

Outils intégrateurs pour le suivi des substances

Justine Criquet

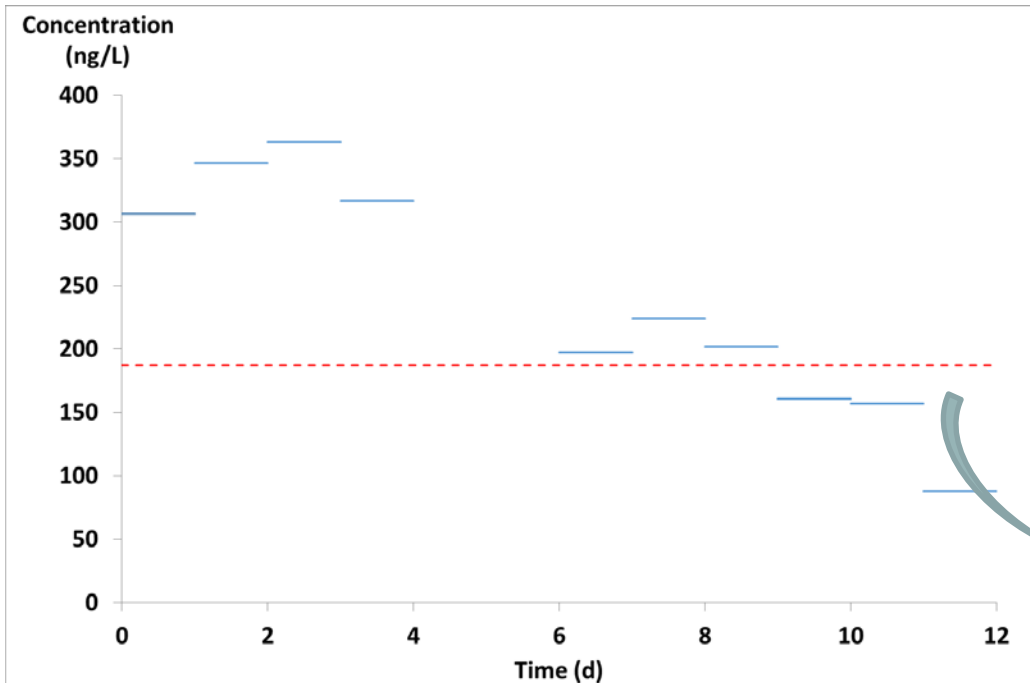
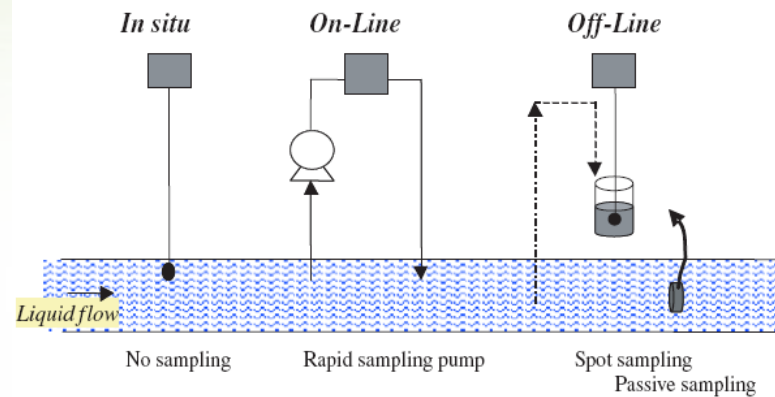
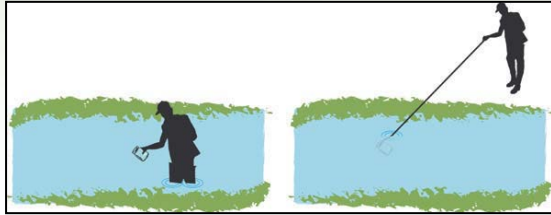
Maître de Conférences - Université de Lille Sciences et Technologies
Laboratoire LASIR



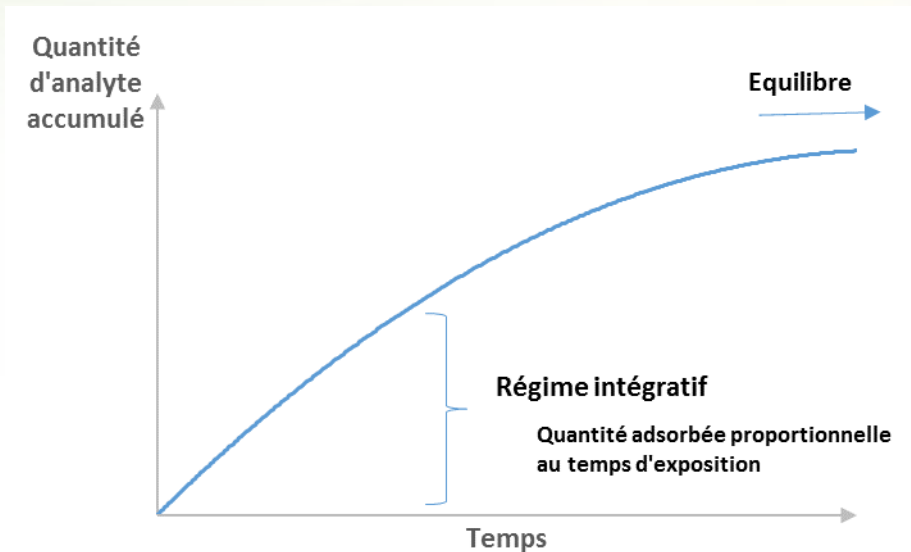
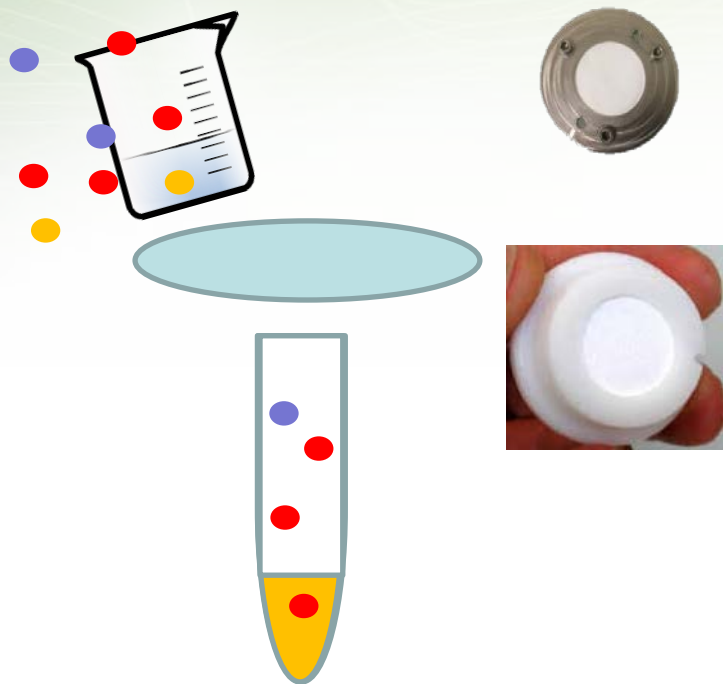
LASIR

<http://lasir.univ-lille1.fr>

Stratégie d'échantillonnage



Echantillonnage passif



Analyse
 m

concentration
dans l'eau

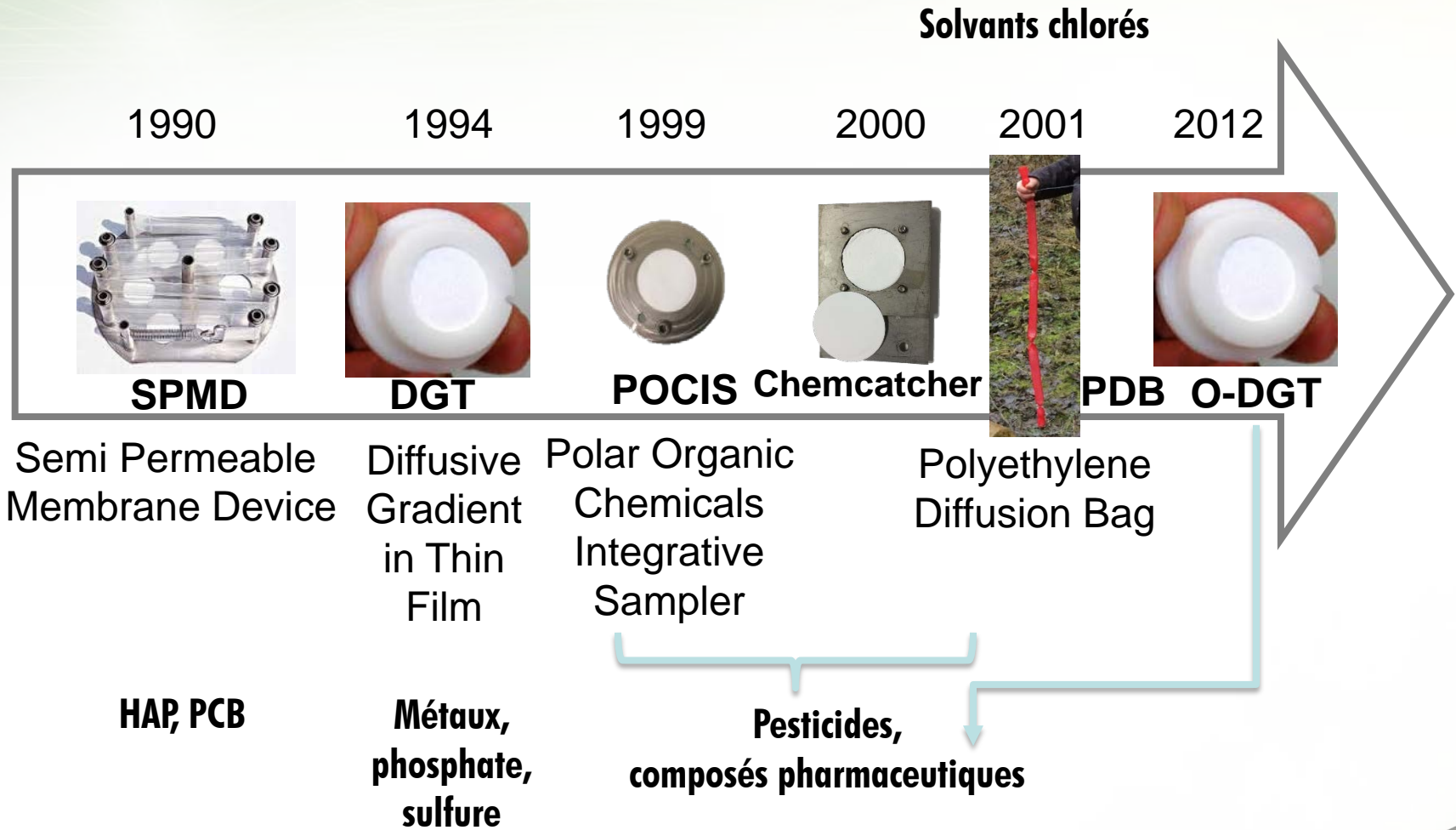
$$C_{eau} = \frac{m}{R \times t}$$

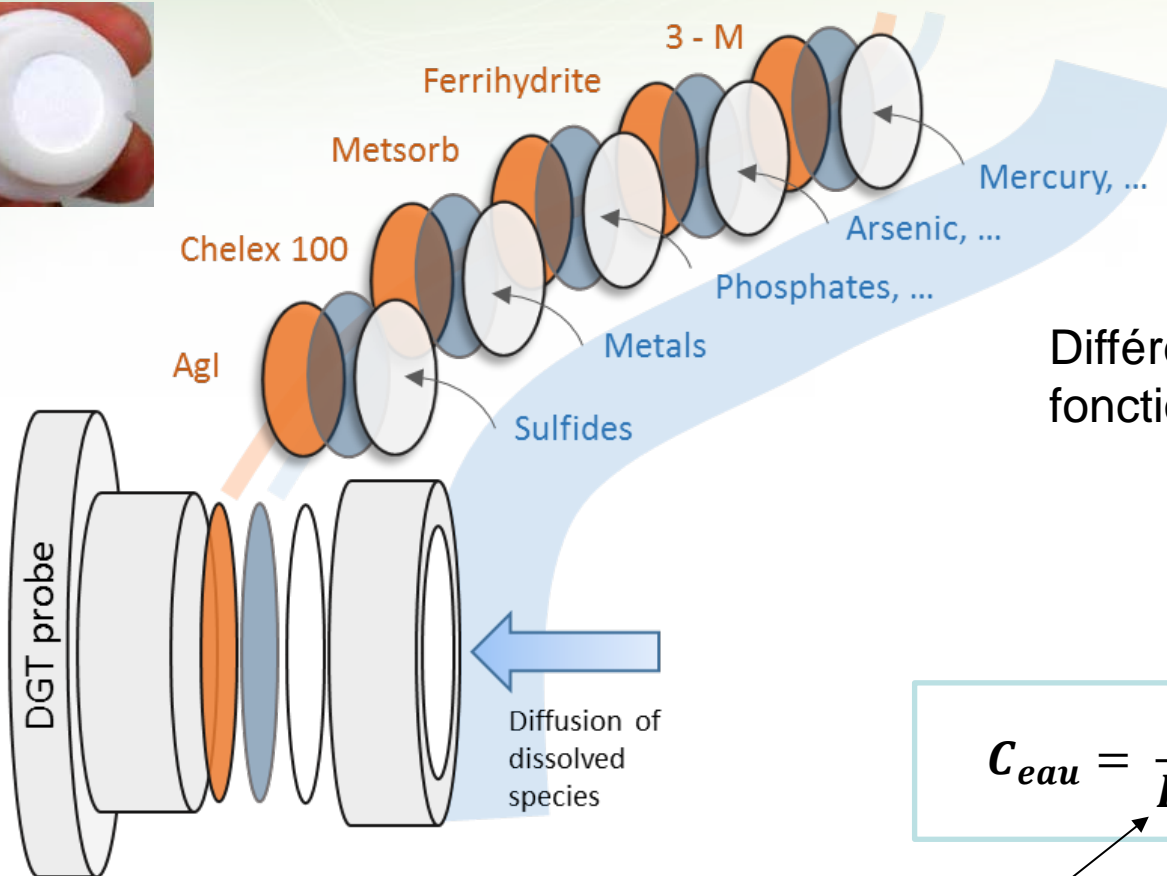
masse d'analyte
récupérée

taux d'accumulation

temps d'exposition

Echantillonnage passif





Différentes configurations en fonction de la substance cible

3 membranes :

- A chelating resin
- A diffusive gel in polyacrylamide
- A filter in cellulose acetate

$$C_{eau} = \frac{m}{R \times t}$$

masse d'analyte récupérée

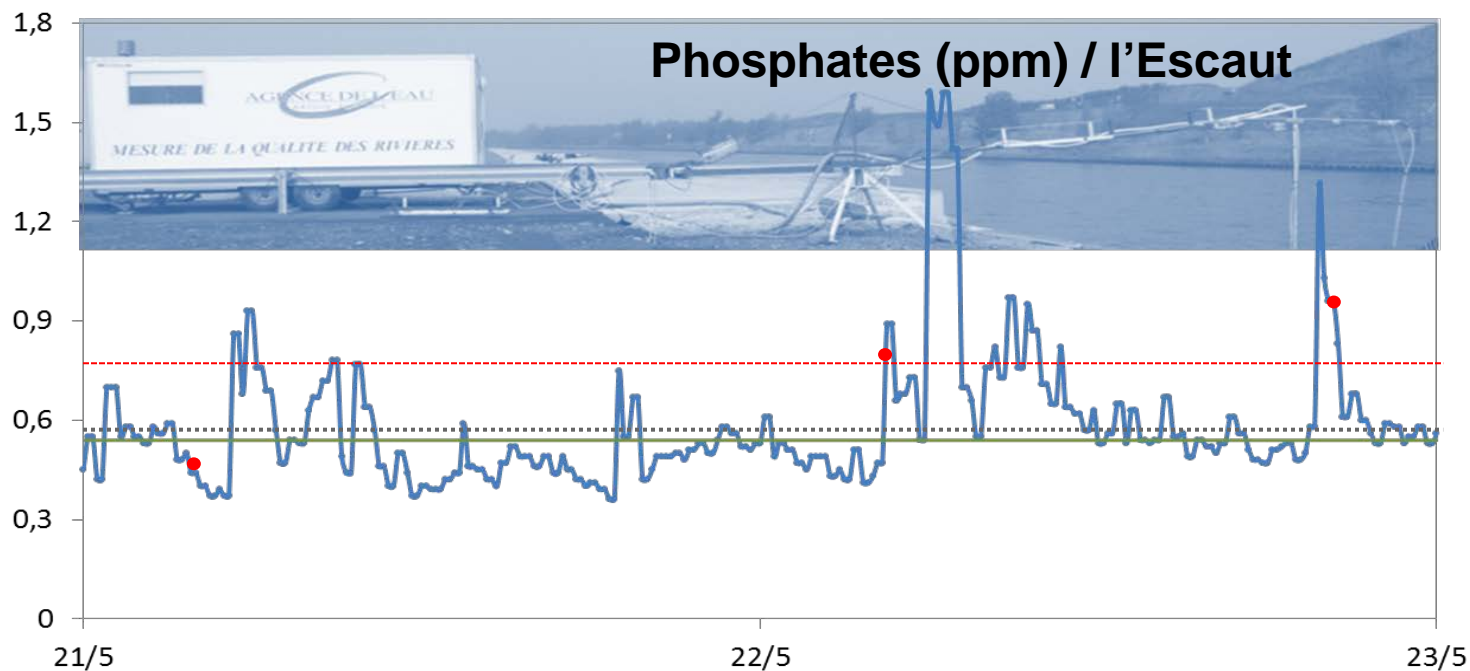
taux d'accumulation

temps d'exposition

$$R = \frac{D_M \times A}{\Delta g}$$

D_m : coefficient de diffusion
 A : surface d'exposition
 Δg : épaisseur de gel

Phosphate



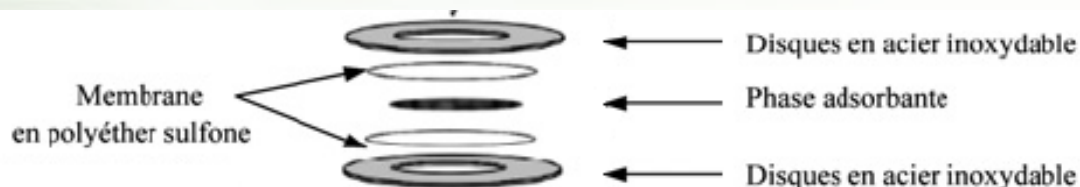
- — [phosphate]: Haute fréquence (Station de monitoring AEAP)
- — [phosphate]: Fréquence journalière
- [phosphate]: Echantillonnage passif (DGT-Metsorb)

Lesven et al. 2013



LASIR

Capteurs passifs pour composés organiques :



POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Samplers)

Même adsorbant que pour les extractions de pesticides et pharmaceutiques en laboratoire :
(cartouche SPE type OASIS HLB)



concentration dans l'eau

$$C_{eau} = \frac{m}{R \times t}$$

masse d'analyte récupérée

taux d'accumulation

temps d'exposition



Pour simplifier l'utilisation :
tester l'applicabilité de ces capteurs avec des R de la littérature scientifique

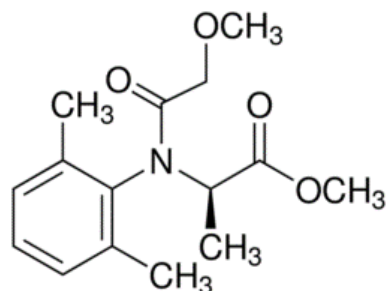
$$R = 0.05 \text{ à } 0.5 \text{ L j}^{-1}$$

Pesticides et composés pharmaceutiques

- 65 molécules analysés (46 pest. + 19 pharma. ou assimilés)
- 31 détectées (capteurs et/ou eau) (23 pest. + 8 pharma.)



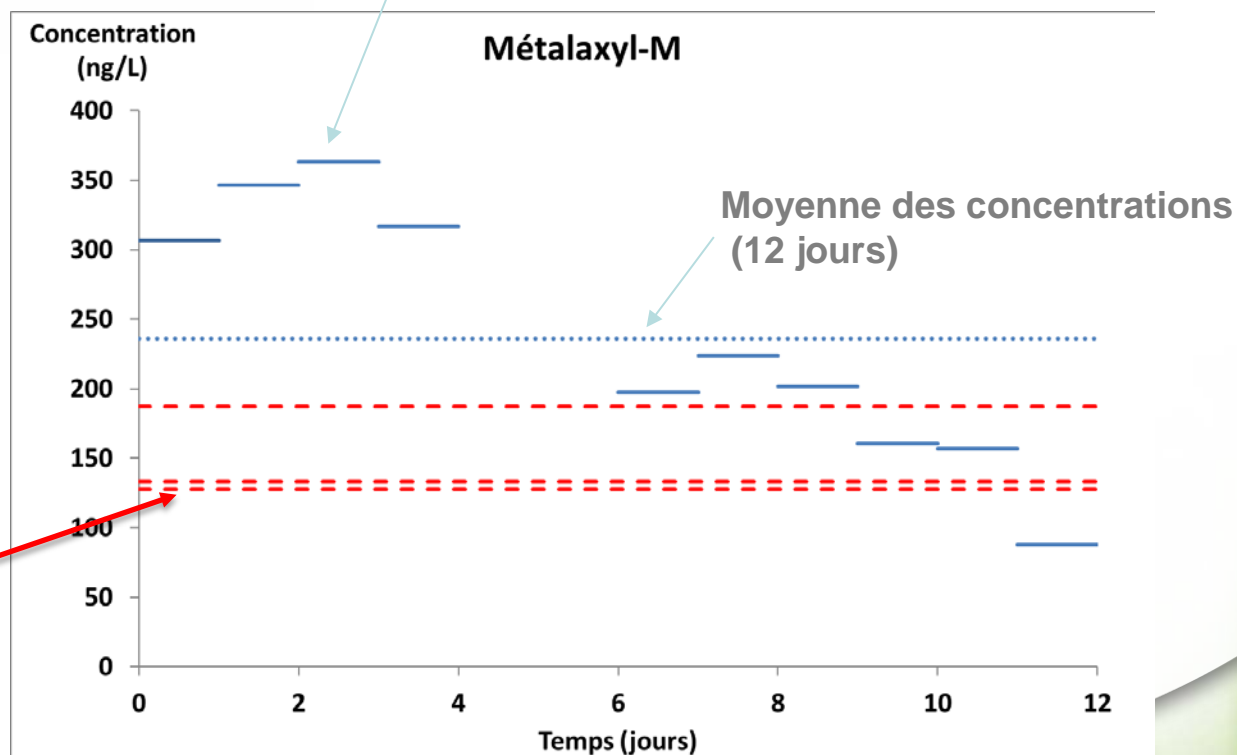
Exemple : Métalaxyl (fongicide)



Valeurs de concentration obtenues par les capteurs

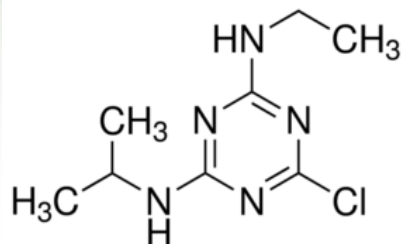
Autre nom : Méfénoxam
Code SANDRE :
2987/1706

Concentration moyenne (24 h)

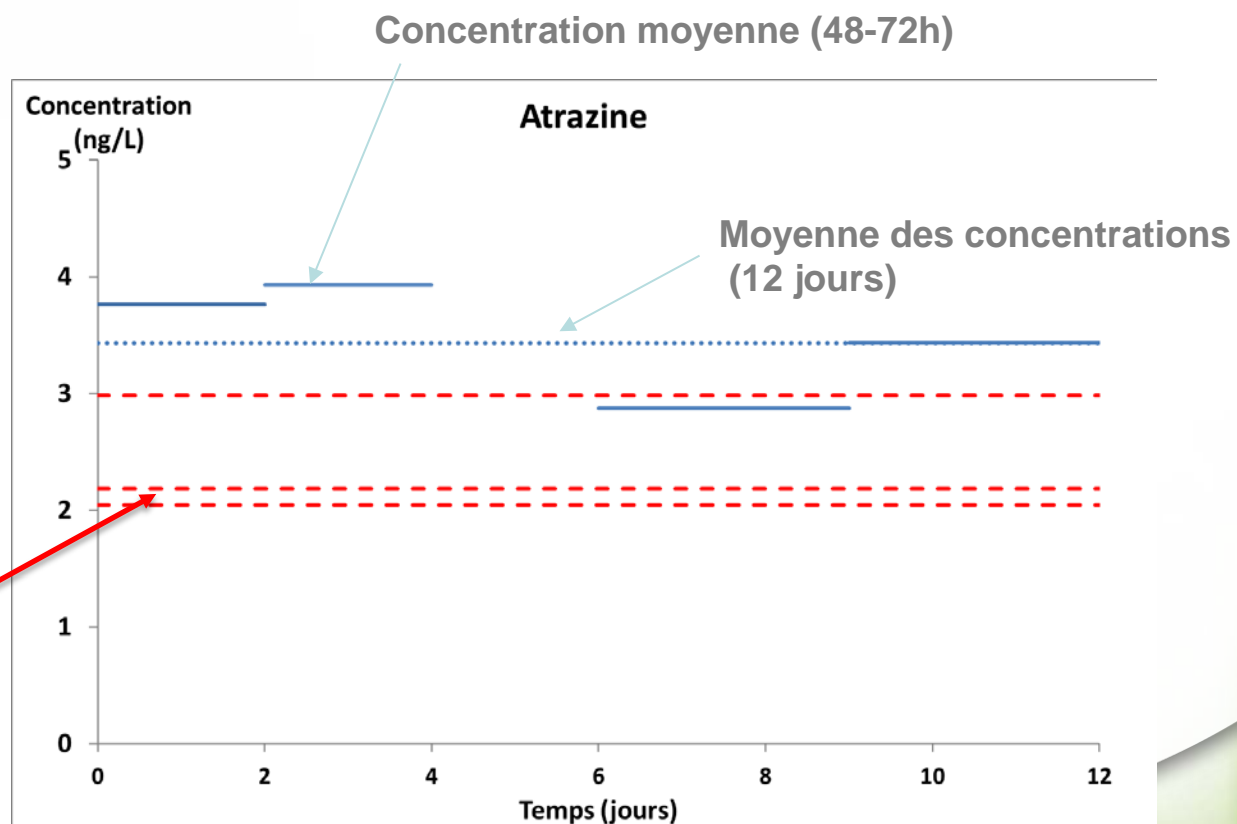


Résultats : Pesticides

Exemple : Atrazine (herbicide)



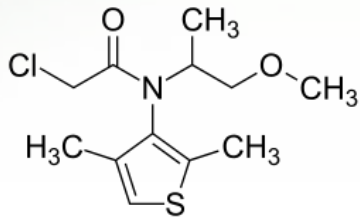
Valeurs de concentration obtenues par les capteurs



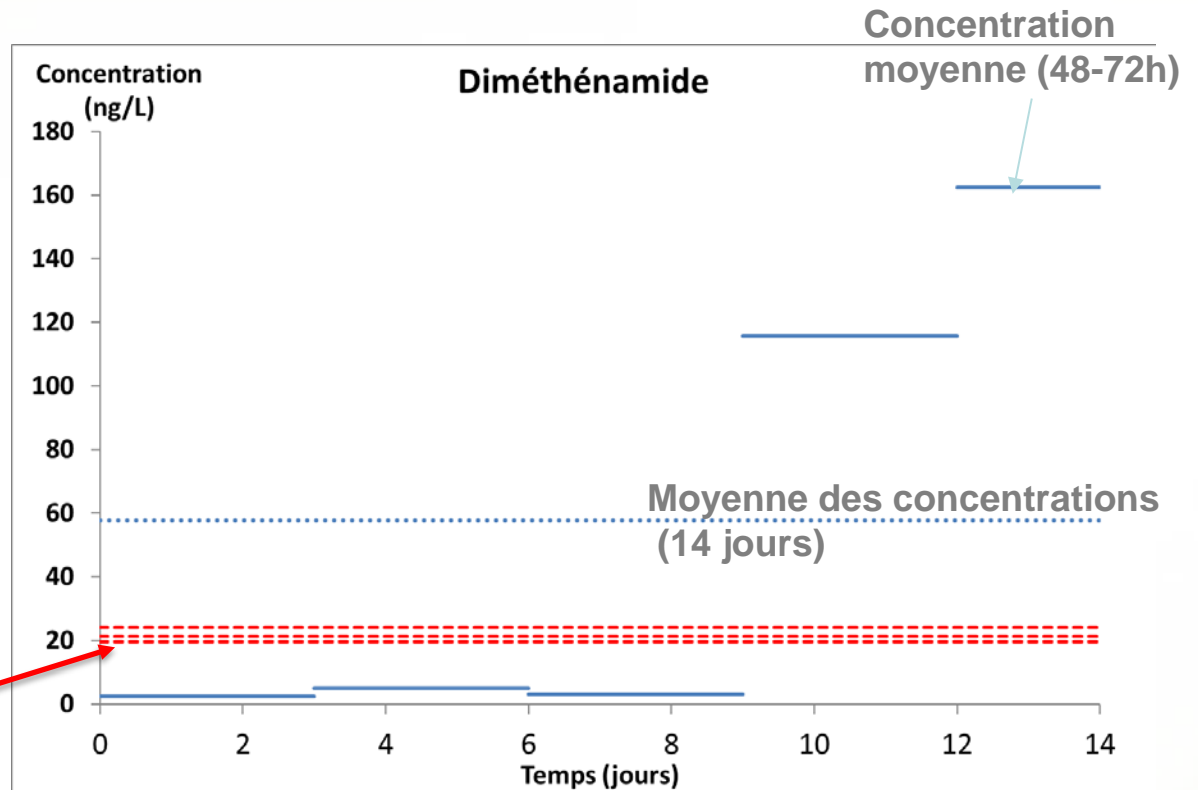
Interdiction 2003
Code SANDRE : 1107

Résultats : Pesticides

Exemple : Diméthénamide (herbicide)



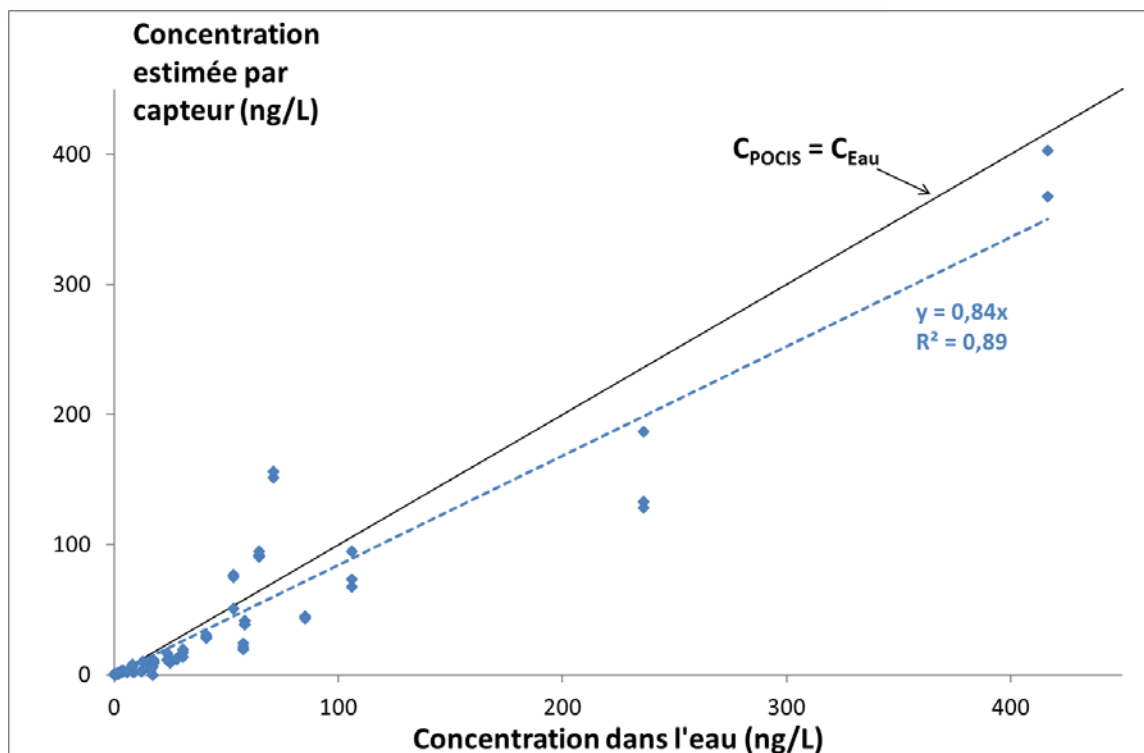
Valeurs de concentration obtenues par les capteurs



Code SANDRE : 1678/5617

Comparaison méthode classique / capteurs passifs

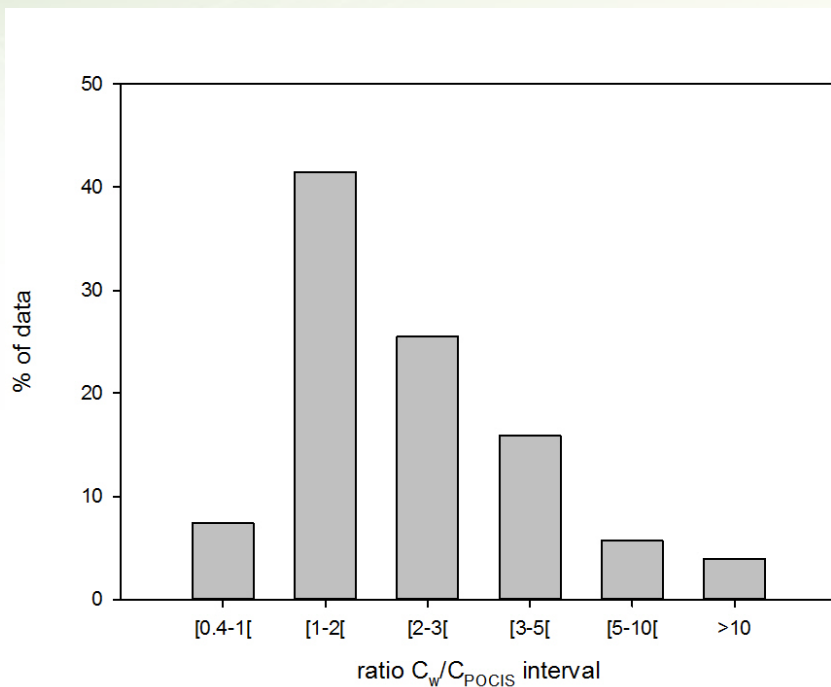
- Légère sous-estimation de la concentration en pesticides par les capteurs passifs dans cette étude
- Les taux d'échantillonnage peuvent être corrigés
- Potentielle meilleure sensibilité des capteurs passifs :
volume échantillonné : 2 à 5 litres



$R^2 = 0,85$ pour $C < 100$ ng/L

Comparaison méthode classique / capteurs passifs

$$\text{Ratio } \frac{C_{eau}}{C_{POCIS}}$$



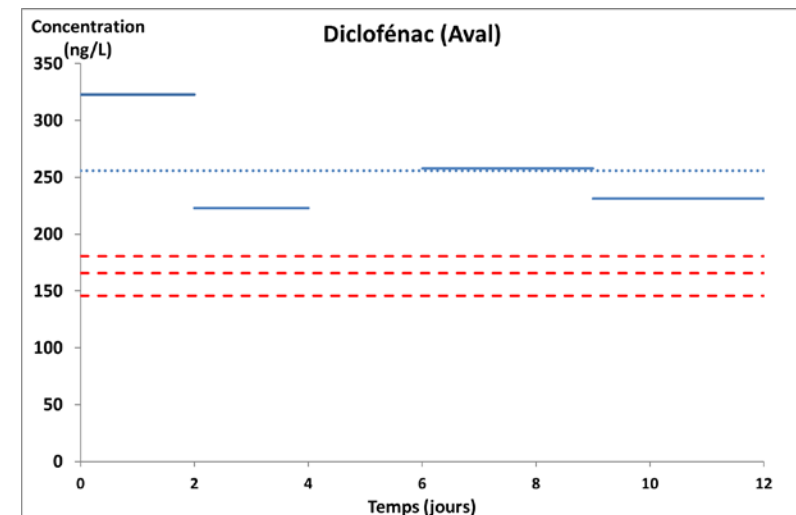
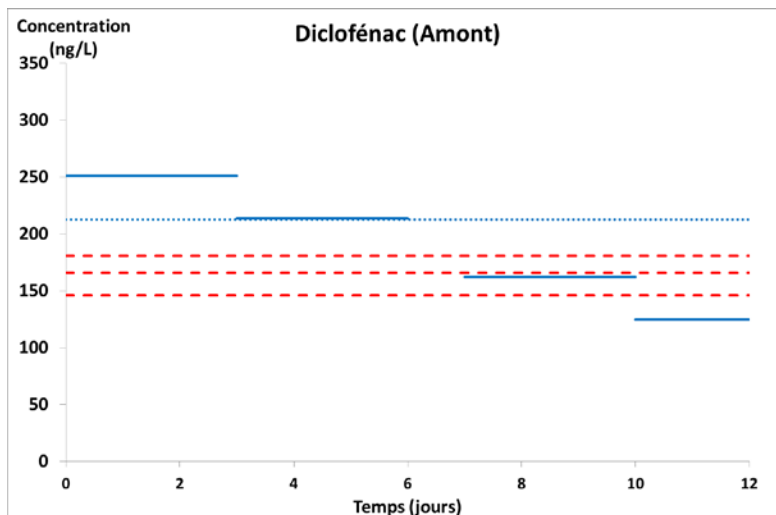
75 % des résultats issus des capteurs sont compris entre 1/3 et 3 x la concentration dans l'eau (85 % pour les pesticides)

~ 50 % pour un facteur entre 1/2 et 2

Impact de la station d'épuration :

- Concentrations de l'effluent de la sortie de station d'épuration (moyenne de 3 capteurs passifs)

Composés	Concentration (ng/L)	Evolution Amont/Aval
Diclofénac	843	+
Carbamazépine	226	++
Sucralose	178	=
Triméthoprim	9.3	=
Caféine	8.7	--
Erythromycine	1.4	--
Roxithromycine	0.7	ND



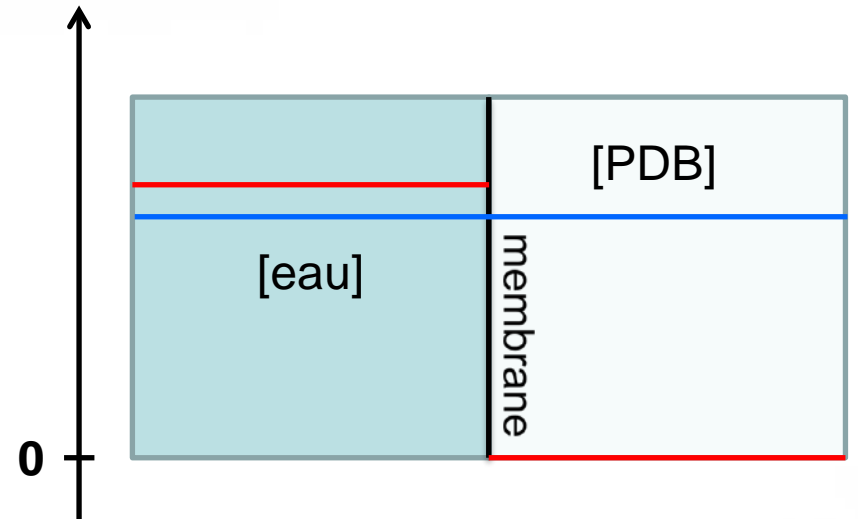
● Mise à l'équilibre sans accumulation :



PDB = Polyethylene Diffusion Bag

- Membrane en polyéthylène basse densité remplie d'eau déionisée
- Longueur : 90 cm
- Largeur : 4 cm
- Épaisseur de la membrane : 100 μ m
- Volume eau = 300 mL

[Conc]



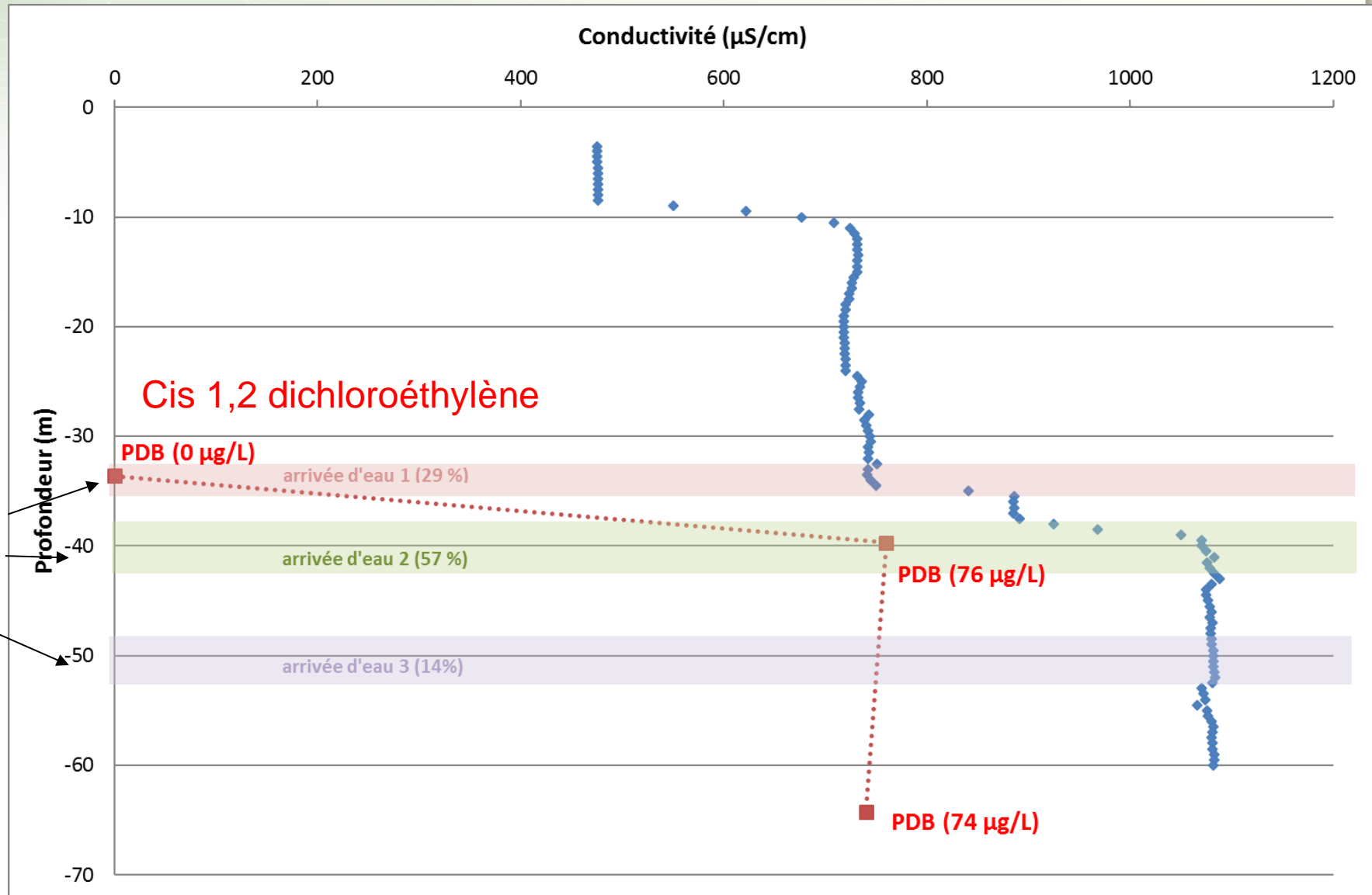
à $t = 0$

à $t = 2$ semaines

$[eau] = C_0$
 $[PDB] = 0$

$[eau] = [PDB]$

Solvants chlorés en eaux souterraines



Conclusion

Avantages :

- Echantillonnage moyen sur la période de déploiement
- 0 énergie
- Grande diversité de molécules échantillonnées
- Diversité de la géométrie possible pour s'adapter au lieu de prélèvement
- Diminution des limites de quantification

Inconvénients/difficultés :

- Seulement estimation de la concentration (comp. org.)
- L'accumulation des polluants dépend des conditions de déploiement (température, débit, biofilms ...)
- Matériel nécessaire à la manipulation (ex : pesée)
- Non universel
- Risque de perte

Conclusion

- « Nouveaux outils » à disposition relativement fiable
- Bonne adéquation entre les valeurs des capteurs passifs et les prélèvements
- Peuvent être utilisés sans étude préalable en laboratoire
- Peu de laboratoires prestataires
- Non universel (ex : les POCIS classiques ne retiennent pas le glyphosate et l'AMPA)

Etudes Agence de l'Eau Artois Picardie – Université de Lille :

- Lesven et al. Validation de faisabilité d'utilisation d'une sonde DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) appliquée à la mesure in situ des phosphates dans les eaux surnageantes et interstitielles (Application dans les plans d'eau et cours d'eau du bassin Artois-Picardie). 40p - Oct 2013. Rapport disponible en ligne
- Criquet et al. Mise au point d'un protocole basé sur l'utilisation de capteurs passifs pour le suivi des pesticides dans les masses d'eau du bassin Artois-Picardie. Fév. 2016.

Publications scientifiques :

- Poulhier et al., 2014. Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed. Science of the Total Environment 497, 282–292.
- Criquet, J., Dumoulin, D., Howsam, M., Mondamert, L., Goossens, J.-F., Prygiel, J., Billon, G., 2017. Comparison of POCIS passive samplers vs. composite water sampling: A case study. Science of the Total Environment 609, 982–991.