

Apports des échantillonneurs passifs POCIS pour le suivi des substances phytosanitaires dans les systèmes aquatiques

Anne Togola, Catherine Berho

► **To cite this version:**

Anne Togola, Catherine Berho. Apports des échantillonneurs passifs POCIS pour le suivi des substances phytosanitaires dans les systèmes aquatiques. 42e congrès du Groupe Français des Pesticides, May 2012, Poitiers, France. 4 p. hal-00703710

HAL Id: hal-00703710

<https://hal-brgm.archives-ouvertes.fr/hal-00703710>

Submitted on 11 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Apports des échantillonneurs passifs POCIS pour le suivi des substances phytosanitaires dans les systèmes aquatiques

Togola Anne ⁽¹⁾

(1) BRGM, Service Metrologie Monitoring Analyses 3, avenue Claude Guillemin, 45060 ORLEANS cedex 2, France,

1 – Introduction

Pour pallier aux limitations de l'échantillonnage classique (en termes de sensibilités, de représentativité de l'échantillon prélevé ...), l'échantillonnage passif se présente comme une technique de choix pour suivre la contamination des systèmes environnementaux dilués et variables. Cette approche permet d'obtenir une concentration des contaminants moyennée sur la période d'exposition de l'outil (figure 1). La préconcentration qu'offre cet échantillonneur permet une amélioration sensible des limites de détection. Dans ce contexte, les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Samplers) sont couramment utilisés pour le suivi des substances hydrophiles telles que les pesticides dans les eaux de surface. L'usage de ces outils nécessite des développements de calibration en laboratoire afin d'évaluer les paramètres cinétiques de l'accumulation des polluants dans l'outil (période de linéarité, taux d'échantillonnage).

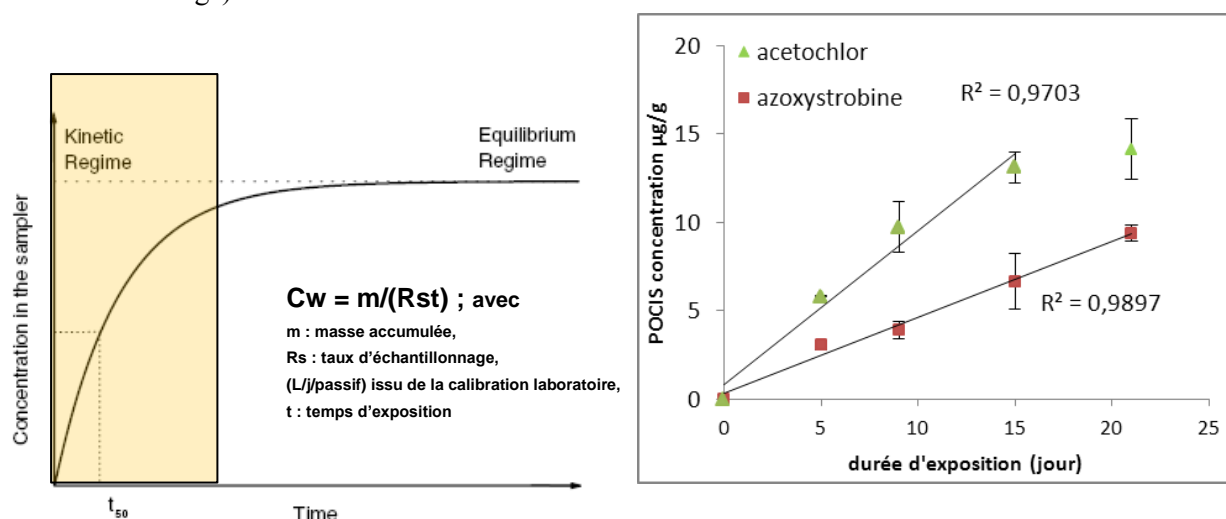


Figure 1 : cinétique théorique (à gauche) et expérimentale (à droite) d'accumulation des composés sur les échantillonneurs passifs.

Ces outils ont été testés au BRGM à travers différents programmes de recherche, montrant les apports mais aussi les limites de ces outils.

2 - Matériel et Méthodes

Les POCIS sont constitués d'une phase accumulatrice (dans nos applications OASIS HLB, Waters) encapsulée entre deux membranes de polyéthylsulfone. Deux géométries de POCIS existent, présentant la même surface d'échange correspondant aux deux applications (eau de surface et eau souterraine). Pour les différentes applications présentées, les dispositifs POCIS sont exposés de 1 à 2 semaines dans le milieu. Des échantillons d'eau sont prélevés au dépôt et au retrait des outils.

De retour au laboratoire, les échantillonneurs passifs sont démontés, la phase est extraite puis analysée par UPLC/MS/MS pour la détermination des composés d'intérêts (jusqu'à 62 phytosanitaires).

3 - Résultats et Discussion

3.1 – Utilisation comme outil de screening

Dans cet exemple, les échantillonneurs passifs ont été déployés sur 6 stations de mesure (Amont et aval de 3 bassins de rétention d'eau) lors de deux campagnes de mesures.

On observe dans la figure 2 le nombre de molécules détectées respectivement par l'analyse classique et par les échantillonneurs passifs. L'information qualitative obtenue nous donne accès à des molécules présentes à des niveaux de concentration très faibles mais qui peuvent présenter (notamment à cause des effets synergiques) une éventuelle toxicité sur les biotopes. Cet usage peut permettre des avancées importantes en ce qui concerne la relation entre la pression chimique et les impacts potentiels sur l'environnement.

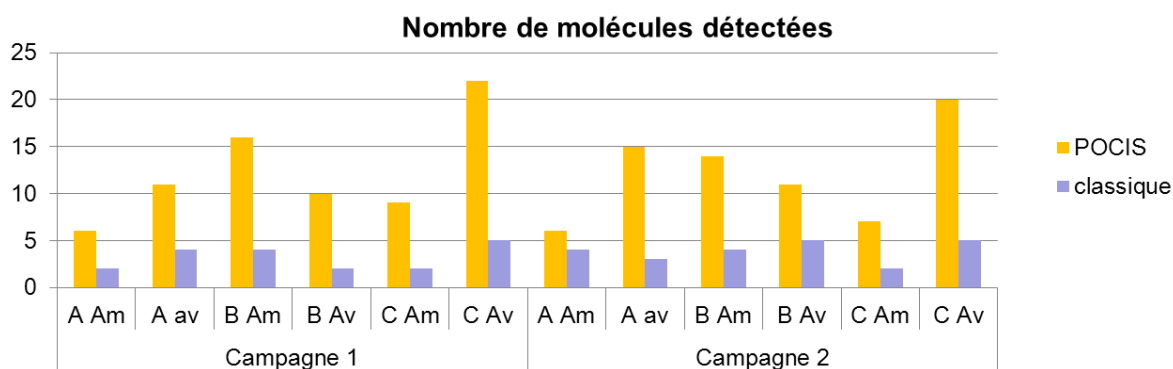


Figure 2 : nombre de substances détectées par les deux modes d'échantillonnage.

3.2 – Utilisation comme caractérisation de sources

Dans cet exemple, l'impact d'une station d'épuration sur la pollution en phytosanitaires de la Vilaine (Rennes, 35) a été étudié en positionnant les échantillonneurs passifs en amont (1 station) et en aval (3 stations à respectivement 200 m, 500 m et 2 km) de la STP.

Pour certaines molécules, on observe aucun impact de la STP sur la présence des phytosanitaires (figure 3, droite), tandis que certaines substances (isoproturon, diuron, chlortoluron, propanil,...) voient leur teneur augmenter significativement après l'introduction de l'effluent urbain (figure 3, gauche).

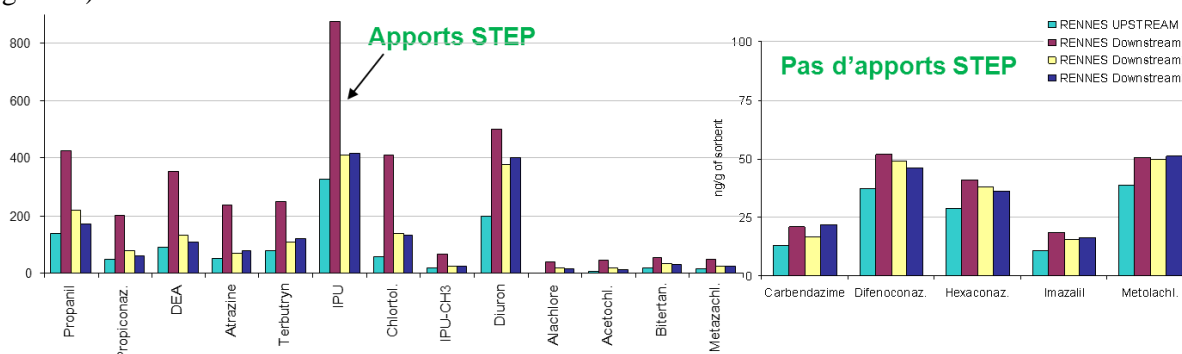


Figure 3 : Suivi longitudinal de la Vilaine (35) en amont et aval de la station d'épuration (Togola, 2010).

3.3 – Applications en eau souterraine

Cette application concerne notamment deux systèmes karstiques étudiés dans le cadre du projet MASQUES (Gutierrez et al, 2010).

L'usage des échantillonneurs passifs a permis de mieux documenter les variations saisonnières en pesticides (figure 4, exemple du chlortoluron) en s'affranchissant des limites de quantification des techniques classiques (ici 5 ng/L), permettant ainsi de mieux discriminer les fluctuations saisonnières.

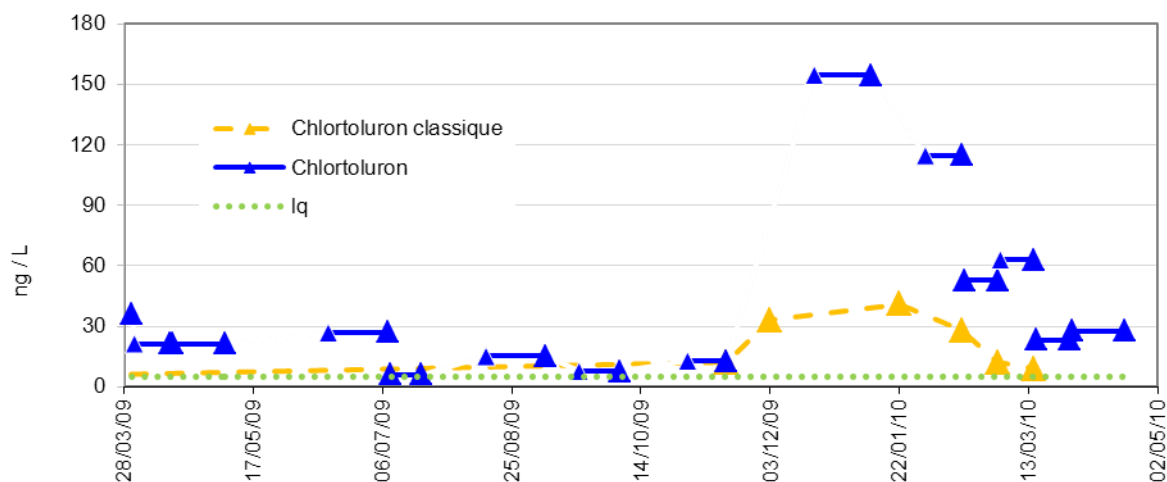


Figure 4 : Suivi du chlortoluron sur le site du Bouillon, système karstique du Val de Loire.

L'utilisation des échantillonneurs passifs permet de détecter de manière précoce (car à de très faibles teneurs) de nouvelles molécules d'usage récent, comme la boscalide, présentée dans la figure 5.

Les échantillonneurs passifs de par leur forte sensibilité peuvent ainsi permettre de mieux sélectionner, au travers de campagne de screening les molécules d'intérêt devant faire l'objet d'une attention particulière ou au contraire non pertinente (par exemple une molécule jamais détectée après un suivi, sous réserve que la capacité de l'échantillonneur passif à accumuler ait été montrée (en laboratoire) peut être considérée comme absente du site donc sans intérêt de suivi).

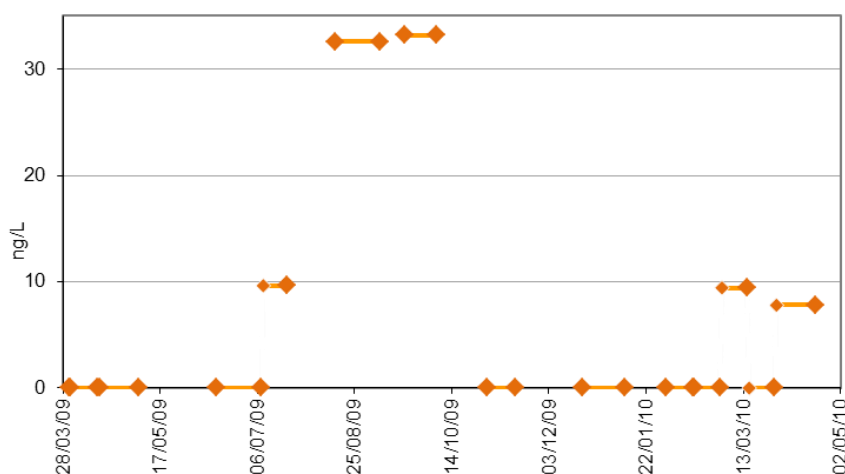


Figure 5 : Suivi de la boscalide sur le site de 3 Fontaines.

3.4 – Limitations des applications quantitatives

L'utilisation d'une approche quantitative pour les échantillonneurs passifs reste encore imparfaite en eau souterraine. En effet, les premiers essais montrent une forte variabilité dans la pertinence des résultats selon les sites d'étude. L'exemple de la figure 6, qui compare entre analyses classiques quotidiennes sur 5 jours et analyse intégrée par échantillonneur passif sur la même période montre une très bonne adéquation entre les deux modes d'échantillonnage. Le même résultat est observé pour les 5 pesticides retrouvés sur ce site.

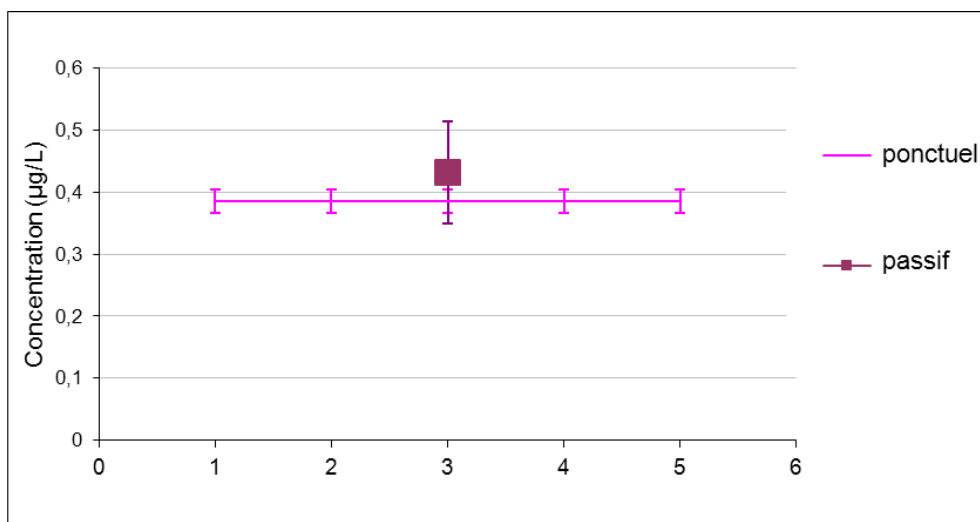


Figure 6 : Suivi de la deséthylatrazine (DEA) sur un site AEP.

Un autre cas d'étude (figure 7) montre un tout autre résultat. On note une divergence notable entre les deux approches et surtout d'importante variation des concentrations calculées par les POCIS selon les campagnes d'exposition alors que les mesures ponctuelles ne fluctuent que très peu. L'utilisation des Rs laboratoire n'est donc pas adéquat dans ce cas.

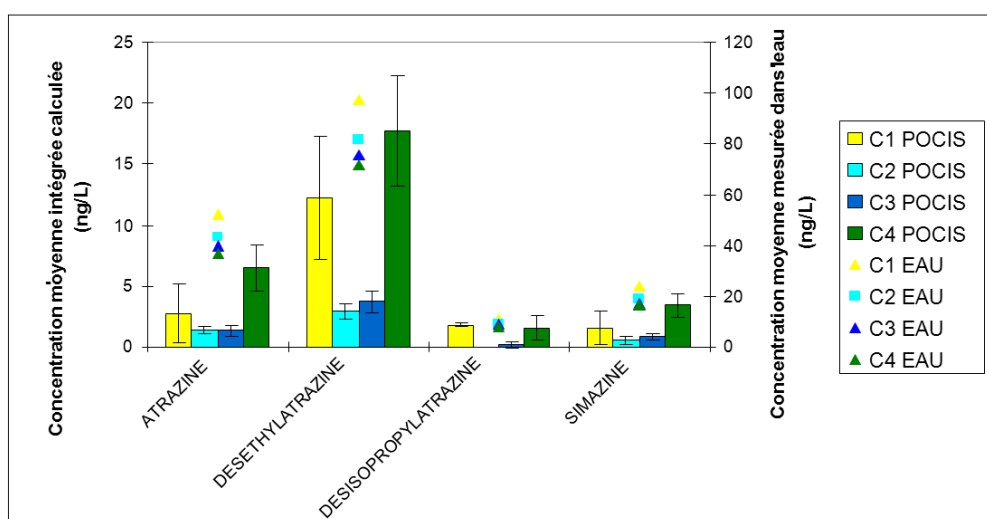


Figure 7 : Comparaison échantillonneur passif et analyse classique sur un site d'eau souterraine, 4 campagnes de mesures (C1 à C4), (Berho et al, 2010).

L'hypothèse émise pour ces variations porte sur l'impact fort de la circulation de l'eau sur la capacité d'échantillonnage de l'outil. Sur des sites à forte circulation, le fonctionnement des échantillonneurs passifs est efficace, tandis que lorsque la circulation est trop faible, l'eau étant moins renouvelée dans le piézomètre, l'accumulation par l'échantillonneur appauvrit le milieu, ce qui affecte la mesure intégrée.

Cette hypothèse fait l'objet d'un projet ANR ECOTECH 2011, ORIGAMI qui permettra entre autre de mieux définir les conditions d'applicabilité des échantillonneurs passifs en eau souterraine pour une approche quantitative avec l'obtention de taux d'échantillonnage « eau souterraine ».

4 - Conclusion et Perspectives

L'utilisation des échantillonneurs passifs dans un objectif qualitatif de screening environnemental apporte des informations pertinentes en termes de molécules présentes, mêmes à de très faibles teneurs (ce qui présente un intérêt majeur pour un lien avec les études d'impact environnemental), en termes d'identification de sources (présence d'une source ponctuelle de contamination du milieu). L'utilisation quantitative de ces outils est encore en cours de validation pour les eaux de surface (avec un premier essai interlaboratoire dans le cadre du réseau AQUAREF) mais reste moins aboutie pour les eaux souterraines où l'hydrologie (vitesse de circulation) joue un rôle clef dans la capacité d'échantillonnage quantitatif de ces outils. Il s'avère donc nécessaire d'identifier le domaine d'applicabilité de ces outils en fonction des vitesses de circulation et de déterminer les taux d'échantillonnage « eau souterraine » à appliquer à ces conditions hydrologiques.

Mots-clés : échantillonnage passif, phytosanitaires, métrologie, analyse

Bibliographie

Gutierrez.A, Baran.N, Togola.A, Alberic.P, Joigneaux.E, Boismoreau.P (2010) Projet MASQUES : Méthodes Alternatives pour le Suivi de la Qualité des Eaux Souterraines : Application aux produits phytosanitaires et substances émergentes. Rapport final BRGM/RP-59275-FR 52p

Berho C, Togola A, Ghestem JP. (2010) Applicabilité des échantillonneurs passifs pour la surveillance d'une eau souterraine : essai sur site. BRGM/RP-59430-FR, 107 p.

Togola A (2010) Use of Passive samplers for understanding of occurrence of pharmaceutical and pesticides in aquatic systems., in SETAC - Society of Environmental Toxicology and Chemistry - Séville - Espagne - 23-27/05/2010