

Axe 5 : les contaminants organiques

Mise au point de nouveaux protocoles d'échantillonnage et d'analyse pour la recherche de contaminants organiques

H. Blanchoud, F. Alliot, T. Ferreux, T. Thiébault, R. Nespoulet, S. Traoré

A.C. Froissart, N. Fauchon

A. Blanchouin, P. Ansart

Pourquoi modifier le protocole d'échantillonnage ?

Les prélèvements ponctuels sont de moins en moins adaptés :

Surveillance de la qualité des eaux coûte cher pour la recherche des micropolluants

Concentration des micropolluants très variable en fonction des sources, de l'hydrologie, de la taille du bassin versant : augmenter la fréquence de recherche ?

Pas adaptés à la compréhension des processus de transfert

Grande incertitude pour les calculs de flux : pas de validation pour les modèles

Relation contamination – effet encore difficile à mettre en évidence

Développement de nouvelles techniques d'approche :

Échantillonnage passif

Echantillonnage de matrices intégratrices : sédiments, biote

Biomarqueurs

L'échantillonnage passif

Imprégnation d'une matrice adsorbante dans l'eau

Matrice différente en fonction des molécules

POCIS : log Kow de 0 à 4,5 : composés hydrophiles

Silicone : log Kow de 3 à 7,5 : composés hydrophobes



Pesticides	Antibiotiques	Parabènes	Biocide	HAP	Phtalates	PCB	PBDE	Alkyl HAP	Muscs
Atrazine	Acide Oxolinique	Méthyl parabène	Triclosan	Naphtalène	DMP	28	28	1-méthyl naphtalène	Galaxolide
Hydroxyatrazine	Erythromycine	Propyl parabène		Acenaphtylène	DEP	52	47	2-méthyl naphtalène	Tonalide
Simazine	Flumequine	Butyl parabène		Acenaphène	DiBP	101	99	1,2 diméthyl naphtalène	
DEA	Amoxiciline	Ethyl parabène		Fluorène	DnBP	138	100	1,6 diméthyl naphtalène	
DIA	Ciprofloxacine			Phénanthrène	BBP	118	153	2,6 diméthyl naphtalène	
Irgarol	Enoxacine			Anthracène	DEHP	153	154	Retène	
Nicosulfuron	Enrofloxacin			Fluoranthène	DnOP	180		1 méthyl phénanthrène	
Prosulfuron	Norfloxacine			Pyrène	DiDP			2 méthyl phénanthrène	
Chlortoluron	Ofloxacine			Benzo(a)anthracène	DiNP			3 méthyl phénanthrène	
Isoproturon	Sulfaméthoxazole			Chrysène				9 méthyl phénanthrène	
Imidaclopride	Tétracycline			Indeno(1,2,3,cd) pyrène				2 méthyl anthracène	
Imidaclopride olefin	Trimetoprim			Benzo(b)fluoranthène				1,7 diméthyl phénanthrène	
Imidaclopride urée				Benzo(k)fluoranthène				1 méthyl fluoranthène	
S-métolachlore				Benzo(a)pyrène				3 méthyl fluoranthène	
Métolachlore ESA				Dibenzo(a,h)anthracène				1 méthyl pyrène	
Métolachlore OXA				Benzo(g,h,i)peryène				4 méthyl pyrène	
Métazachlore								3 méthyl chrysène	
Tébuconazole								6 méthyl chrysène	
Cyperméthrine									
Cis-permethrine									
Trans-permethrine									
Deltaméthrine									
DEET									
Tefluthrin									
Bifenthrin									
Cyfluthrin									
PeCB									
HCB									
HCB									
Lindane									
4,4'-DDE									



Intérêt des échantillonneurs passifs:

- Facilité de mise en œuvre
- Intégration de la contamination de l'eau sur 2 à 3 semaines

Méthode d'estimation des concentrations

Méthodes de calcul de concentration différentes selon les échantillonneurs :

POCIS : $C_w = \frac{C_S M_S}{R_S t}$

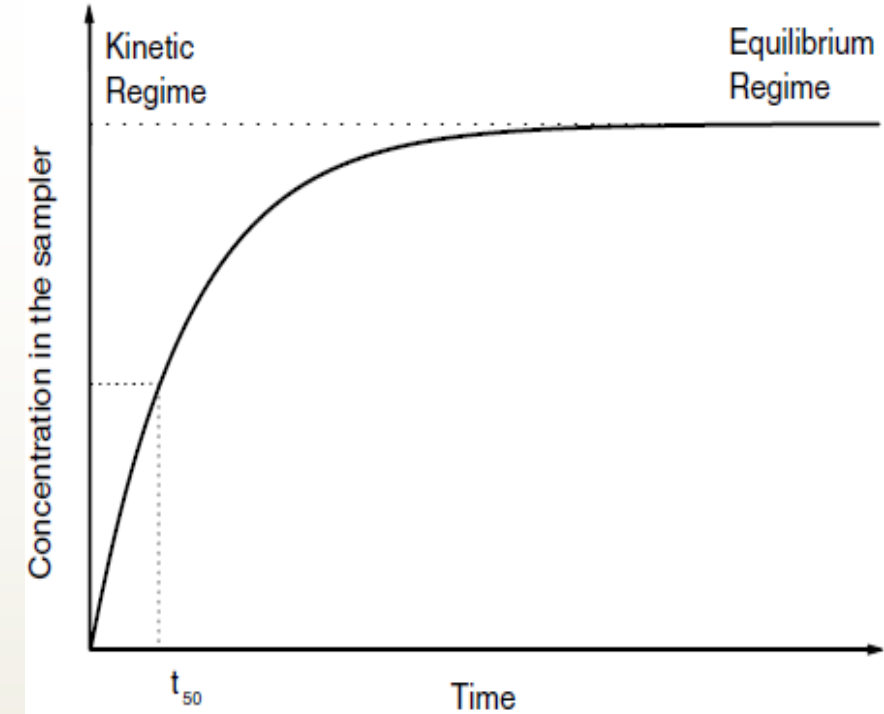
Taux d'échantillonnage issus de la littérature parfois très différents

Incertitudes liées aux données ex : R_S pour la DEA :

0,07 L.j⁻¹ (Belles et al., 2012)

0,29 L.j⁻¹ (Fauvelle et al. 2012)

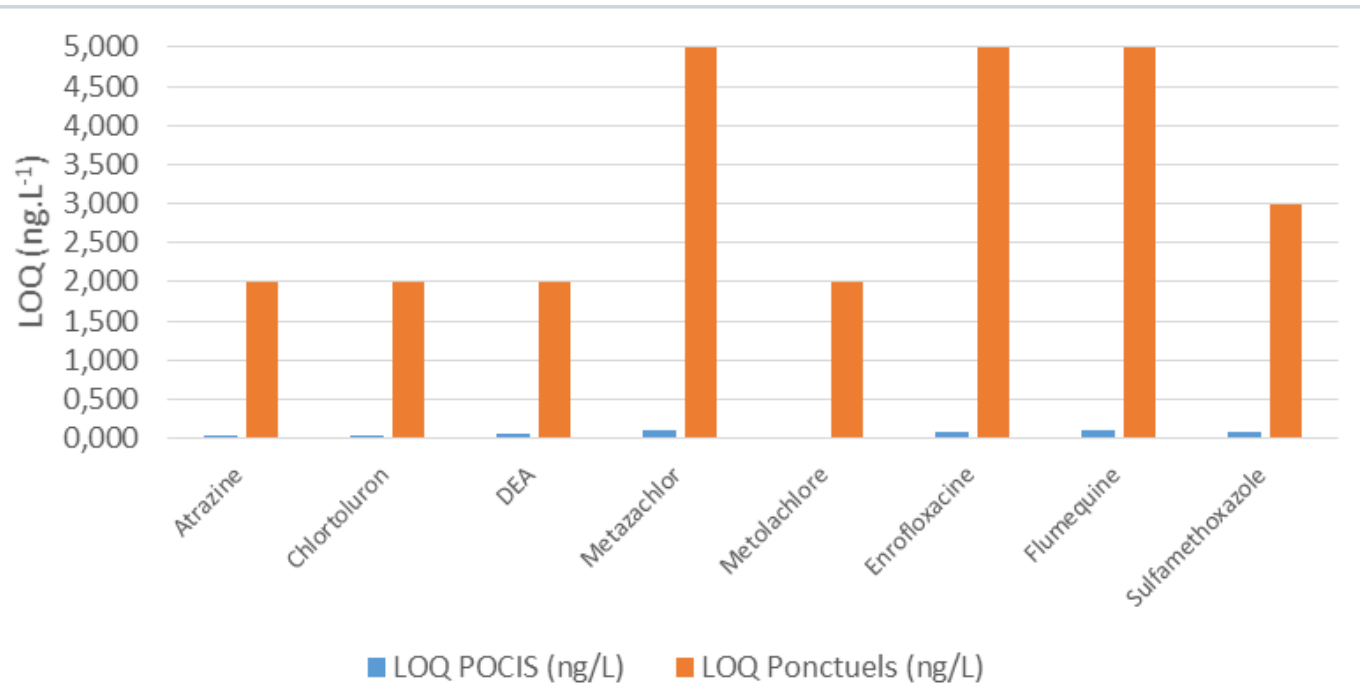
Silicones : $C_w = \frac{N_t}{K_{pw} M_{Silicone} (1 - \exp(-\frac{R_S t}{K_{pw} M_{Silicone}}))}$



Taux d'échantillonnage calculés à l'aide de PRC (méthode de calcul déterminante)

Coefficient de partage eau-échantillonneur issu de modèles de la littérature

Intérêt des préleveurs passifs : POCIS

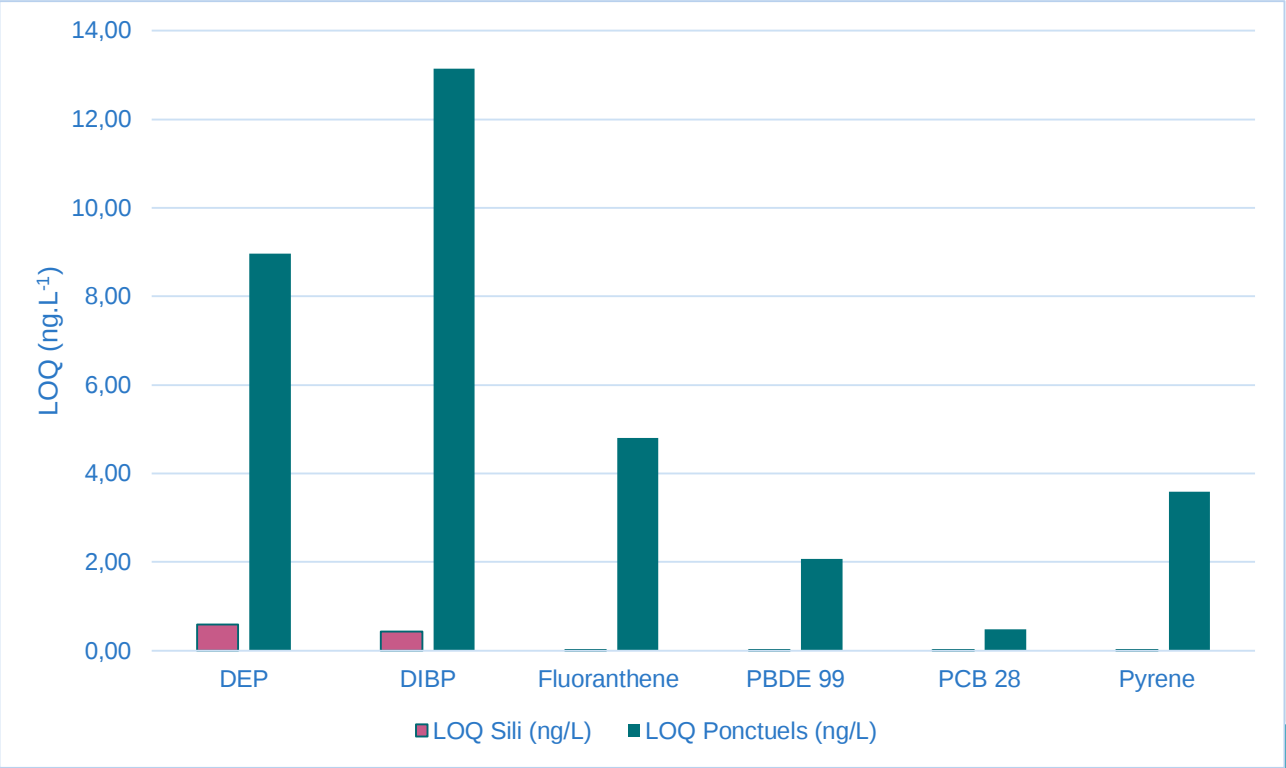


Permet d'estimer la contamination sur une période
Permet de diminuer les limites de quantification

Nombre de composés quantifiés dans la Marne

	Nombre de composés quantifiés			
	AVRIL	MAI	JUIN Brut	JUIN Potable
POCIS	24	29	26	16
Ponctuels	6	7	5	2

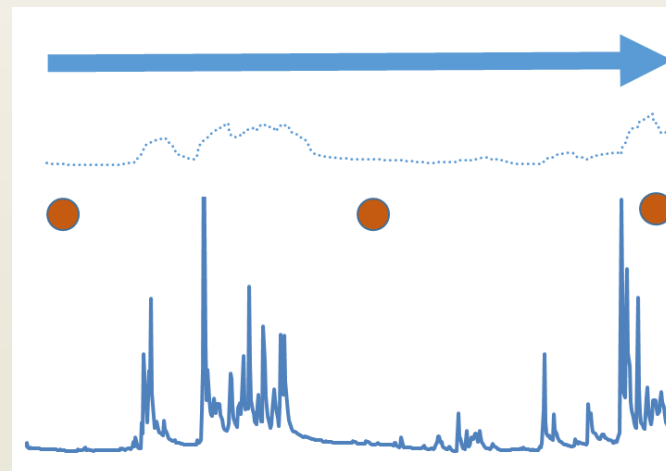
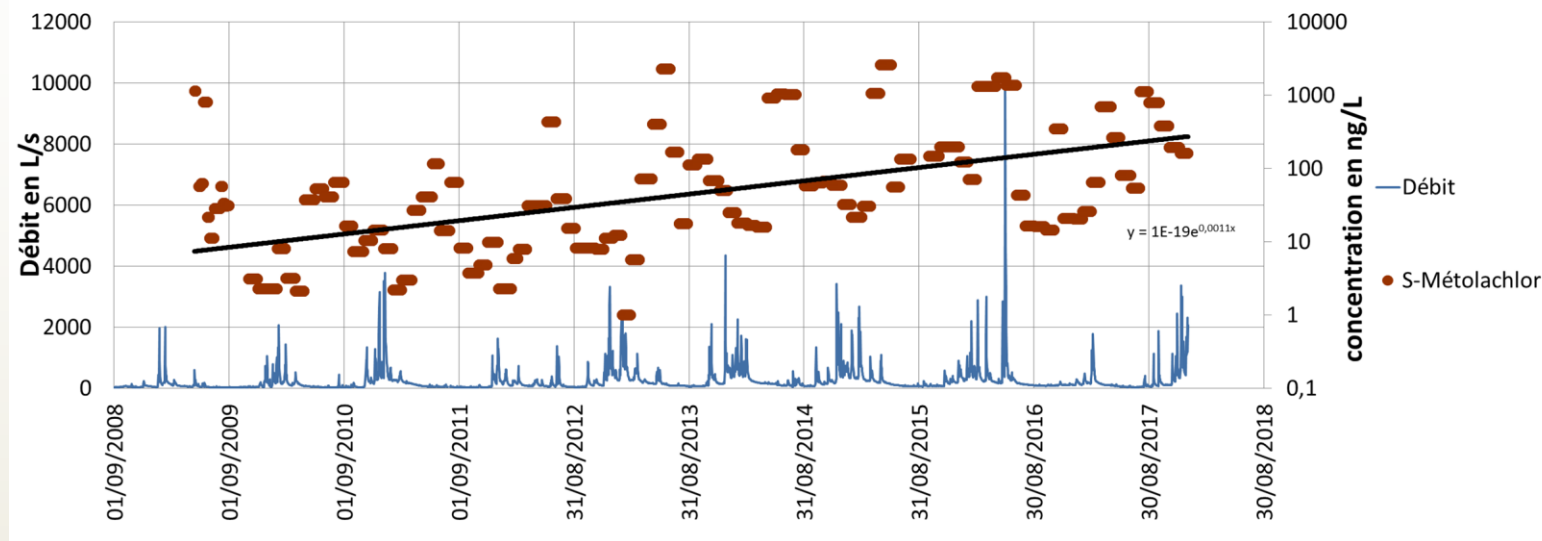
Intérêt des préleveurs passifs : Silicones



	Nombre de composés quantifiés							
	AVRIL		Mai		JUN BRUT		JUN POTABLE	
	Silicones	Ponctuels	Silicones	Ponctuels	Silicones	Ponctuels	Silicones	Ponctuels
HAP	15	5	16	4	16	3	3	3
Pyrethrinoïdes	0	1	0	0	0	0	0	0
PCB	5	2	5	3	7	2	4	2
Total	50	31	52	33	53	28	31	27

Cas des pesticides sur l'Orgeval

- Suivi en continu depuis 10 ans : prélèvements réalisés en continu (récupération hebdomadaire des échantillons et moyennés mensuellement)



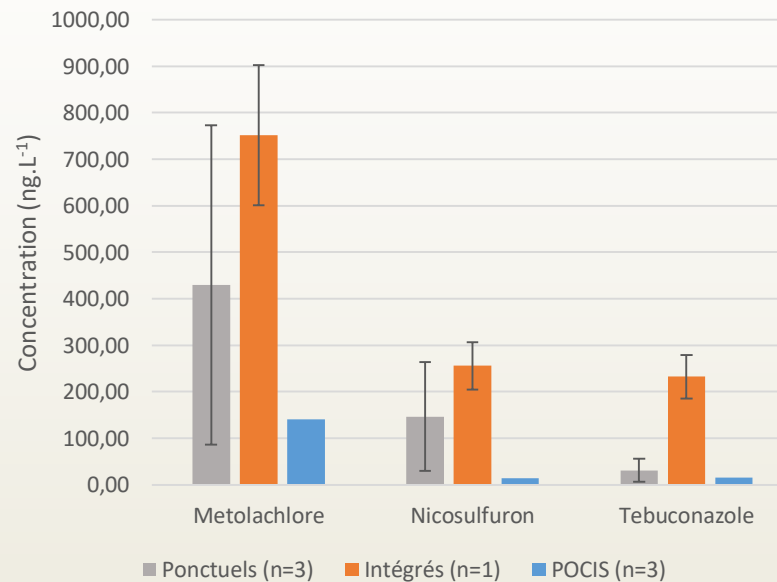
POCIS

Intégré

Ponctuel

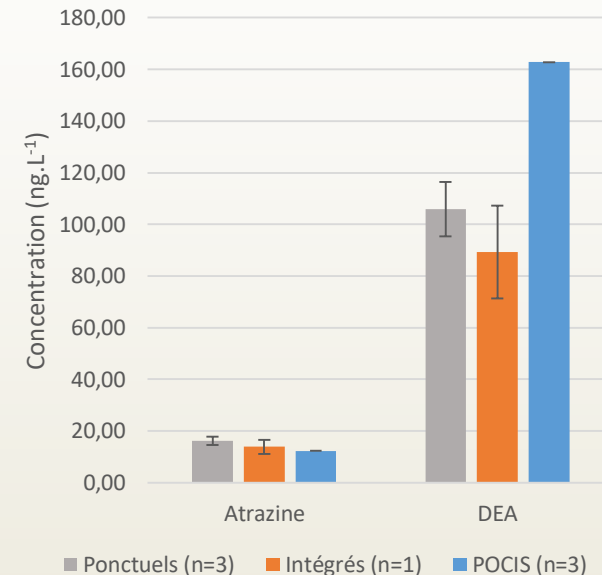
Comparaison des 3 types d'échantillonnage

1 seule campagne complète du 27 mai au 10 juin 2020



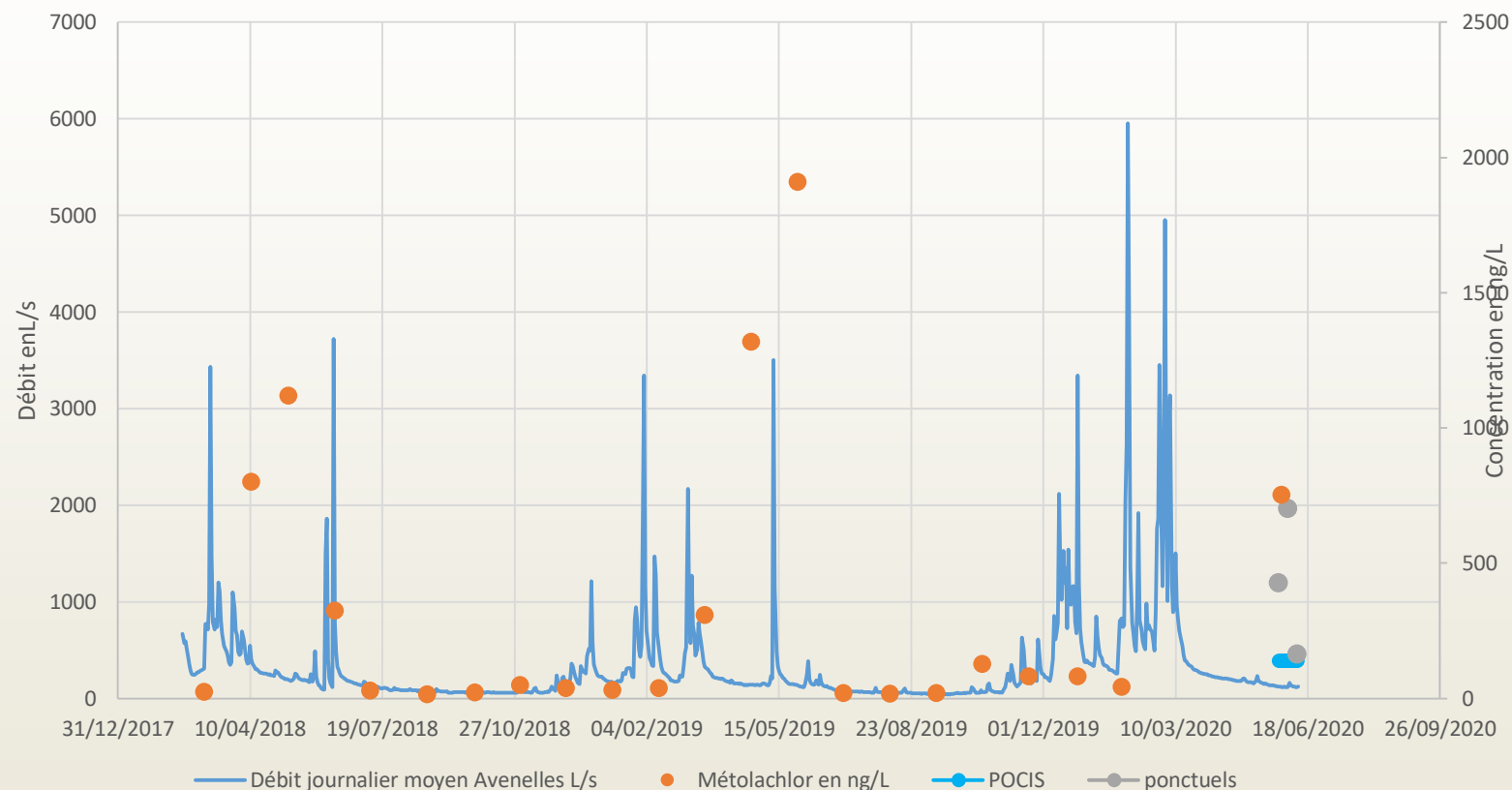
Applications récentes

Applications récentes : fortes variations et sous estimation des résultats ponctuels, sous estimation des résultats POCIS



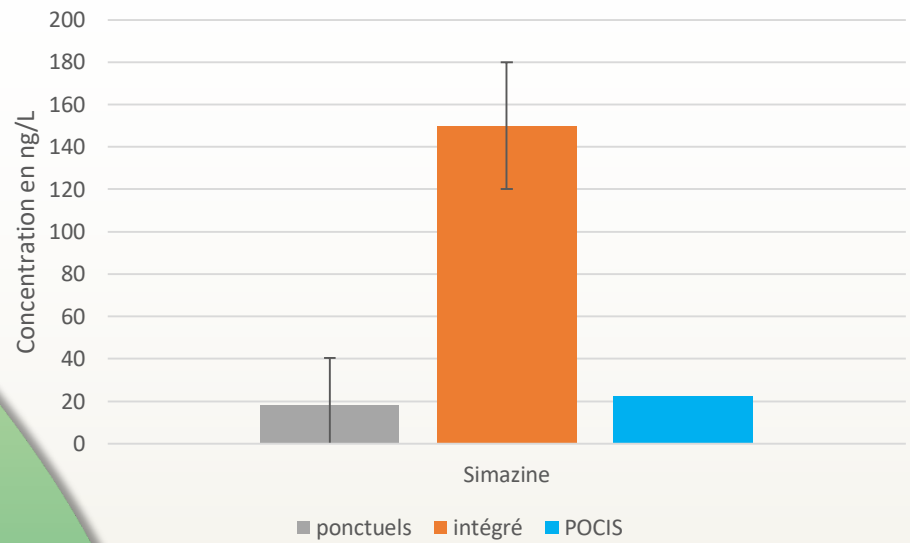
Applications interdites

Comparaison des 3 types d'échantillonnage



Nécessité de valider les Rs
Comprendre la réactivité des préleveurs passifs

Intérêt de la surveillance : recherche de nouvelles molécules

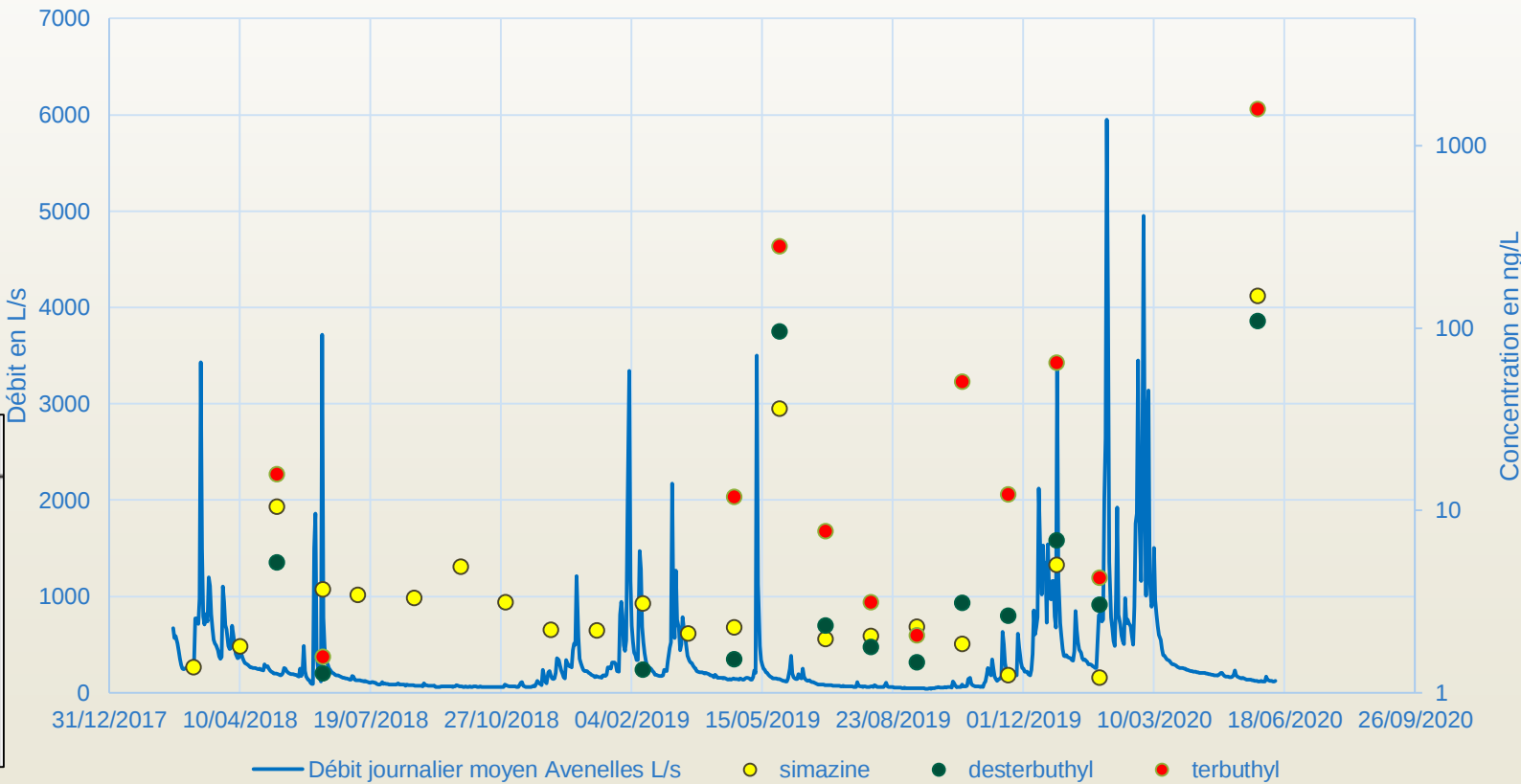


Extrait du journal de l'Union Européenne sur l'approbation de la Terbutylazine

Nom commun, numéros d'identification	Dénomination de l'UICPA	Pureté (%)
Terbutylazine N° CAS 5915-41-3 N° CIMAP 234	N2-tert-butyl-6-chloro-N4-éthyle-1,3,5-triazine-2,4-diamine	≥ 950 g/kg Impuretés: propazine: au maximum 10 g/kg atrazine: au maximum 1 g/kg simazine: au maximum 30 g/kg

Résultat inattendu pour la simazine (interdite depuis 2003)

Concentrations moyennes mensuelles maximales en mai depuis la ré-autorisation de la terbuthylazine



Intérêt de la surveillance : recherche de nouvelles molécules

➡ Molécules d'intérêt émergent

	Concentrations en avril 2020 en ng.L ⁻¹			
	Sortie STEP	Mery sur Oise	Choisy le roi	Neuilly sur Marne
Metformine	5007	77	78	128
Metaldéhyde	2,5	3	2,5	3

Adaptation de la recherche de contaminants en fonction de l'évolution des usages

Conclusions et perspectives

- Nécessité de validation des échantillonnages passifs (Rs et réactivité face aux variations des concentrations dans le milieu)
- Comparaison avec les mesures ponctuelles à conserver
- Ajout de nouvelles molécules dans le suivi de la contamination : (antimoine, metformine, métaldéhyde, chloroalcanes)
- Croisement avec les autres approches de mise en évidence de la contamination chimique et de leurs effets dans l'axe 5 :
 - Sur l'axe Seine : encagement de dreisseines, chevesnes et biofilm : chimie biologie biomarqueurs et passifs
 - Sur l'Orgeval : capture – marquage – recapture de chabots : biomarqueurs et passifs
 - Sur l'Orge : antibiotiques – antibiorésistance et interaction biofilm

Merci de votre attention

