



Développement et application de l'échantillonneur passif POCIS pour le suivi des pesticides et l'estimation du potentiel toxique dans les cours d'eau

Nicolas Mazzella¹, Vincent Fauvelle¹, Sophie Lissalde², Soizic Morin¹,
Christelle Margoum³, Stéphane Pesce³, Vincent Roubex¹, François Delmas¹

¹ Cemagref, UR REBX, 50 avenue de Verdun, F-33612 Cestas, France

² GRESE, 87060 Limoges Cedex, France

³ Cemagref, UR MALY, F-69336 Lyon, France

- Généralités : évaluation du risque toxique

In situ

Identification des rejets

Comportement dans l'environnement

Concentration dans l'environnement (PEC)

Microcosmes, modélisation

Identification des dangers

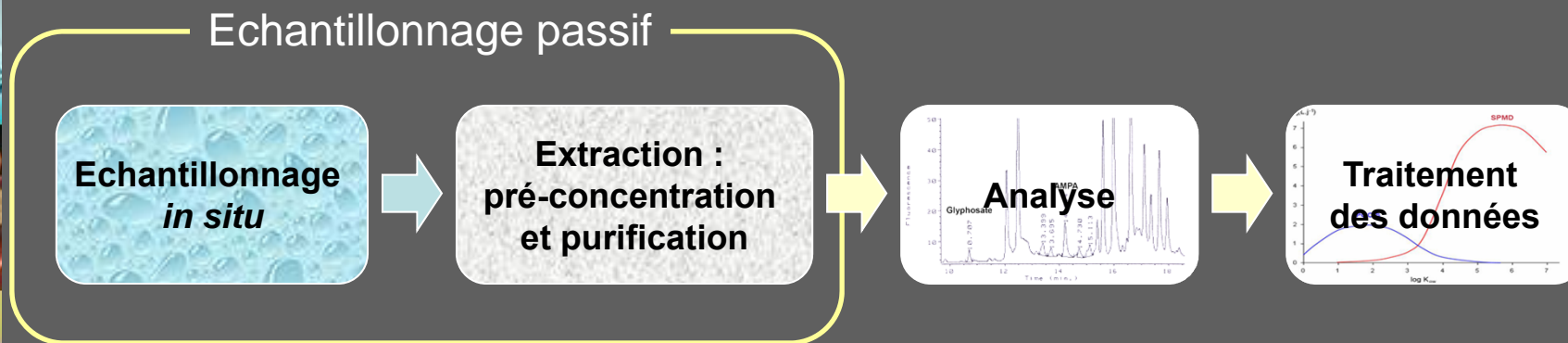
Relation dose - effets

Concentrations sans effet (PNEC)

Estimation du risque

- Effets des mélanges/cocktails *in situ* ?
- Faibles doses et exposition chronique ?
- Appréhender la dynamique des contaminants (partition/spéciation, réactivité, pics, tendances, etc.) ?

- Généralités : échantillonnage et analyse des contaminants



*Quelle matrice ?
Choix des matériaux
Stabilité des échantillons*

*Variabilité temporelle
Spéciation/partition*

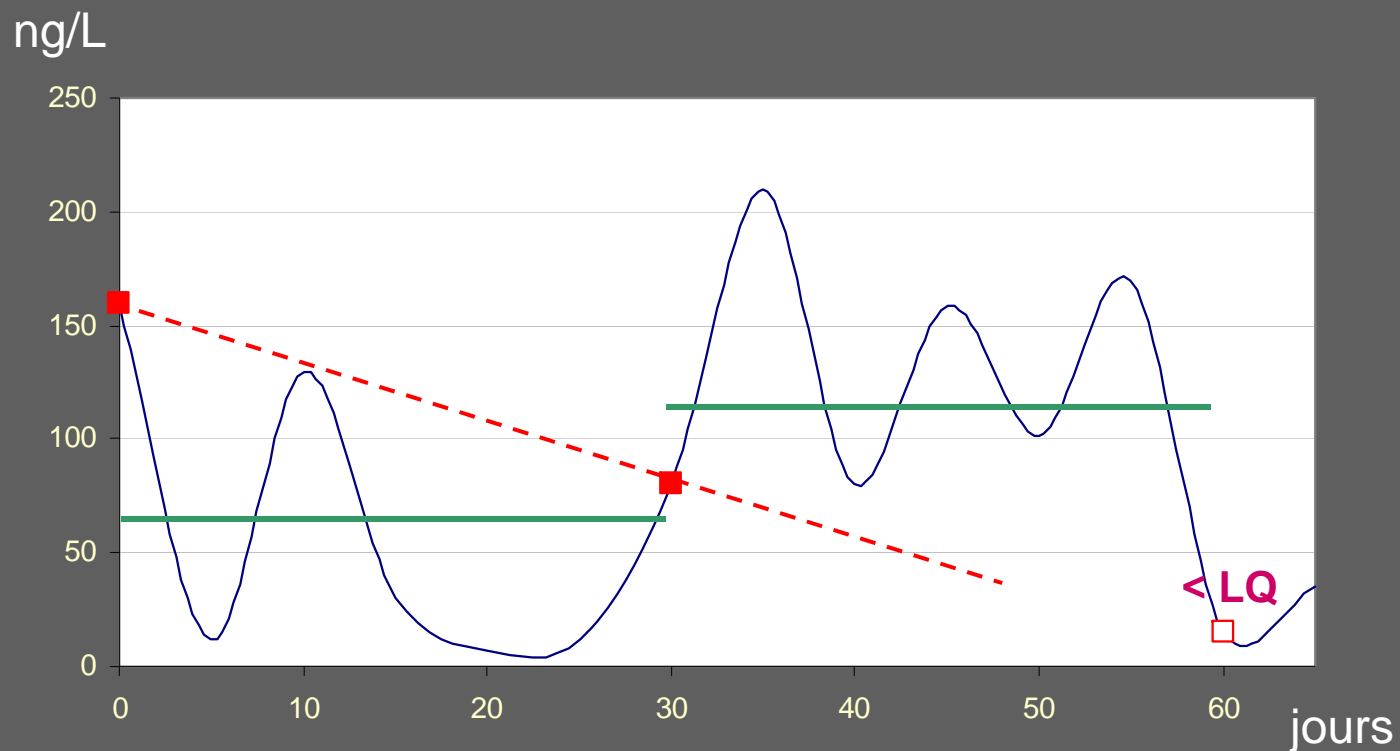
*Etape souvent négligée
Incertitudes ??*

Choix des techniques :
- performances (LQ, sélectivité)
- temps d'analyse
- coûts

Effets matriciels

*Optimisation et maîtrise de ces étapes
Incertitudes et limites connues*

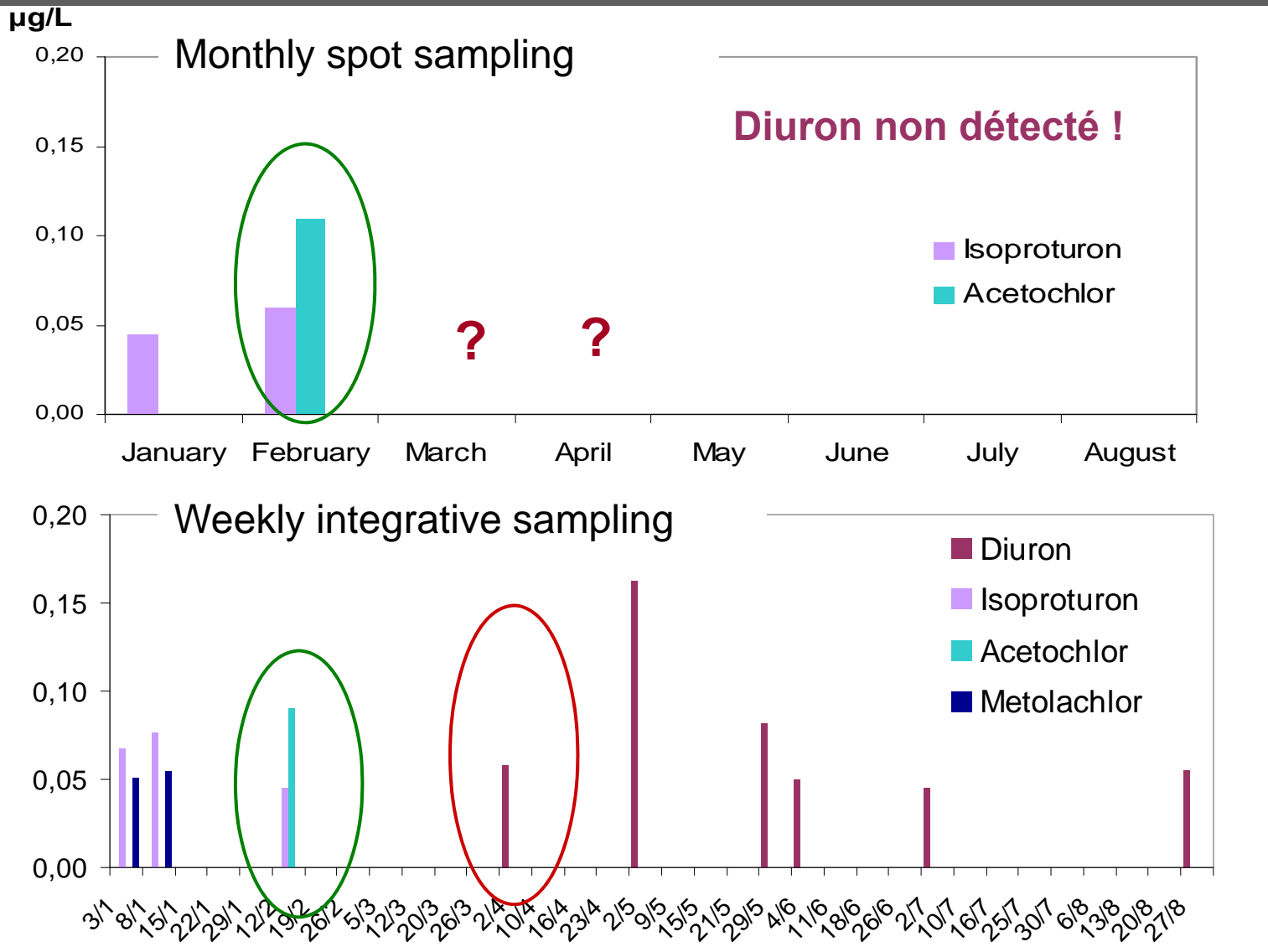
- Généralités : échantillonnage des contaminants



- Ponctuels : peu représentatif des tendances et/ou expositions chroniques
→ Augmenter la fréquence = augmenter durée et coûts !
- Intégrés : meilleure représentativité temporelle (spatiale) avec l'échantillonnage passif
- Facile à mettre en œuvre et surcoût dérisoire par rapport à un prélèvement ponctuel



- Généralités : échantillonnage des contaminants

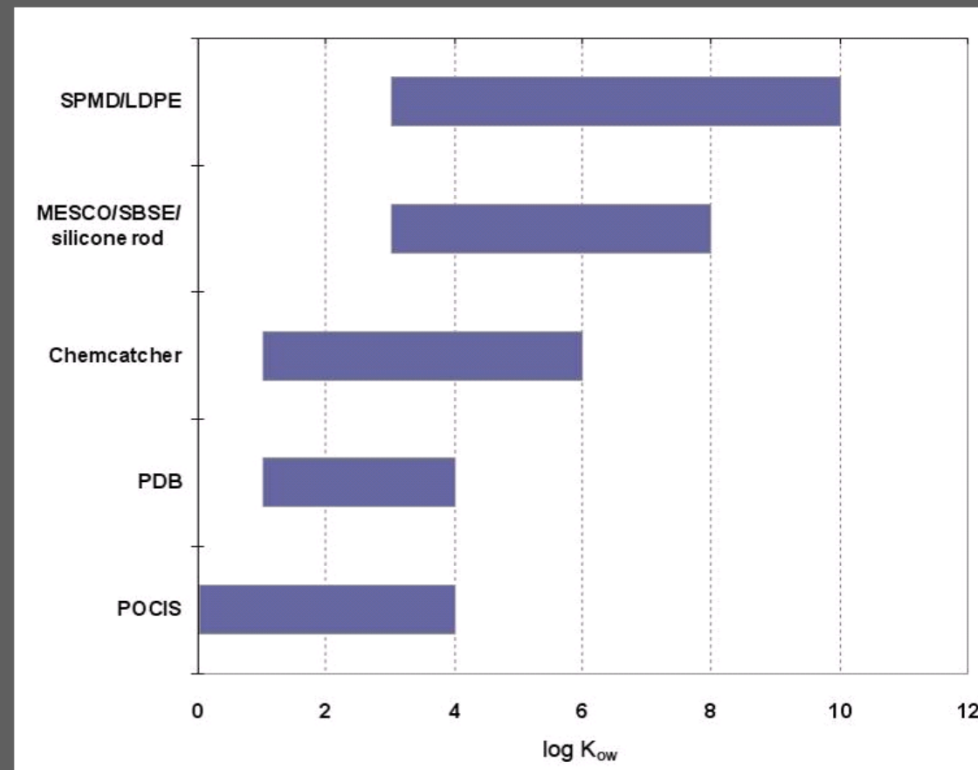




- Généralités : domaines d'application des échantillonneurs passifs

- ✓ Permet d'échantillonner en continu

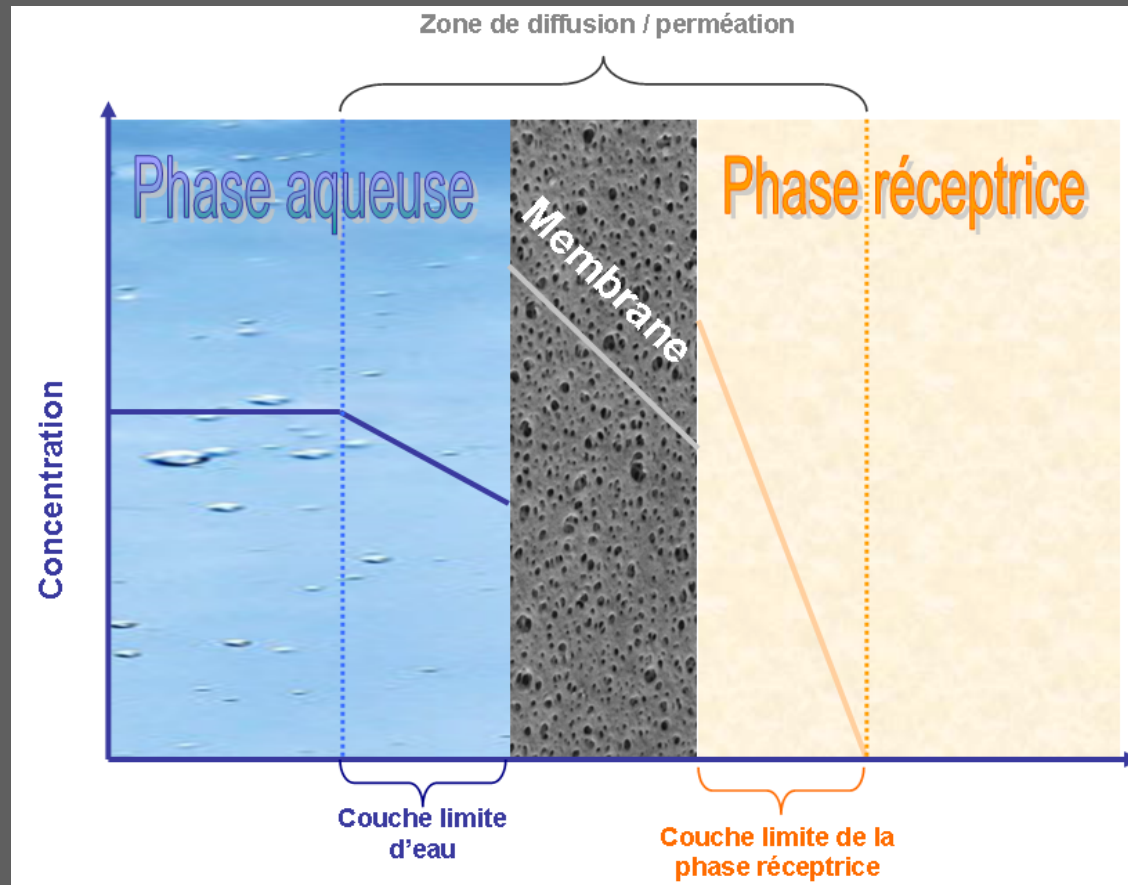
- Meilleure représentativité temporelle de la contamination
- Pré-concentration des polluants in situ (abaissement des LQ)



- ✓ Cependant...

- Echantillonnage des composés organiques ionisables inexistent, ex. : sulfonilurées (herbicides) et bêta-bloquants (pharmaceutiques)

- Généralités : mécanismes de diffusion

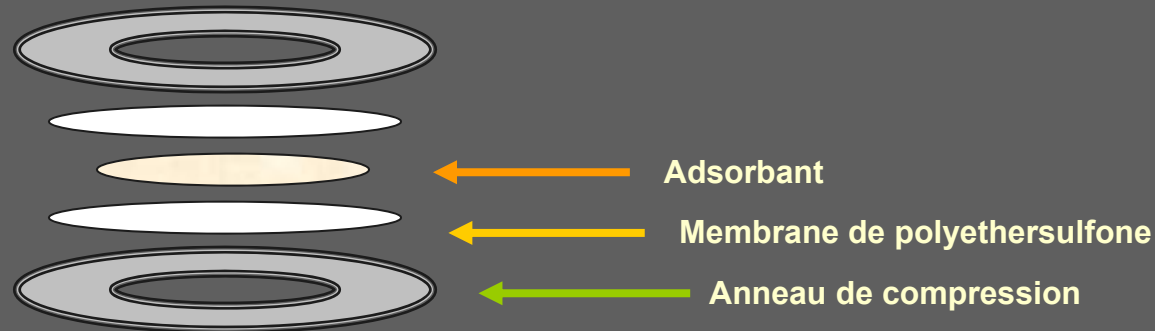


✓ Cependant...

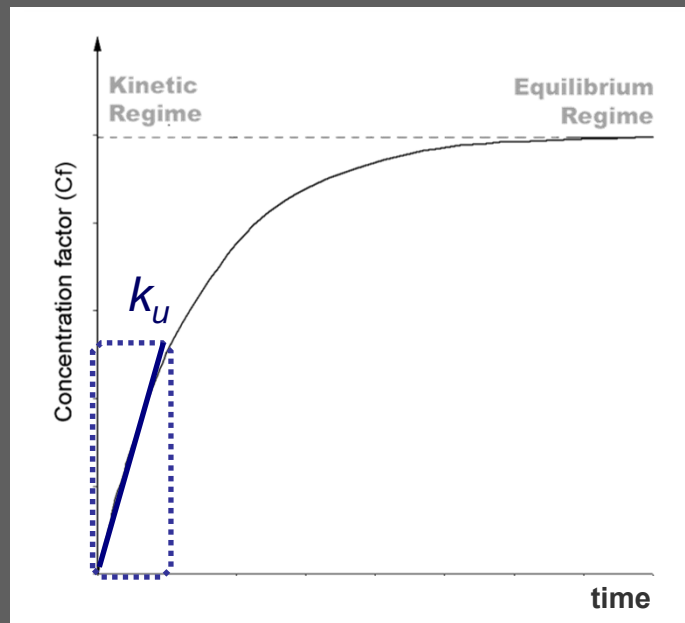
- *Etalonnage des dispositifs (constantes de diffusion ou cinétiques d'échange)*
- *Influence de la couche limite (agitation) et/ou de la membrane (biofouling)*

- POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)

Echantillonneur destiné aux composés organiques polaires



Conditions particulières : 1^{ère} loi de Fick



$$C_{\text{eau}} = \frac{C_{\text{POCIS}}}{k_u \cdot t}$$

k_u : constante d'accumulation des molécules dans la phase adsorbante du POCIS

- POCIS : mise en œuvre in situ

Suggestion d'un composé de référence et de performance

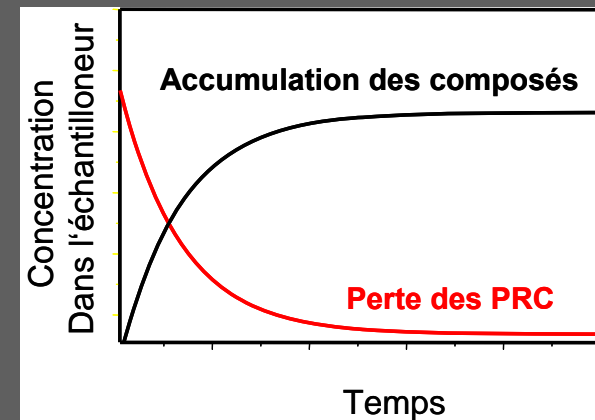
- Observations

k_u dépend de la vitesse du courant (température, du biofouling...)

Surestimations ou sous-estimations des concentrations en conditions réelles

- Suggestion

Utilisation d'un PRC (Huckins et al., 2002)



Ajout initial
PRC



EXPOSITION



Quantité
résiduelle PRC



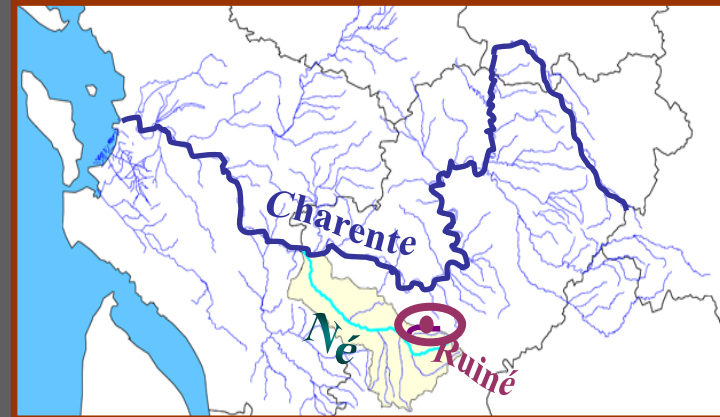
Approximation

k_u in situ

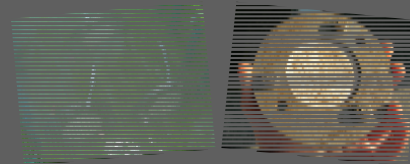
- POCIS : mise en œuvre in situ

Présentation du site d'étude: Ruiné

Des triplicats de POCIS sont exposés sur des durées de 14 jours

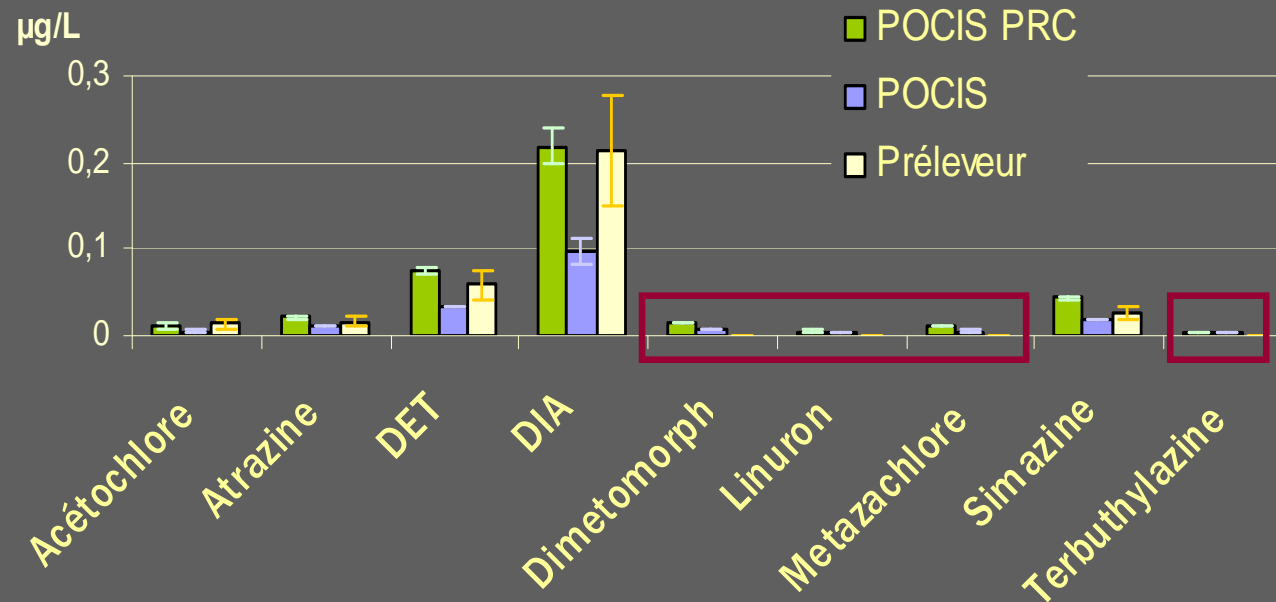


- 5,5 km² avec 4,7 km² de cultures
- Débit moyen = 20 L.s⁻¹



Le site est équipé d'un préleveur automatique qui effectue un échantillonnage moyenné hebdomadaire

- POCIS : mise en œuvre in situ

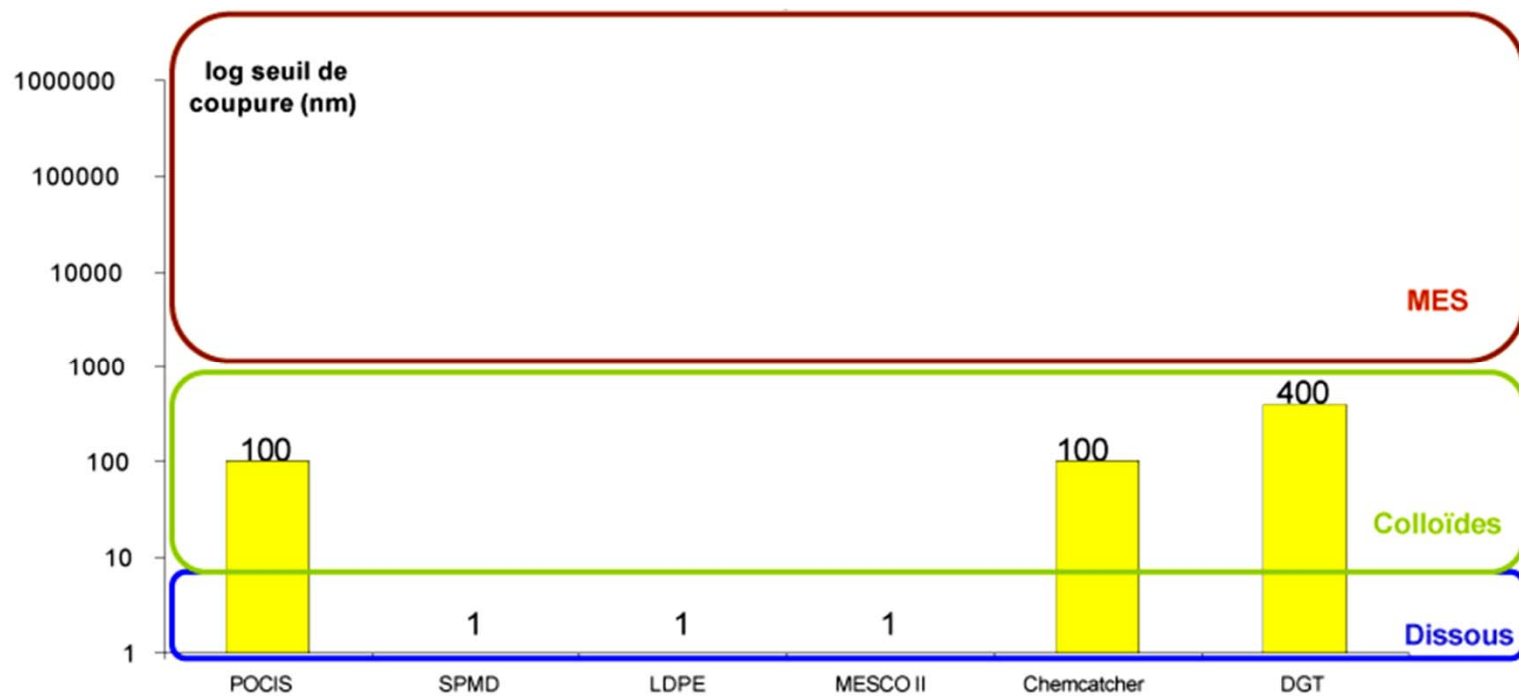


Ruiné - Charente

1^{er} - 15 juin 2009

- Meilleure estimation grâce au PRC
- Approche vérifiée également sur d'autres BV (Charente, Morcille-Ardières)
- Analyse de traces organiques non détectées par l'échantillonnage automatique

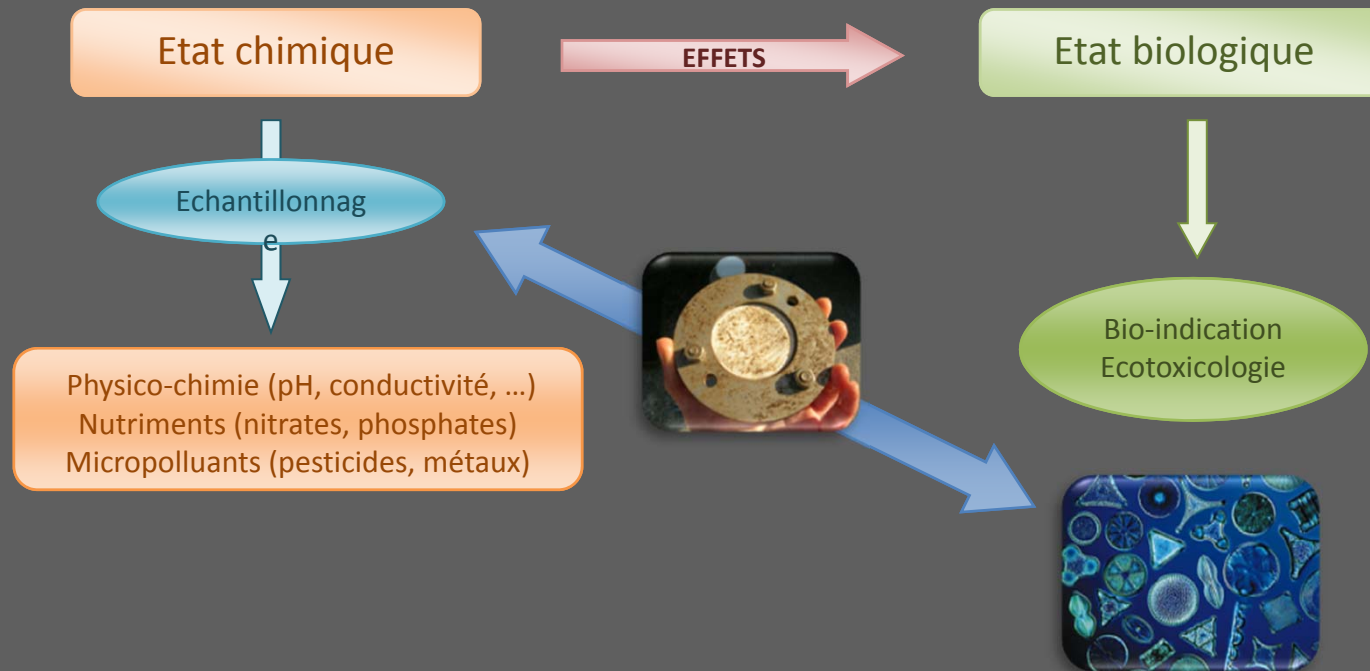
- Echantillonnage passif et partition des contaminants



✓ Cependant...

- *représentativité fraction échantillonnée, biodisponibilité ?*
- *mélanges de contaminants et sélectivité (i.e. polarité pour les organiques)*

- Echantillonnage passif : couplages avec les bioessais



Peuvent-ils permettre d'étudier les effets de cocktails de contaminants ?

Approches non *a priori* (extrait = boîte noire)

⇒ **Potentiel toxique des milieux aquatiques ?**

- Echantillonnage passif : couplages avec les bioessais

Couplage avec test algal (*Pseudokichneriella bubcapitata*)

WATER RESEARCH 43 (2009) 903–914



ELSEVIER

Available at www.sciencedirect.com



journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres



Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three ChemcatcherTM configurations

Etiënne L.M. Vermeirssen*, Nadine Bramaz, Juliane Hollender, Heinz Singer, Beate I. Escher

Eawag, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Überlandstrasse 133, 8600 Dübendorf, Switzerland

- Echantillonnage passif : couplages avec les bioessais

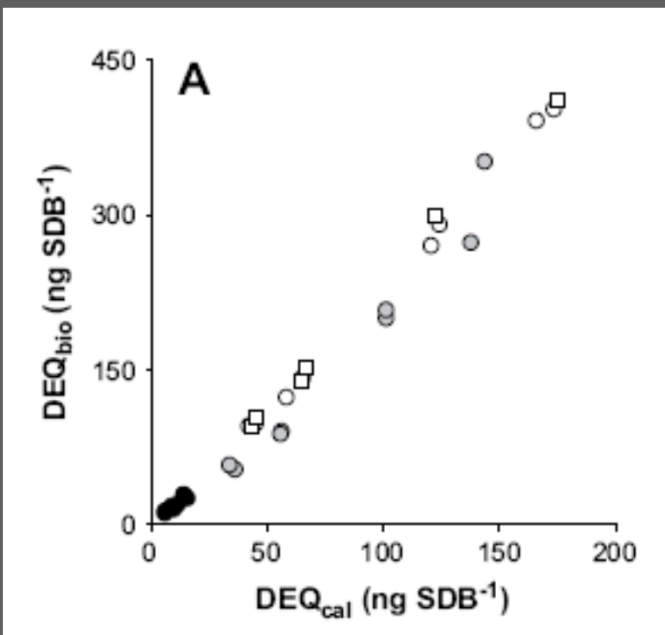
Available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect
journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

ELSEVIER WATER RESEARCH

Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations

Etiënne L.M. Vermeirssen*, Nadine Bramaz, Juliane Hollender, Heinz Singer, Beate I. Escher



Couplage avec test algal

Unités toxiques (équivalent diuron) déterminé pour un mix de 6 triazines et phénylurées :

$$RP_i = \frac{EC_{50i}}{EC_{50 \text{ diuron}}}$$

$$DEQ_{cal} = \sum_{i=1}^n RP_i m_i$$

DEQ_{bio} > DEQ_{cal} indique que l'extrait contient d'autres inhibiteurs du PSII et/ou prise en compte des interactions

- 👍 Approche plus exhaustive car non *a priori*
- 👎 Mais extrait employé en tant que boîte noire...

- Echantillonnage passif : couplages avec les bioessais

Tests de toxicité sur des biofilms naturels

Environmental Pollution 159 (2011) 735–741



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Pollution

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envpol



Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms

Stéphane Pesce^{a,*}, Soizic Morin^b, Sophie Lissalde^b, Bernard Montuelle^{a,c}, Nicolas Mazzella^b

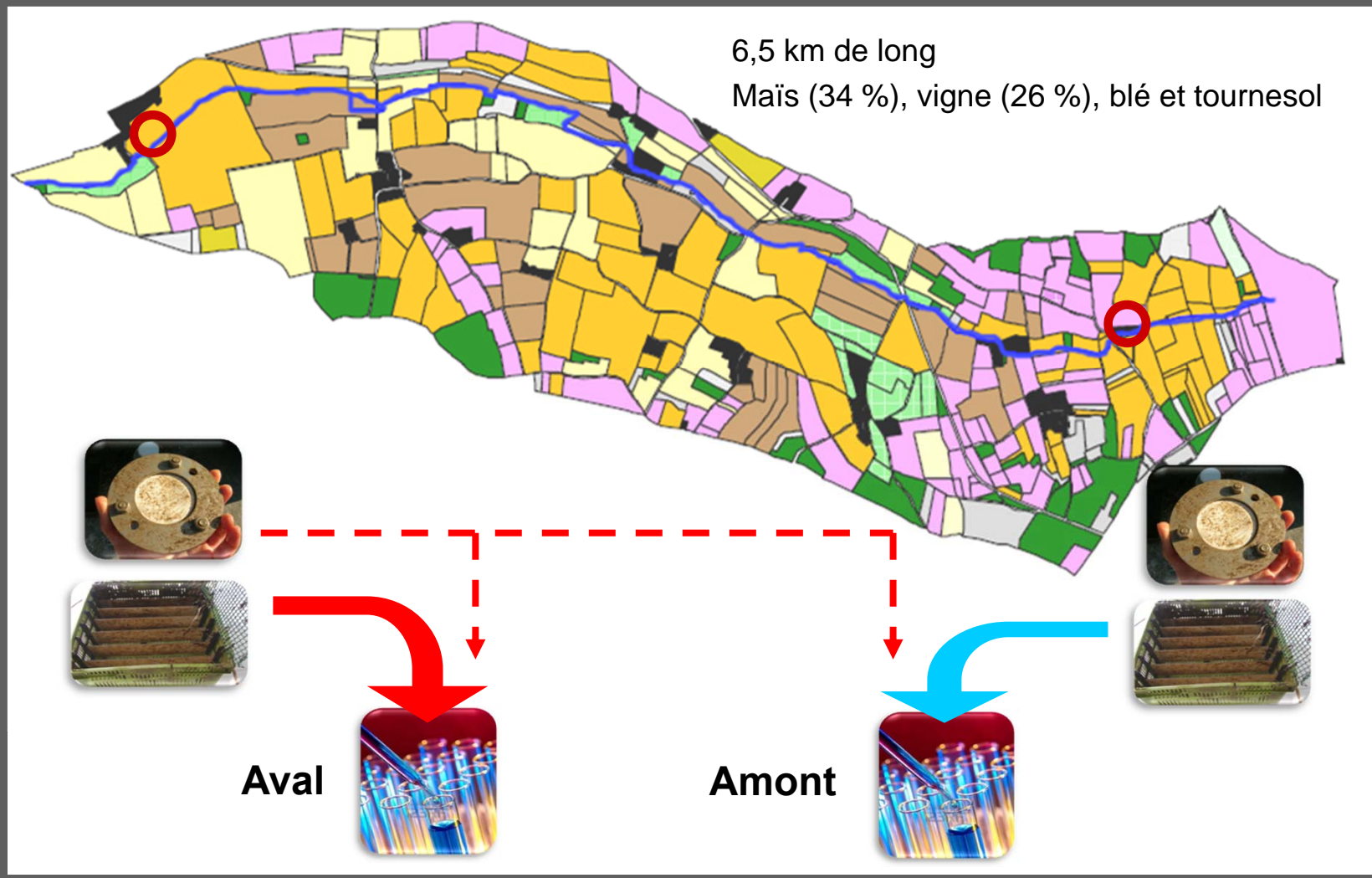
^a Cemagref, UR MALY, 3 bis quai Chauveau - CP 220, F-69336 Lyon, France

^b Cemagref, UR REBX, 50 av. de Verdun, F-33612 Cestas Cedex, France

^c INRA, UMR CARRTEL, 75 av. de Corzent - BP 511, F-74203 Thonon Cedex, France

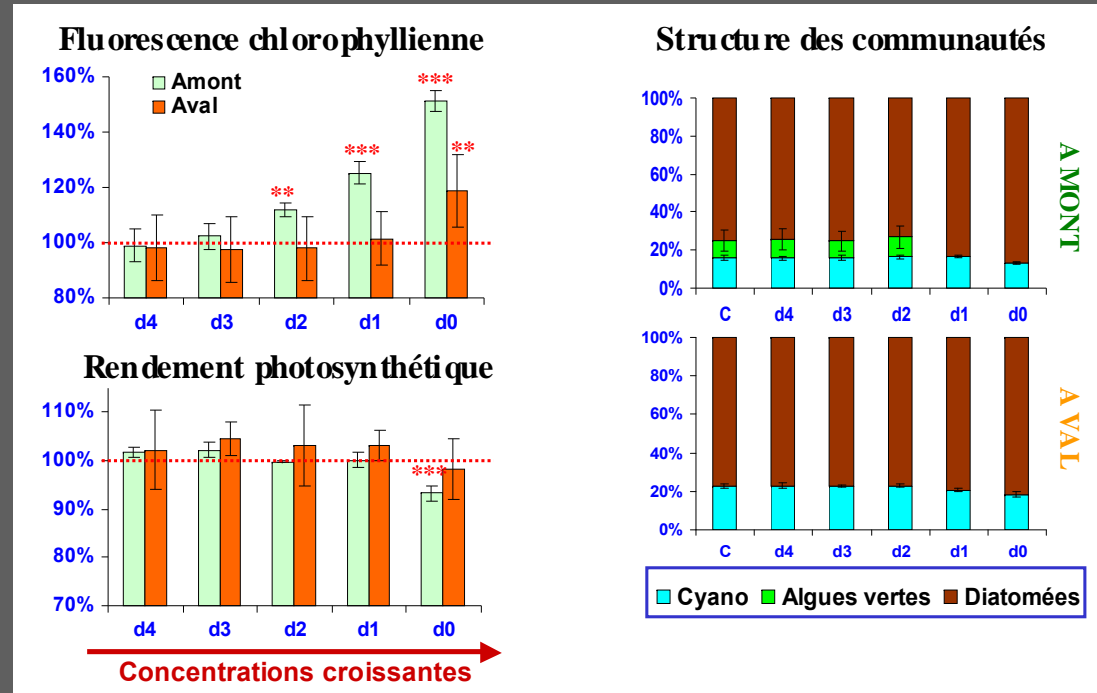
Pesticide mixtures extracted from POCIS can affect chl a fluorescence, photosynthetic efficiency and community structure of natural biofilms.

- *Echantillonnage passif : couplages avec les bioessais*



- Echantillonnage passif : couplages avec les bioessais

Couplage avec des biofilms naturels (PICT)



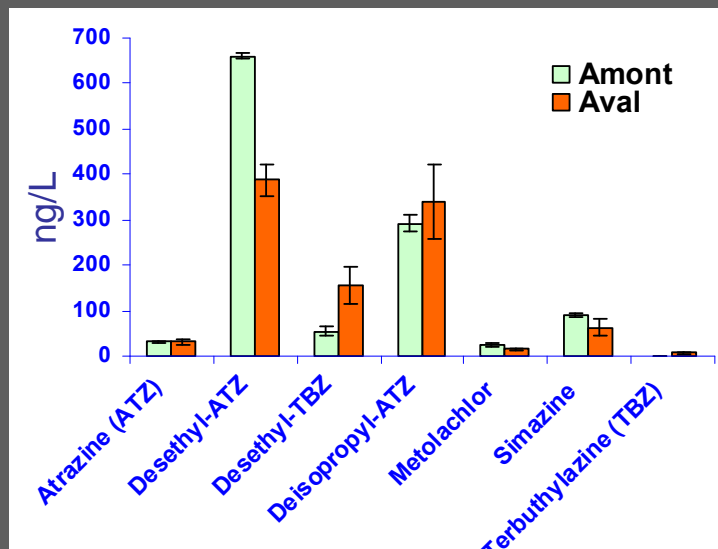
Effets sur les communautés « Amont » :

- stimulation de la fluorescence chlorophyllienne (d2 à d0)
- inhibition du rendement photosynthétique (d0)
- diminution du pourcentage d'algues vertes (d1, d0)

→ Communauté aval plus tolérantes ?

- Echantillonnage passif : couplages avec les bioessais

Couplage avec des biofilms naturels (PICT)



Or, pas de réel gradient amont-aval...

(co)tolérance induite *in situ* par des molécules non piégées par les POCIS...
Sélectivité = polarité x phase dissoute

Molécules échantillonnées par les POCIS...
mais non dosées ?

- ➔ Limites des analyses *a priori* des contaminants
- ➔ Meilleure caractérisation des extraits (TIE et élucidation structurale) et des fractions échantillonnées (partition des contaminants)



- Conclusions et perspectives :

Travaux encore nécessaires pour estimer les effets de mélanges/faibles doses

L'étape d'échantillonnage est souvent négligée, notamment poids des incertitudes, variabilité temporelle, stabilité,...

Les échantillonneurs passifs permettent de s'affranchir de ces limites, cependant :

- influence des conditions *in situ* (vitesse courant, biofouling) → **PRC**
- sélectivité par rapport à la polarité pour les composés organiques
- accès uniquement à la fraction dissoute stricte

☛ Nécessité de mieux documenter la pertinence de la fraction échantillonnée

Couplages extraits échantillonneurs passifs/bioessais :

- accès à des mélanges plus réalistes de contaminants isolés *in situ*
- tests écotox sans *a priori* mais utilisation des extraits comme « boîte noire »
- application prometteuse pour estimer le potentiel toxique (non prédictif)

☛ Identification des substances et comment relier avec le risque ?

- Généralités : échantillonneurs passifs



LDPE and silicone strips



Chemcatchers



SPMD



POCIS

Increasing polarity (organic pollutants)

- *Développés depuis une trentaine d'années*
- *En plein essor depuis une dizaine d'années*
- *Adaptés à divers types de molécules organiques et inorganiques*

✓ Permet d'échantillonner en continu

- *Meilleure représentativité temporelle de la contamination*
- *Pré-concentration des polluants in situ (abaissement des LQ)*