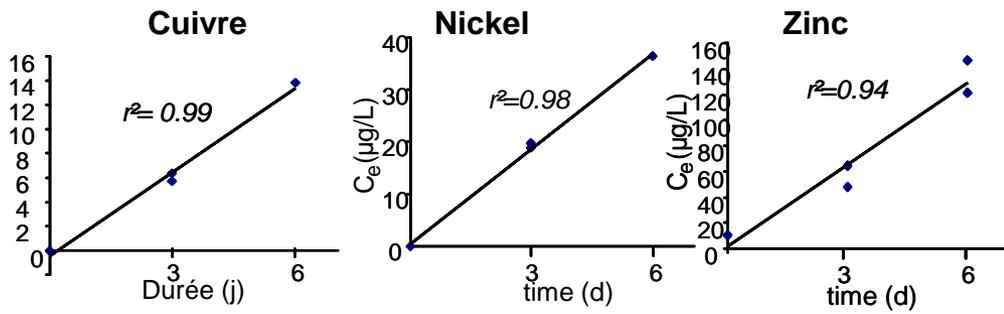
Echantillonnage passif des métaux

DGT Diffusive Gradient in Thin film

Métaux accumulés sur des résines de DGT exposées en laboratoire dans l'eau de mer "dopée"



Métaux accumulés sur des résines de DGT déployées dans un bassin de boues activées de station d'épuration



$$C_{eau\ labile} = \frac{e}{AD} \frac{M_{ech}}{t}$$

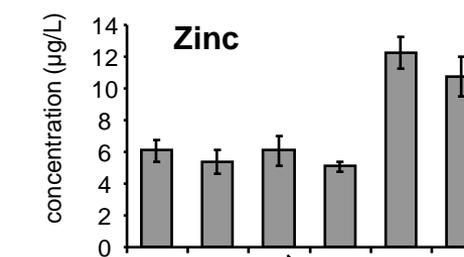
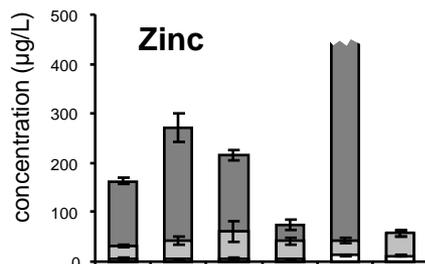
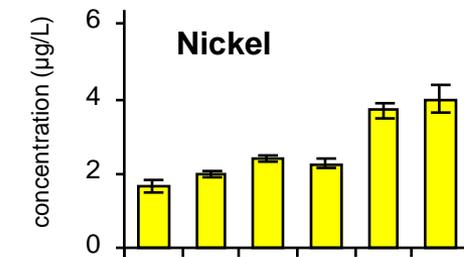
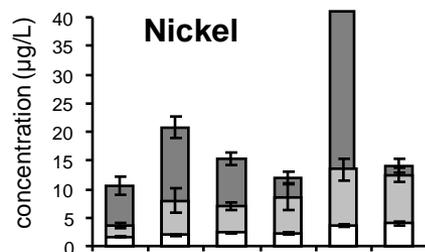
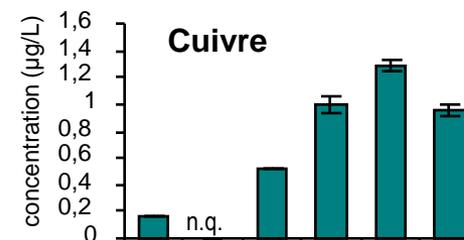
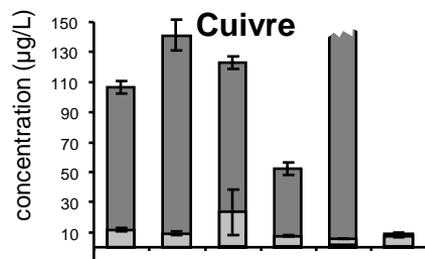
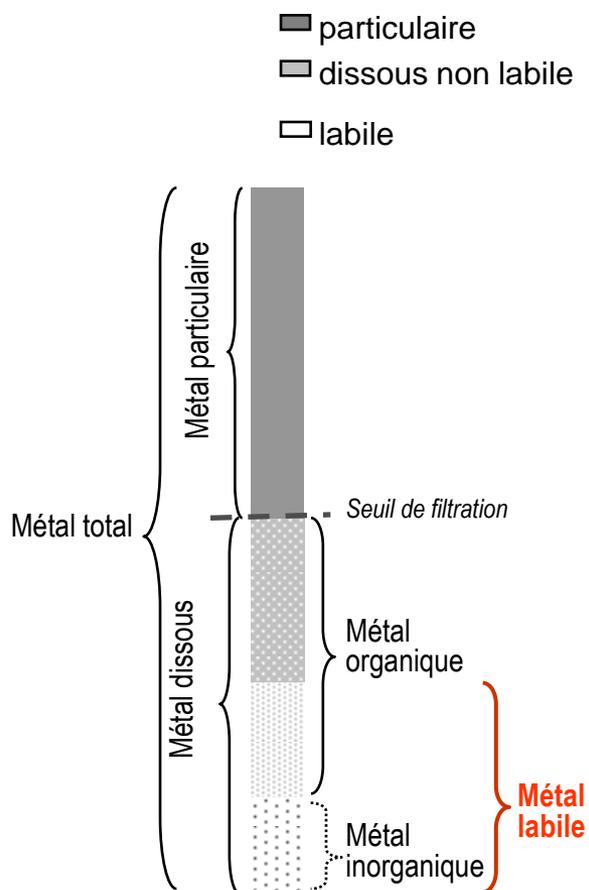
- M* Metal accumulé dans la résine
- e* épaisseur du gel
- A* surface d'exposition,
- D* Coefficient de diffusion du métal
- t* durée d'exposition

- Répétabilité de l'échantillonnage
- linéarité de l'accumulation

Echantillonnage passif des métaux

DGT Diffusive Gradient in Thin film

Suivi sur une station d'épuration. Exposition des DGT sur 6 jours



Echantillonnage passif des contaminants organiques hydrophobes

SPMD Membrane semi-perméable : tube en polyéthylène rempli d'un film lipidique (Huckins et al, 1993)

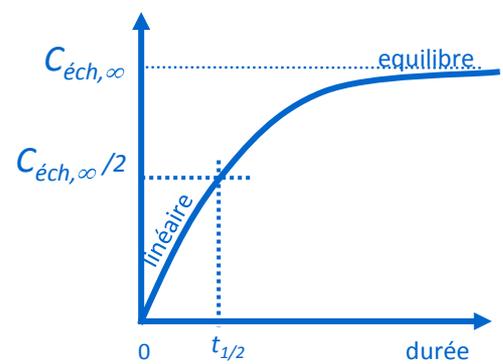
- diffusion passive des composés hydrophobes non polaires
- accumulation dans la membrane et la trioléine
accumulation sur plusieurs jours
capacité d'accumulation en fonction des constantes de partage phase réceptrice/eau
- Porosité des membranes $\approx 10 \text{ \AA}$ (1 000 Da)
Seuls les contaminants dissous libres sont échantillonnés



$$\frac{dC_{\text{éch.}}}{dt} = \frac{R_s}{V_{\text{éch.}}} C_{\text{eau}} - k_e C_{\text{éch.}}$$

$$\bar{C}_{\text{SPMD-W}} = \frac{C_s}{K_{\text{SPMD}}(1 - e^{-k_e t})}$$

k_e : exchange rate constant (d^{-1})
 K_{SPMD} : SPMD-water partitioning constant
 C_s : concentration in SPMD (ng.L^{-1})
 C_w : SPMD-available ("labile") concentration in water (ng.L^{-1})



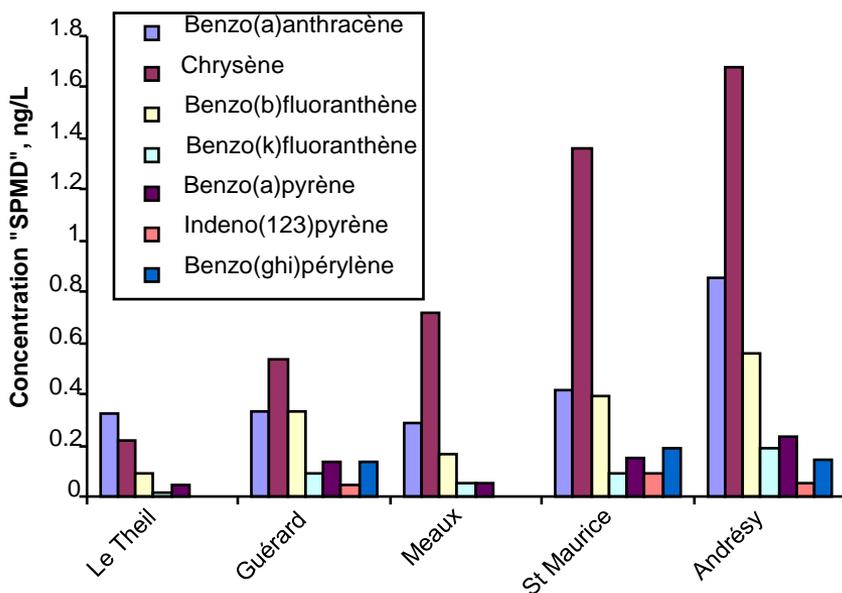
$$t_{1/2} = \ln 2 / k_e$$

Pour estimer une concentration moyenne dans l'eau à partir des teneurs accumulées, il faut R_s (et k_e) pour chaque substance

- **Données expérimentales**
 - pas pour toutes les substances
- **Influence des conditions d'exposition pour certains outils**
 - Utilisation de marqueurs internes pour contrôler les cinétiques

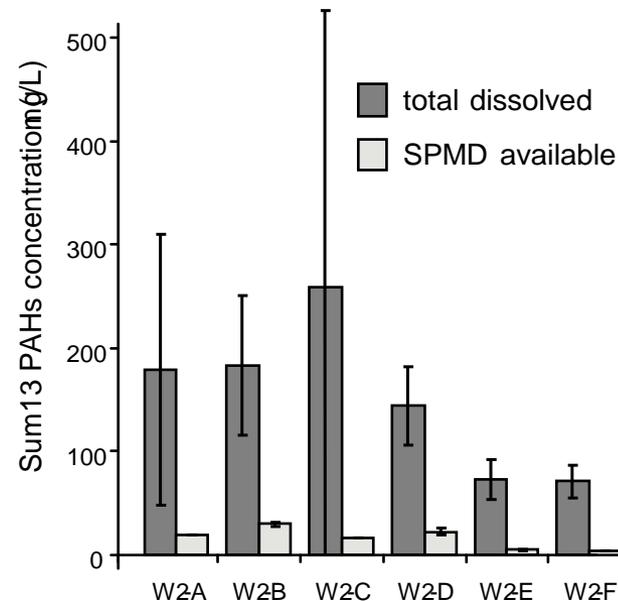
Echantillonnage passif des contaminants organiques hydrophobes

Concentration en HAP "SPMD-disponibles" dans le milieu en différents point du bassin versant de La Seine



-> Les HAP les plus lourds sont quantifiés

Concentration en HAP "SPMD-disponibles" et dissous en différents point d'une station d'épuration



-> Concentration en HAP labiles : 6 à 36 % du total dissous

-> Les HAP SPMD-disponibles sont dissous libres

Application en rivière



Le Theil



Guérard



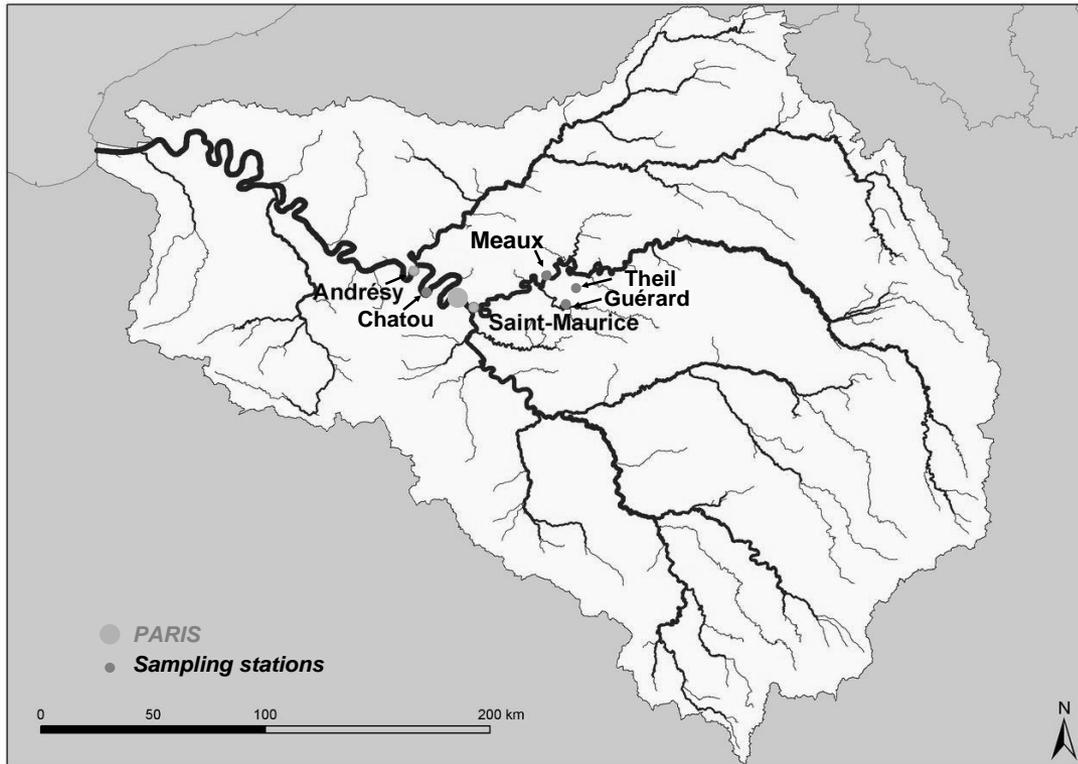
Meaux



St Maurice



Andrésy



3 années de suivi

- Déploiement de DGT et
SPMD sur 2 à 3
semaines

Tusseau-Vuillemin et al, 2007

Application en rivière



Le Theil



Guérard



Meaux

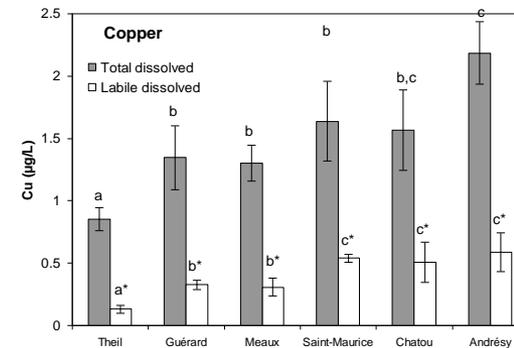
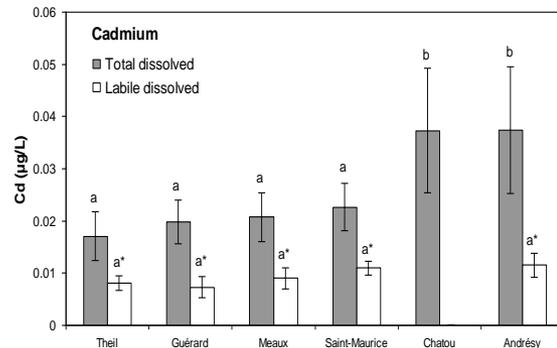


St Maurice

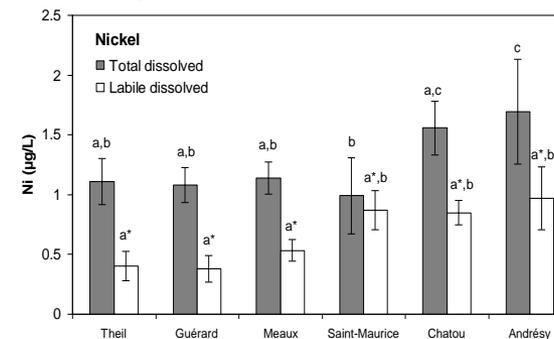
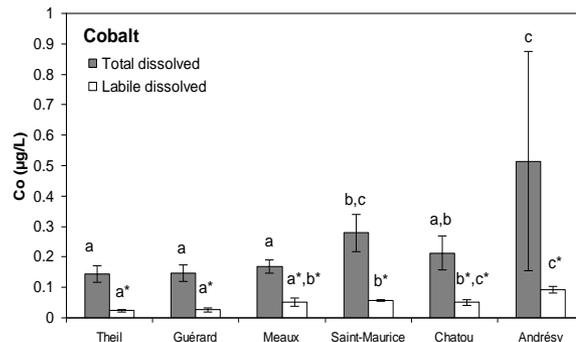


Andrésy

Evolution amont-aval des concentrations en métaux traces



Comparaison résultats DGT / "dissous" après filtration



Application en rivière



Le Theil



Guérard



Meaux

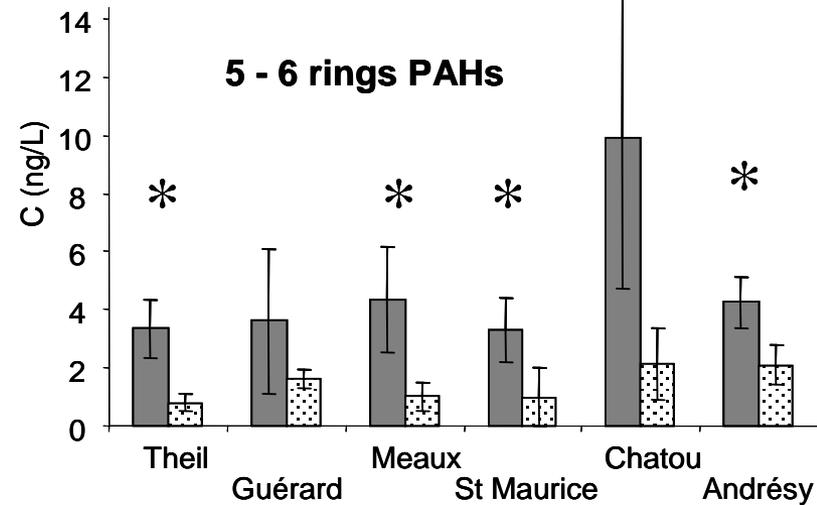
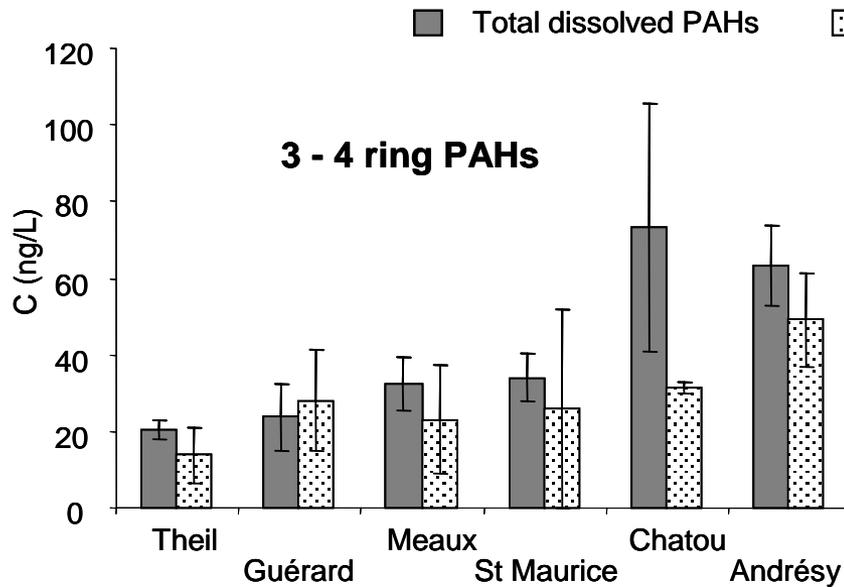


St Maurice



Andrésy

Evolution amont-aval des concentrations en HAP



Applications à "grande échelle"



Projets PEPS: Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique



	Logistique	Echantillonneurs	Masses d'eau	Campagnes
Méditerranée Convention IFREMER/AERMC	CQEL's + autres LERPAC (campagne DCE09)	DGT POCIS + SBSE complément campagne DCE 2009	20aine	1 "en solo" Juin-Juillet 2008 + complément (LERPAC)
La Réunion	ARVAM	DGT POCIS SBSE	15 (13)= 4 récifales, 2 portuaires 9 "mer ouverte"	1 "en binôme" Octobre 2008 1 "en solo" Fév-Mars 2009
Mayotte	ARVAM "sous-traitance locale"	POCIS DGT SBSE	7 Ports Lagon	1 "en binôme" Avril 2009
Guyane	Participation DDE-CQEL	DGT POCIS SBSE	10 7 côtières 3 transition	1 "en binôme" Octobre 2009

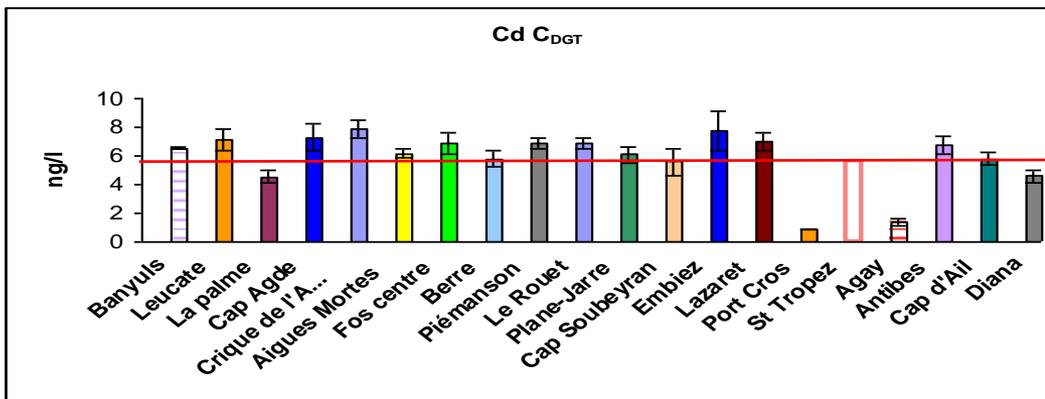
OBJECTIFS COMMUNS

- Tester l'opérationnalité de ses systèmes et leur facilité de mise en œuvre à "grande échelle" (façade méditerranéenne) et dans zones où les possibilités logistiques sont "réduites" (DOM/TOM)

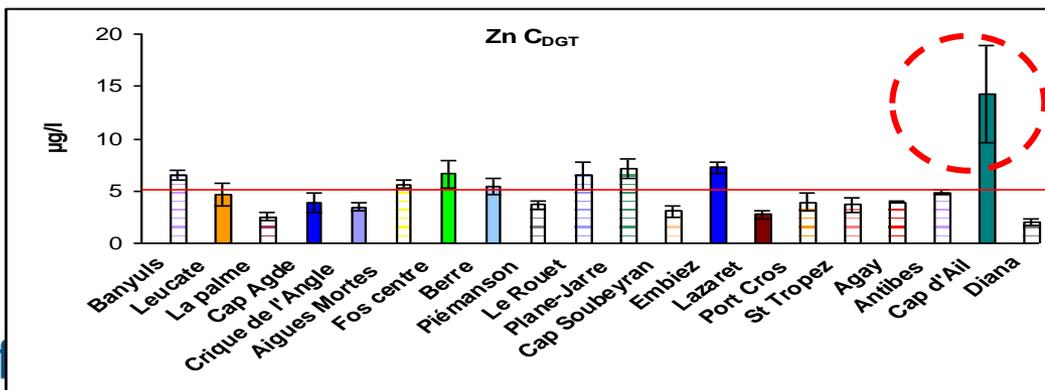
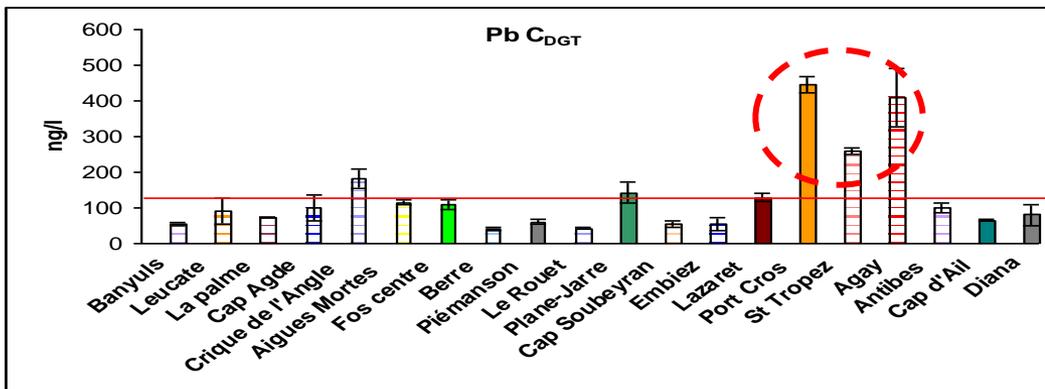


- Acquisition des premières données concernant la contamination chimique de différentes masses d'eau (métaux, organiques, "émergents"...)

Quelques résultats de mesures DGT (façade Méditerranéée)



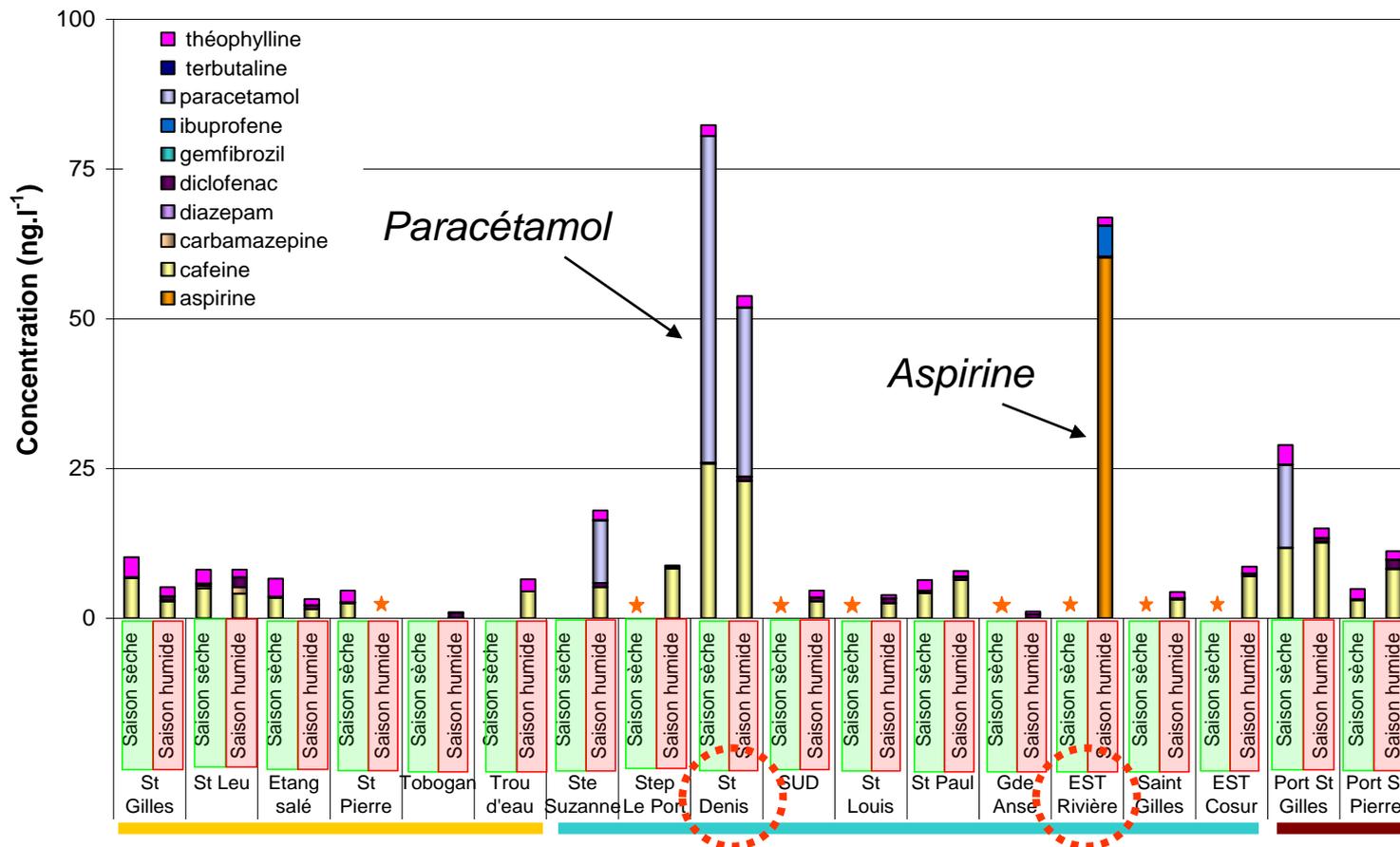
Moyenne de toutes les mesures



.....Co, Cr, Cu, Ni

Quelques résultats de mesures POCIS (La Réunion)

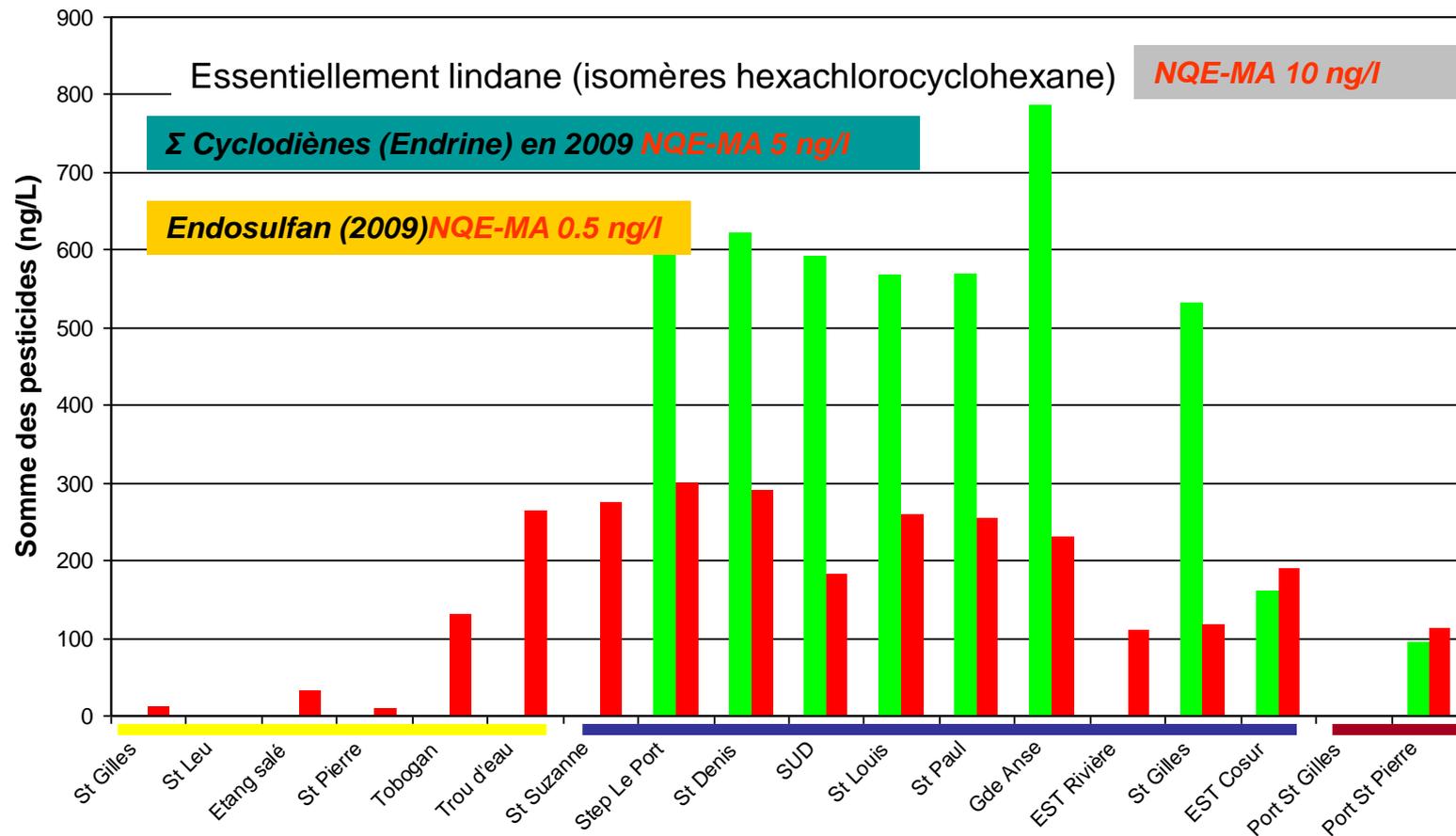
Substances pharmaceutiques



Quelques résultats de mesures SBSE (La Réunion)

Pesticides

■ 2008 ■ 2009



SBSE (*Stir Bar Sorptive Extraction*) en collaboration avec le CEDRE (validation milieu marin)

Contaminants organiques :

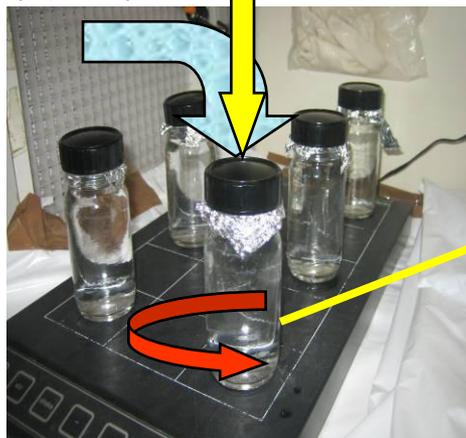
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
 PCB : PolyChloroBiphényles
 Pesticides

Méthode en batch. Ajout étalons internes

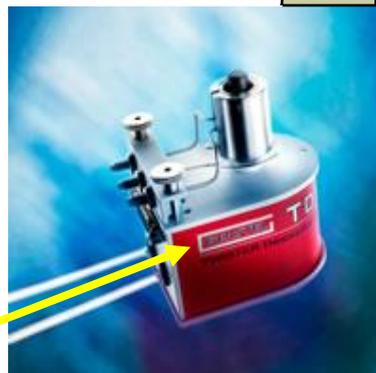
Ajout 10ml solution standard

+ Barreau SBSE

Prélèvement (100ml)



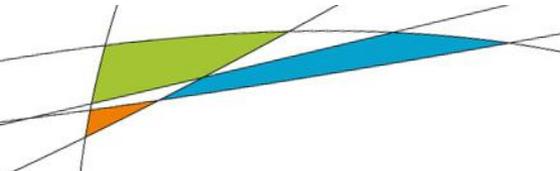
Agitation plusieurs heures



TD (Thermo Desorption)



GC (Chromatographie Gazeuse)
 MS (Spectrométrie de Masse)



Conclusions

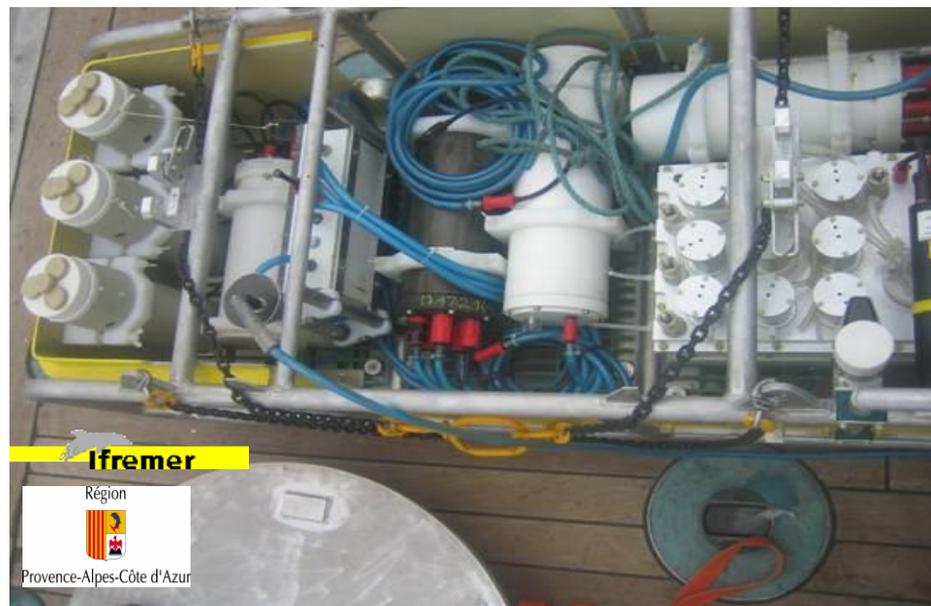
- Techniques de spéciation
abordables
parfois intégratrices dans le temps
mesure chimique simplifiée
- Permettent de s'approcher de la fraction dissoute biodisponible
DGT surestime selon le type de matrice (MOD humique OK)
SPMD : bien corrélé (mais mesures toujours assez bruitées)
- Déjà mises en œuvre à assez grande échelle
en rivière
en station d'épuration
sur le littoral Méditerranéen, La Réunion, Mayotte, Guyane
(DGT, POCIS, SBSE)

Perspectives

- Représentativité des échantillonneurs /biomonitoring et biodisponibilité
- Elargir le panel des substances (ex : développement d'une DGT "spécial Hg")
- Déploiement grande échelle
 - Applications DOM TOM
- Automatisation (FRAME, VEOLIA)

Exemple: automatisation pour la mesure de l'effet d'événements "extrêmes sur la contamination des masses d'eau

Station FRAME, développement technologique co financé PACA-Ifremer



Ifremer

Région



Provence-Alpes-Côte d'Azur