



L'échantillonnage passif/intégratif : un moyen d'améliorer la représentativité de l'échantillonnage et du résultat analytique

Hélène Budzinski

Université de Bordeaux : H. Budzinski, L. Mouret, N. Tapie, K. Le Menach

Irstea : M.J. Capdeville, F. Serveto, J. Panay, C. Miège

Cirsee Suez Environnement : N. Noyon, A. Bruchet



Techniques d'échantillonnage

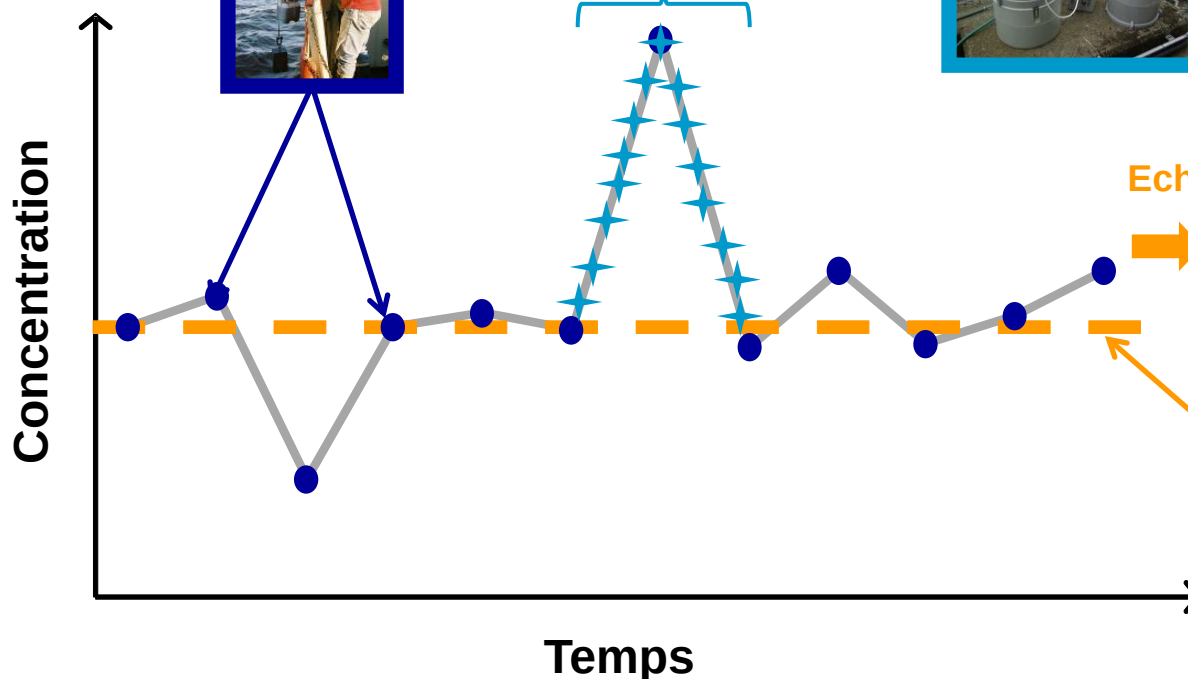
Echantillonnage ponctuel

➡ Image instantanée de la contamination



Echantillonnage automatique

➡ Acquisition haute fréquence
Prélèvement moyenné 24h, 48h



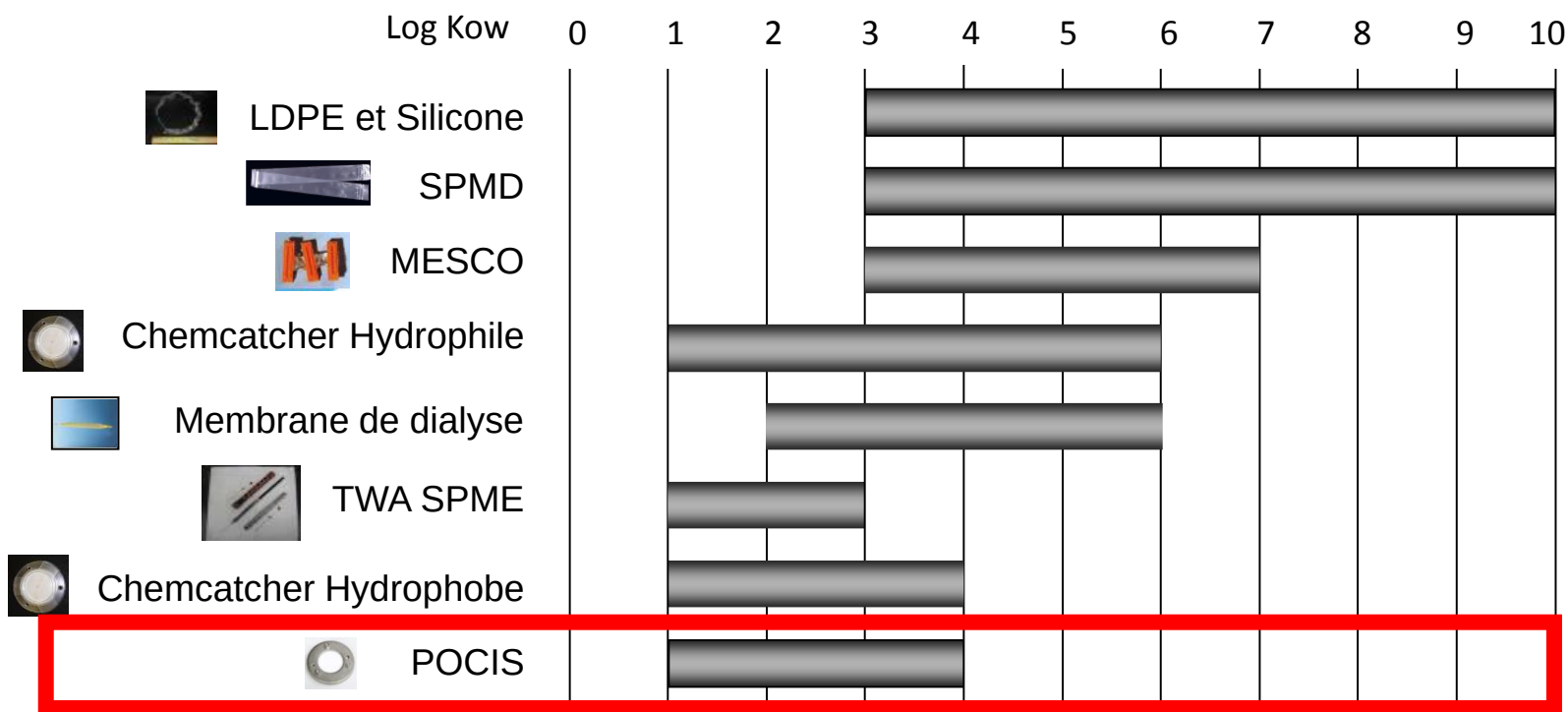
Echantillonnage passif

➡ Accès à la concentration moyennée dans le temps



Les Echantillonneurs Passifs

- Chaque échantillonneur passif est « spécifique » d'une gamme de composés



POCIS : Polar Organic Chemical Integrative Sampler

Vrana B. (2005) Trends in Analytical Chemistry, 24, 845–868.

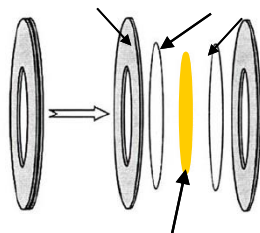
POCIS

Polar Organic Chemical Integrative Sampler

Support métallique



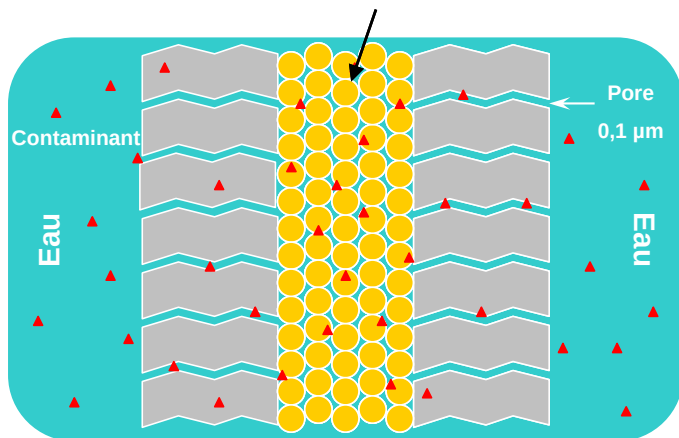
Membranes PES



- Phase adsorbante de type HLB emprisonnée entre deux membranes de Poly-Ether Sulfone (PES), maintenues par deux disques en métal

Phase adsorbante

(Oasis HLB: divinylbenzène-N-vinylpyrrolidone)

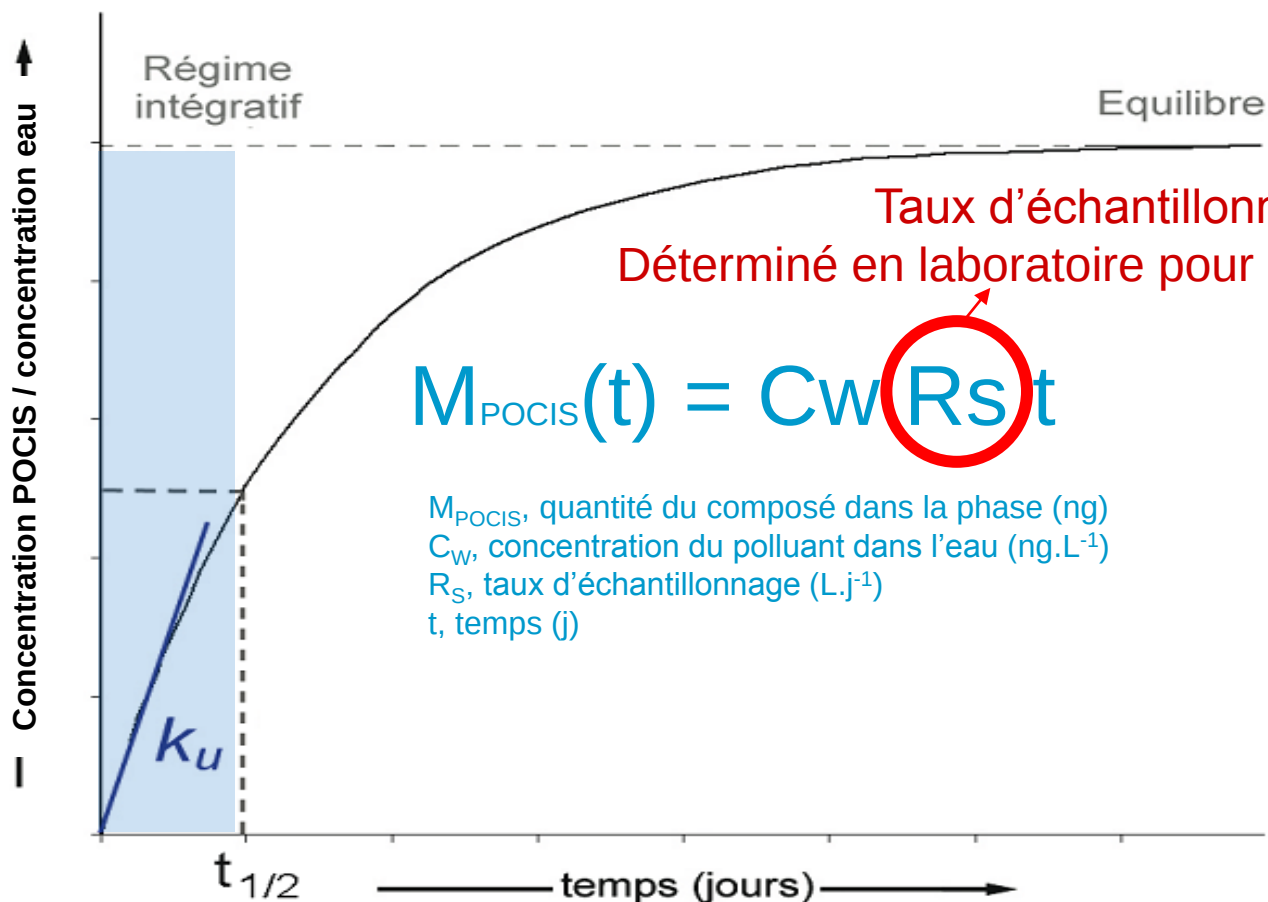


- Diffusion sélective des contaminants « dissous libres »
→ Echantillonnage de la « fraction dissoute »
- Accumulation des molécules hydrophiles ($1 \leq \log K_{ow} \leq 4$)
- Temps d'échantillonnage « long » : 2 à 5 semaines

POCIS

Polar Organic Chemical Integrative Sampler

La théorie du principe d'accumulation



POCIS

Polar Organic Chemical Integrative Sampler

- Le taux d'échantillonnage (R_s) est affecté par:

- Biofouling
- Turbulences, courants,
- Salinité,
- Température, ...

- Exemple du diuron:

- Pour une concentration de diuron dans le POCIS de 120 ng.g^{-1}

Rs estimé en eau calme : $0,2 \text{ L.j}^{-1}$  10 ng.L^{-1}

Rs estimé en eau turbulente : $0,5 \text{ L.j}^{-1}$  4 ng.L^{-1}

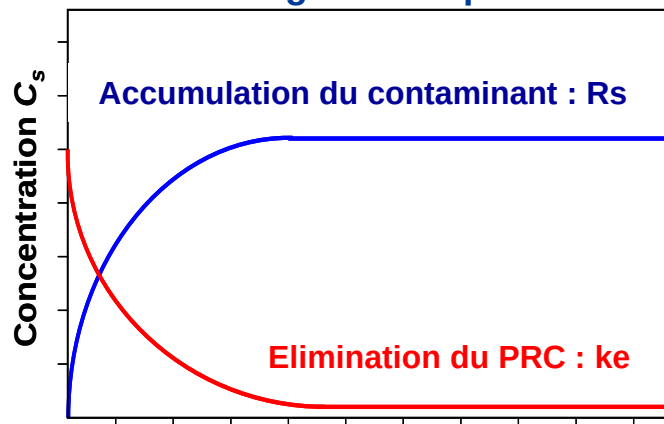
➡ Approche PRC (Performance Référence Compound)

POCIS

Polar Organic Chemical Integrative Sampler

Principe de l'approche PRC (Performance Reference Compound)

Echanges isotropes



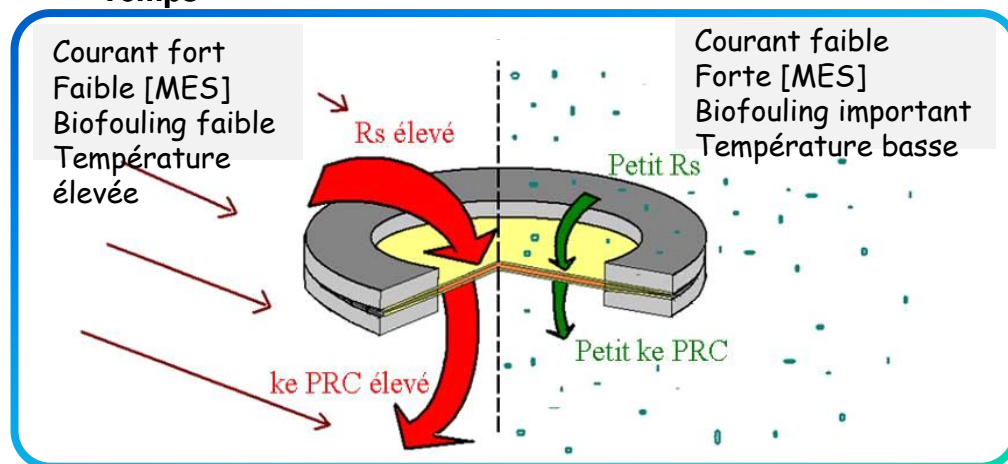
Détermination des couples $k_{e \text{ lab}} / R_{s \text{ lab}}$

Calcul des $k_{e \text{ in situ}}$

Estimation des $R_{s \text{ in situ}}$

$$R_{s \text{ corrected}} = R_{s \text{ lab}} \times \frac{k_{e \text{ PRC in situ}}}{k_{e \text{ PRC lab}}}$$

$$C_w = \frac{M_{\text{POCIS}}}{R_{s \text{ corrected}} \times t}$$

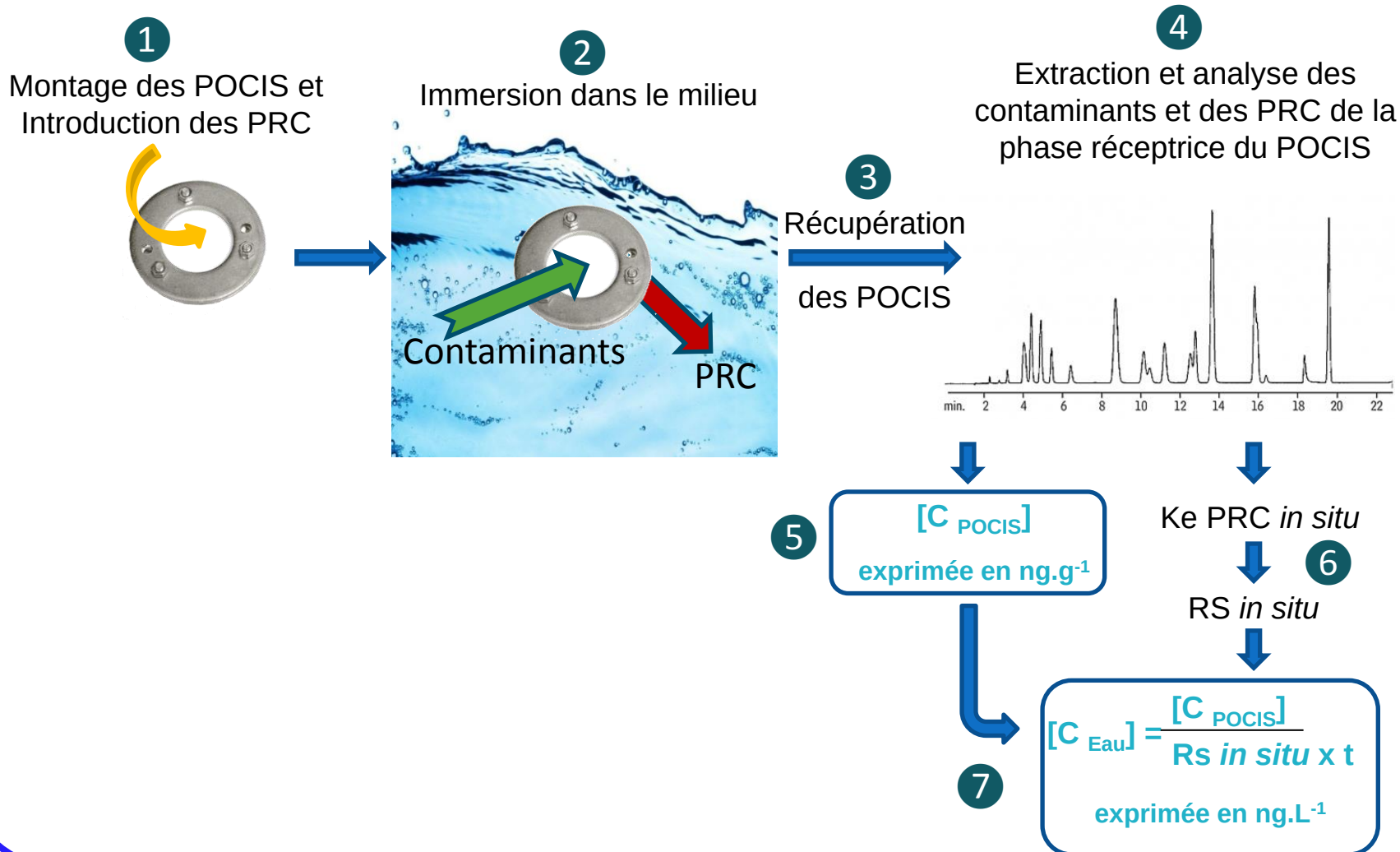


Mazzella N., Lissalde S., Moreira S., Delmas F., Mazellier p., Huckins J. (2010) Environmental Science and Technology, 23, 1713-1719

POCIS

Polar Organic Chemical Integrative Sampler

Principe de quantification



Synthèse

Echantillonnage intégratif



- **Accumulation** : abaissement des limites de quantification.
- **Intégratif** : lissage les variations naturelles.
- **Sélectif** : diminution des effets de matrice.
- **Quantification** de la concentration moyenne du milieu.

Echantillonnage moyenné 2h



- **Faible représentativité temporelle** : une seule mesure instantanée du niveau de pollution.
- Prélèvement de **volumes importants** pour détecter de faibles niveaux de concentrations.

Les campagnes POCIS

Echantillonnage intégratif

Campagnes POCIS	
Durée	14 jours
Type de prélèvements	POCIS
Nombre de prélèvements	3 Amonts + 1 blc terrain 3 Avals + 1 blc terrain



Echantillonnage moyenné 2h

Campagnes ponctuelles longues	
Durée	14 jours
Type de prélèvements	Prélèvements à j0, j7, j14
Nombre de prélèvements	1 Amont 1 Aval



Résultats obtenus

- Sélection des 118 molécules
- Taux de quantification
- Comparaison empreinte Moyenné/POCIS
- Variabilité
- Approche quantitative



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



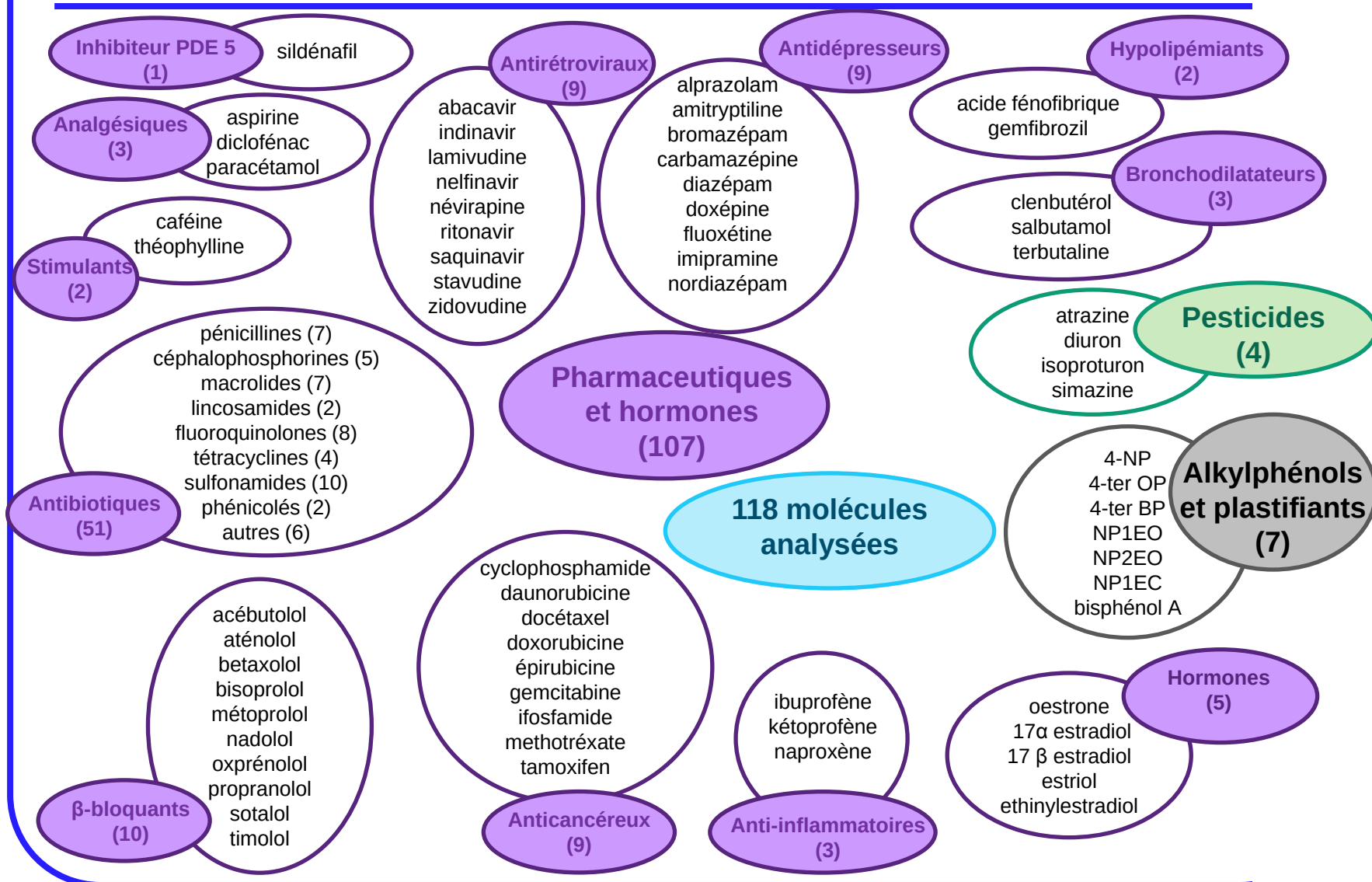
Molécules Analysées dans les POCIS



Comprendre le monde,
construire l'avenir®

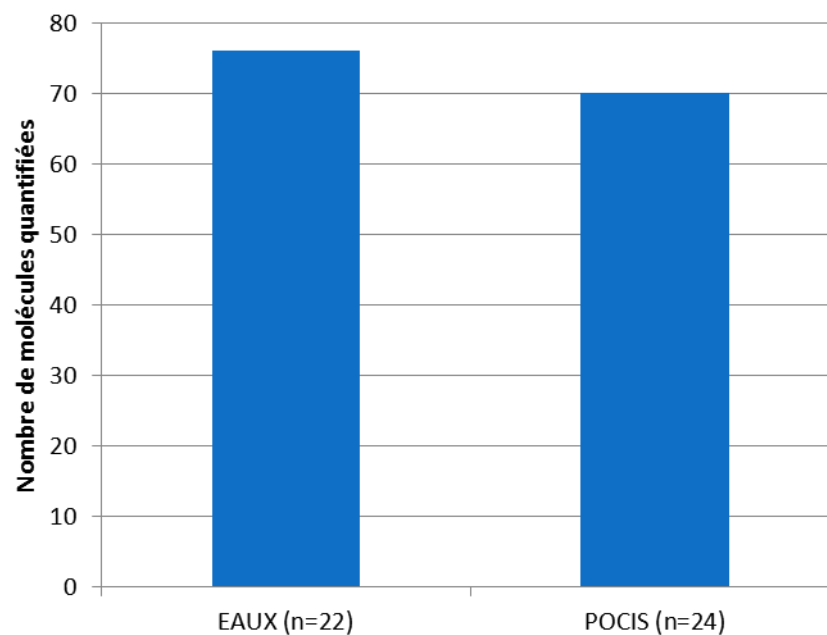


maîtriser le risque
pour un développement durable



Sélection des molécules

Molécules quantifiées au moins une fois



118 molécules étudiées

Sélection des molécules

- Sur 118 molécules 35 ne sont pas quantifiées :

17a-oestradiol

17b-oestradiol

Acide oxolinique

Amoxicilline

Bacitracine

Bétaxolol

Chloramphénicol

Céfotaxime

Cefpodoxime

Ceftiofur

Chlortétracycline

Cloxacilline

Daunorubicine

Dicloxacilline

Docétaxel

Doxorubicine

Epirubicine

Estriol

Gemcitabine

Ifosfamide

Imipramine

Indinavir

Lamivudine

Methotrédexate

Marbofloxacin

Nelfinavir

Oxacilline

Pénicilline G

Pénicilline V

Saquinavir

Stavudine

Sulfathiazole

Tamoxifen

Tiamphénicol

Virginiamycine

⇒ 35 molécules retirées de l'étude

⇒ 83 molécules restantes

Sélection des molécules

- Concentration moyenne entrée et sortie des 83 molécules conservées dans l'eau (ng/l) et dans les POCIS (ng/g)
- Concentration des molécules non quantifiées remplacée par LQ/2



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



19 Molécules

Ethinylestradiol, Sulfamérazine, Sulfadiazine, Monensine, Sulfaméthizole, Oestrone, Sulfadiméthoxine, Diazépam, Sildénafil, Clenbutérol, Doxépine, Salinomycine, Abacavir, Ritonavir, Lincomycine, Enrofloxacin, Névirapine, Terbutaline, Oxytétracycline

18 Molécules

Alprazolam, Bromazépam, Cyclophosphamide, Sulfanilamide, Fluméquine, Doxycycline, Tylosine, Clindamycine, Fluoxétine, 4-t-OP, Josamycine, Nadolol, Simazine, Triméthoprim, Oxprénolol, Nordiazépam, Ampicilline, Gemfibrozil

29 Molécules

Paracétamol, 4-t-BP, Sulfaméthazine, Tétracycline, Amitriptyline, Isoproturon, Métronidazole, Céfuroxime, Zidovudine, Rifampicine, Céfalexine, Ibuprofène, Atrazine, 4-NP1EO, 4-NP2EO, Acide pipémidique, Diuron, Acébutolol, Métoprolol, Roxithromycine, Aspirine, Bisoprolol, Kétoprofène, Clarithromycine, Erythromycine, Ofloxacin, Ciprofloxacin, Sulfaméthoxazole, Acide fénofibrique

17 Molécules

4-NP, Spiramycine, Sulfapyridine, Aténolol, Propranolol, Diclofénac, Carbamazépine, Norfloxacin, Caféine, 4-NP1EC, Théophylline, Timolol, Naproxène, BPA, Azithromycine, Salbutamol, Sotalol

EAUX (ng/l)

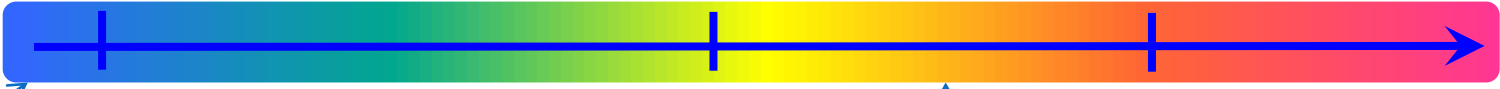


3

10

100

POCIS (ng/g)



10

50

500

13 Molécules

Lincomycine, Sulfadiméthoxine, Sulfamérazine, Sulfadiazine, Sulfaméthazine, Ethinylestradiol, Clenbutérol, Paracétamol, Oestrone, Ritonavir, Sulfaméthizole, Enrofloxacin, 4-NP2EO,

28 Molécules

Tylosine, Abacavir, Doxycycline, Monensine, Rifampicine, Diazépam, Névirapine, Doxépine, Terbutaline, Tétracycline, Aspirine, Sildénafil, Salinomycine, 4-NP1EO, Métronidazole, Cyclophosphamide, Oxytétracycline, Bromazépam, Fluméquine, Nadolol, Céfuroxime, Alprazolam, Clindamycine, Zidovudine, Gemfibrozil, 4-t-OP, Oxprénolol, Fluoxétine

31 Molécules

Josamycine, Nordiazépam, Isoproturon, Acide pipémidique, Sulfanilamide, Diuron, Ibuprofène, Amitriptyline, Atrazine, Simazine, 4-NP, Triméthoprim, Théophylline, 4-t-BP, Céfalexine, Caféine, Métoprolol, Aténolol, Kétoprofène, Salbutamol, Acébutolol, Ofloxacin, Roxithromycine, Timolol, Clarithromycine, Bisoprolol, Sulfaméthoxazole, Erythromycine, BPA, Naproxène, Spiramycine

11 Molécules

Ampicilline, Acide fénofibrique, Ciprofloxacin, 4-NP1EC, Propranolol, Sulfapyridine, Norfloxacin, Diclofénac, Sotalol, Azithromycine, Carbamazépine

19 Molécules <3ng/l

- 14 molécules ayant un taux de quantification <20% retirées de l'étude
- Restent 5 molécules :
 - Oestrone
 - Sulfaméthizole
 - Diazépam
 - Lincomycine
 - Terbutaline

18 Molécules

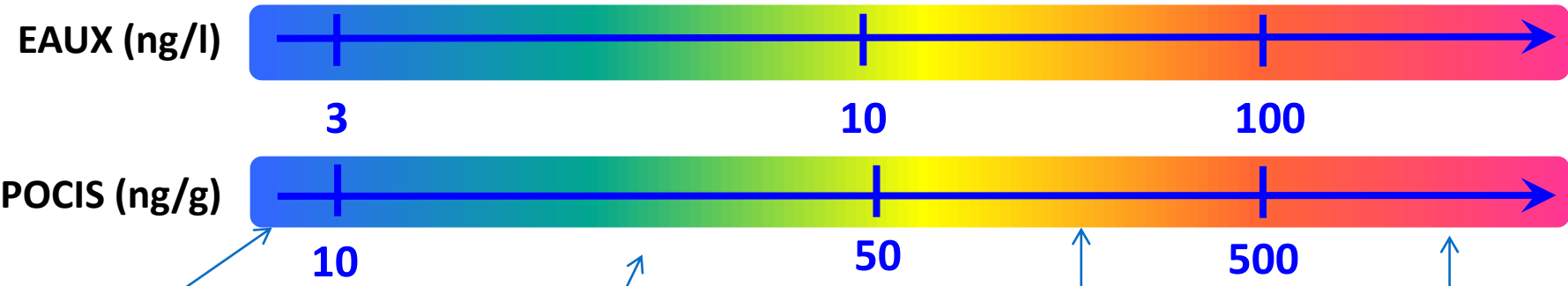
Alprazolam, Bromazépam, Cyclophosphamide, Sulfanilamide, Fluméquine, Doxycycline, Tylosine, Clindamycine, Fluoxétine, 4-t-OP, Josamycine, Nadolol, Simazine, Triméthoprim, Oxprénolol, Nordiazépam, Ampicilline, Gemfibrozil

29 Molécules

Paracétamol, 4-t-BP, Sulfaméthazine, Tétracycline, Amitriptyline, Isoproturon, Métronidazole, Céfuroxime, Zidovudine, Rifampicine, Céfalexine, Ibuprofène, Atrazine, 4-NP1EO, 4-NP2EO, Acide pipémidique, Diuron, Acébutolol, Métoprolol, Roxithromycine, Aspirine, Bisoprolol, Kétoprofène, Clarithromycine, Erythromycine, Ofloxacin, Ciprofloxacine, Sulfaméthoxazole, Acide fénofibrique

17 Molécules

4-NP, Spiramycine, Sulfapyridine, Aténolol, Propranolol, Diclofénac, Carbamazépine, Norfloxacine, Caféine, 4-NP1EC, Théophylline, Timolol, Naproxène, BPA, Azithromycine, Salbutamol, Sotalol



13 Molécules

Lincomycine, Sulfadiméthoxine, Sulfaméthazine, Sulfadiazine, Ethinylestradiol, Clenbutérol, Paracétamol, Oestrone, Ritonavir, Sulfaméthizole, Enrofloxacin, 4-NP2EO,

28 Molécules

Tylosine, Abacavir, Doxycycline, Monensine, Rifampicine, Diazépam, Névirapine, Doxépine, Terbutaline, Tétracycline, Aspirine, Sildénafil, Salinomycine, 4-NP1EO, Métronidazole, Cyclophosphamide, Oxytétracycline, Bromazépam, Fluméquine, Nadolol, Céfuroxime, Alprazolam, Clindamycine, Zidovudine, Gemfibrozil, 4-t-OP, Oxprénolol, Fluoxétine

31 Molécules

Josamycine, Nordiazépam, Isoproturon, Acide pipémidique, Sulfanilamide, Diuron, Ibuprofène, Amitriptyline, Atrazine, Simazine, 4-NP, Triméthoprim, Théophylline, 4-t-BP, Céfalexine, Caféine, Métoprolol, Aténolol, Kétoprofène, Salbutamol, Acébutolol, Ofloxacin, Roxithromycine, Timolol, Clarithromycine, Bisoprolol, Sulfaméthoxazole, Erythromycine, BPA, Naproxène, Spiramycine

11 Molécules

Ampicilline, Acide fénofibrique, Ciprofloxacine, 4-NP1EC, Propranolol, Sulfapyridine, Norfloxacine, Diclofénac, Sotalol, Azithromycine, Carbamazépine

⇒ 14 molécules retirées de l'étude
⇒ 69 molécules restantes

Sélection des molécules

- Accumulation curvilinéaire

Paracétamol

log kow : 0,9

Terbutaline

log kow : 0,4

Céfalexine

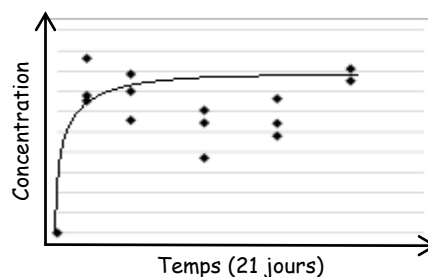
log kow : 0,7

Céfuroxime

log kow : -0,9

Ampicilline

log kow : 1,4

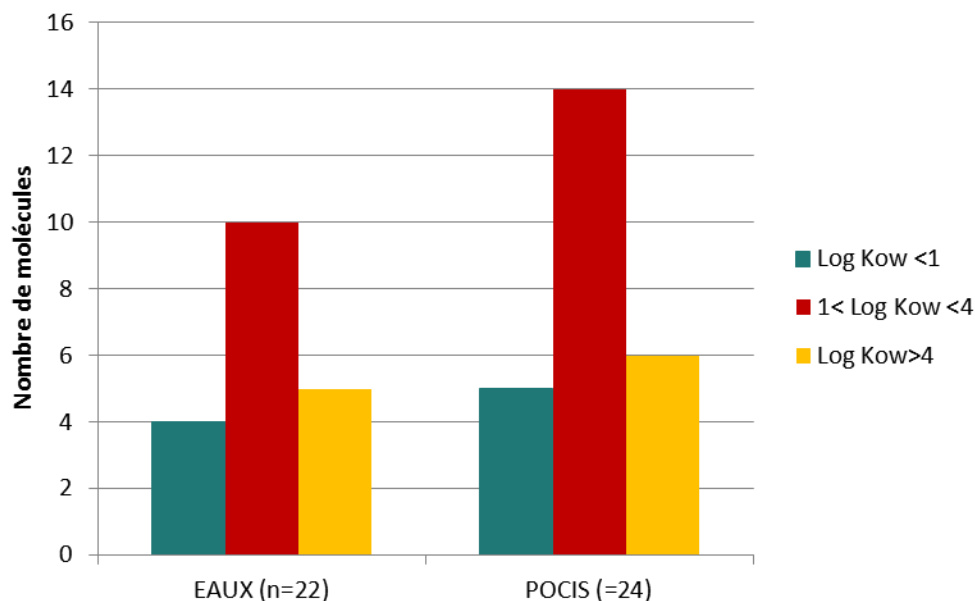


⇒ 5 molécules retirées de l'étude

⇒ Reste 64 molécules

Fonctionnement du POCIS : lien accumulation/log kow

Taux de quantification >70%



118 molécules étudiées :

- Log kow < 1 : 40 molécules
- 1 < Log kow < 4 : 61 molécules
- Log kow > 4 : 17 molécules

Conclusion

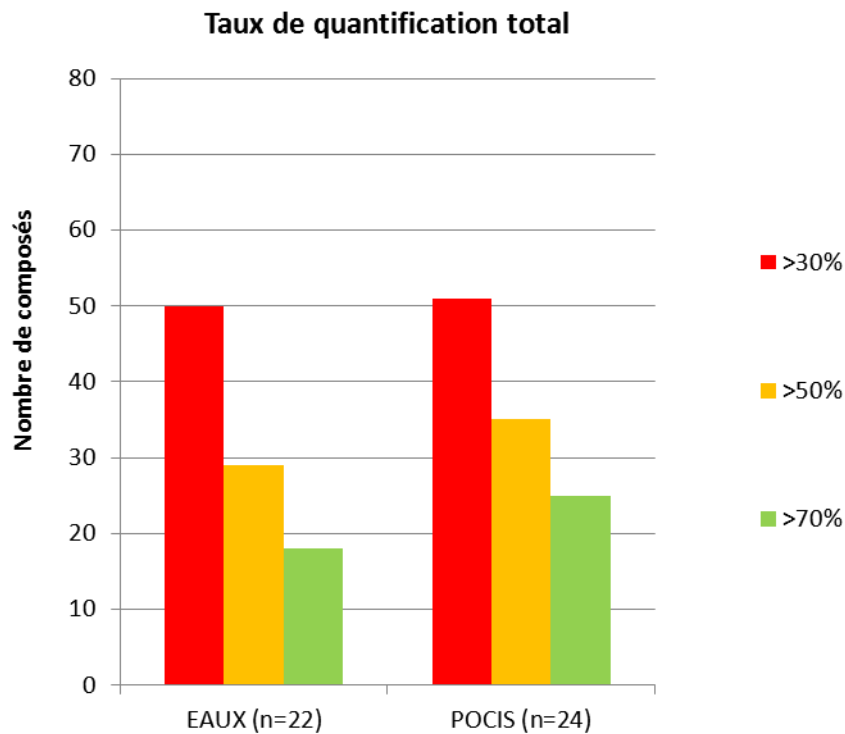
- 54 Molécules retirées de l'étude :
 - 35 non quantifiées par les deux types d'échantillonnage
 - 14 peu présentes dans le milieu étudié
 - 5 non échantillonnées par le POCIS
- 64 Molécules conservées pour la suite de l'étude
 - 53 Pharmaceutiques
 - 7 AKPs
 - 4 Pesticides

Résultats obtenus

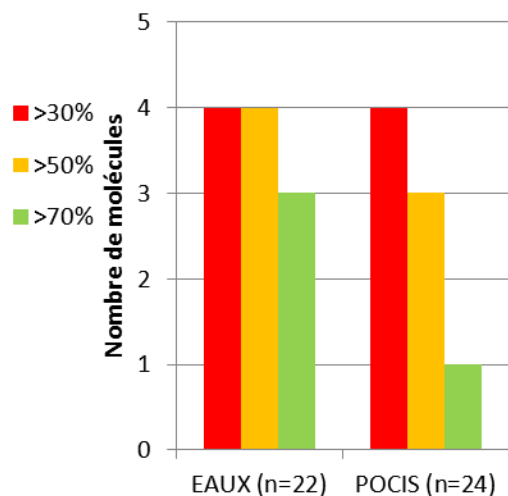
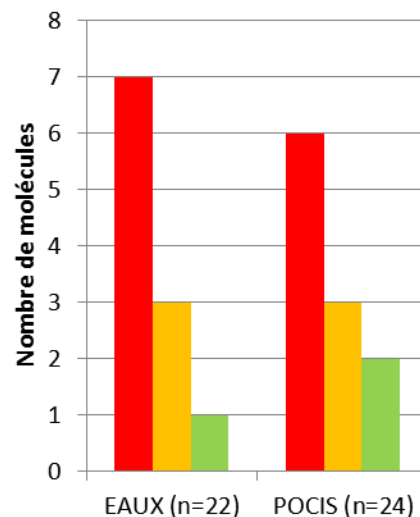
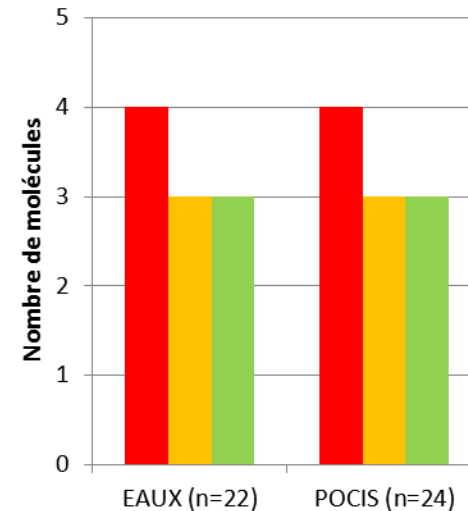
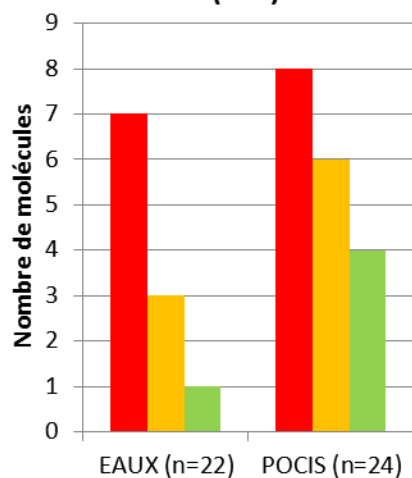
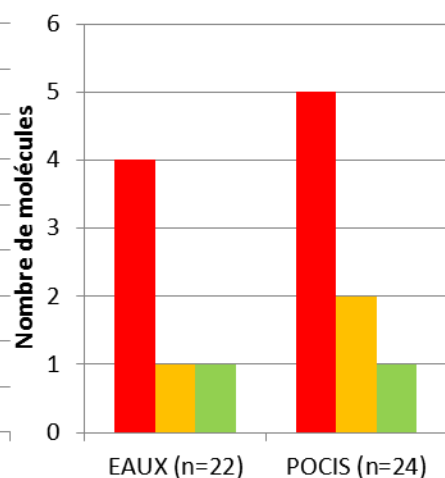
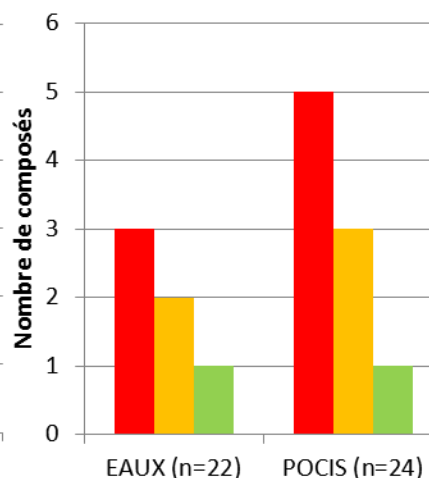
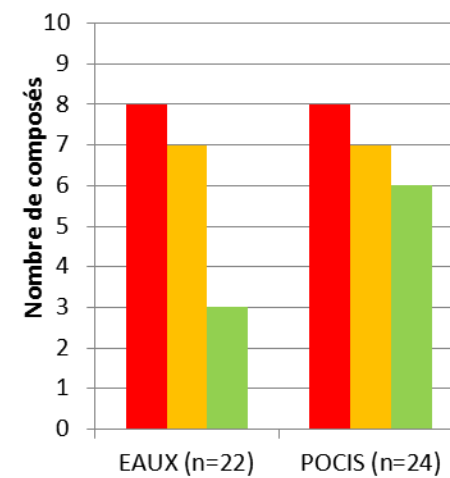
- Sélection des 118 molécules
- Taux de quantification
- Comparaison empreinte Moyenné/POCIS
- Variabilité
- Approche quantitative



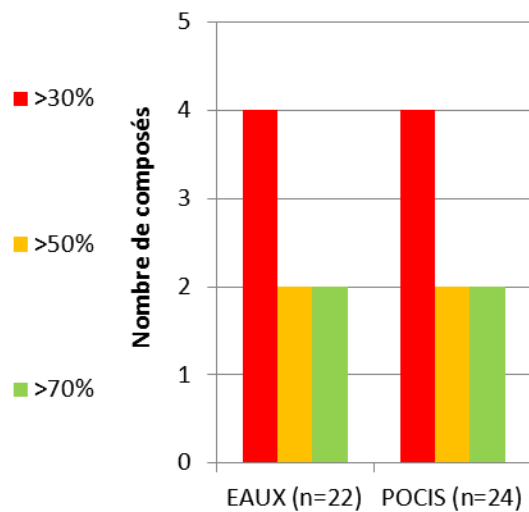
Taux de quantification



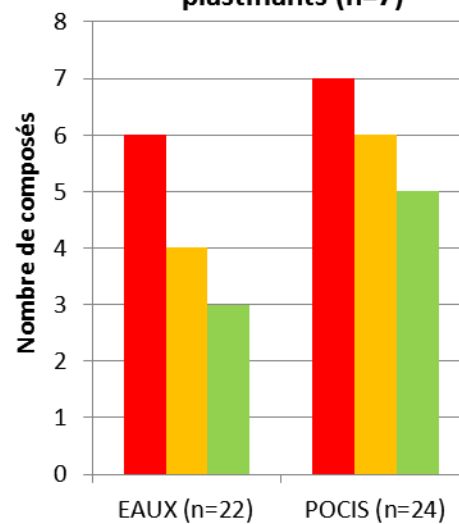
64 molécules étudiées

Taux de quantification des
analgésiques et anti-
inflammatoires (n=5)Taux de quantification des
anti-dépresseurs (n=7)Taux de quantification des
bronchodilatateurs, hypolipémiants
et stimulants (n=5)Taux de quantification des
macrolides/lincosamides
(n=9)Taux de quantification des
fluoroquinolones (n=5)Taux de quantification des
sulfonamides (n=6)Taux de quantification des
bêtabloquants (n=9)

Taux de quantification des pesticides
(n=4)



Taux de quantification des AKP et
plastifiants (n=7)



Taux de quantification

- Molécules quantifiées uniquement avec les POCIS :
 - Pharmaceutiques :
 - ✓ Lincomycine (42%)
 - ✓ Rifampicine (13%)
 - ✓ Tylosine (8%)



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



maîtriser le risque
pour un développement durable



Conclusion

- Sur 118 molécules étudiées
 - 35 ne sont pas quantifiées
 - 14 sont peu présentes dans le milieu
 - 5 ne sont pas échantillonnées par les POCIS
- Pour les 64 molécules conservées
 - Le POCIS permet :
 - ✓ Une amélioration de l'échantillonnage par son caractère accumulatif et sélectif
 - ✓ La quantification de 3 molécules supplémentaires

Résultats obtenus

- Sélection des 118 molécules
- Taux de quantification
- Comparaison empreinte Moyenné/POCIS
- Variabilité
- Approche quantitative



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



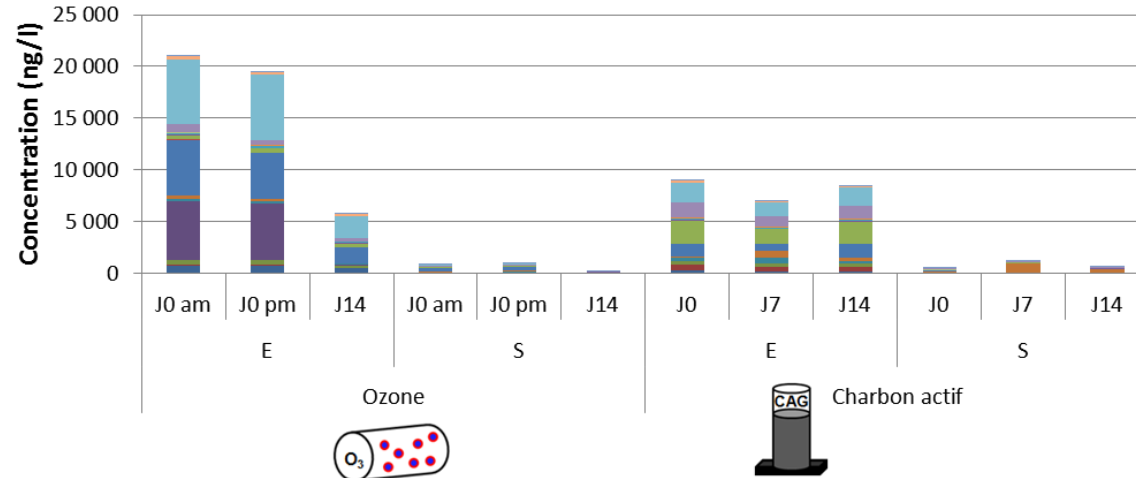
maîtriser le risque
pour un développement durable



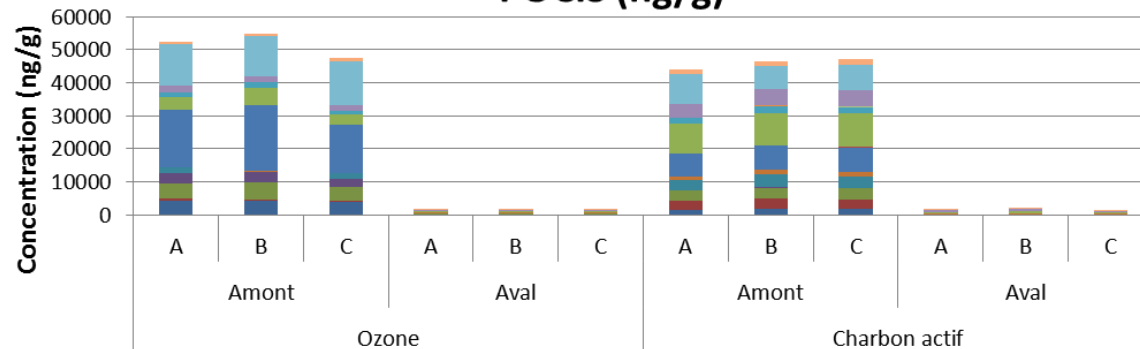
Comparaison empreinte Moyenné/POCIS

- Hormones
- Pesticides
- Bétabloquants
- AKP
- Antiviraux
- Anticancéreux
- Autres ATB
- Sulfonamides
- Tétracyclines
- Fluoroquinolones
- Lincosamides
- Macrolides
- Stimulants
- Hypolipémiants
- Bronchodilatateurs
- Antidépresseurs
- Anti-inflammatoires
- Analgésiques

Moyenné 2h (ng/l)



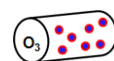
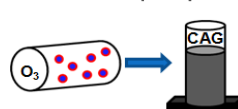
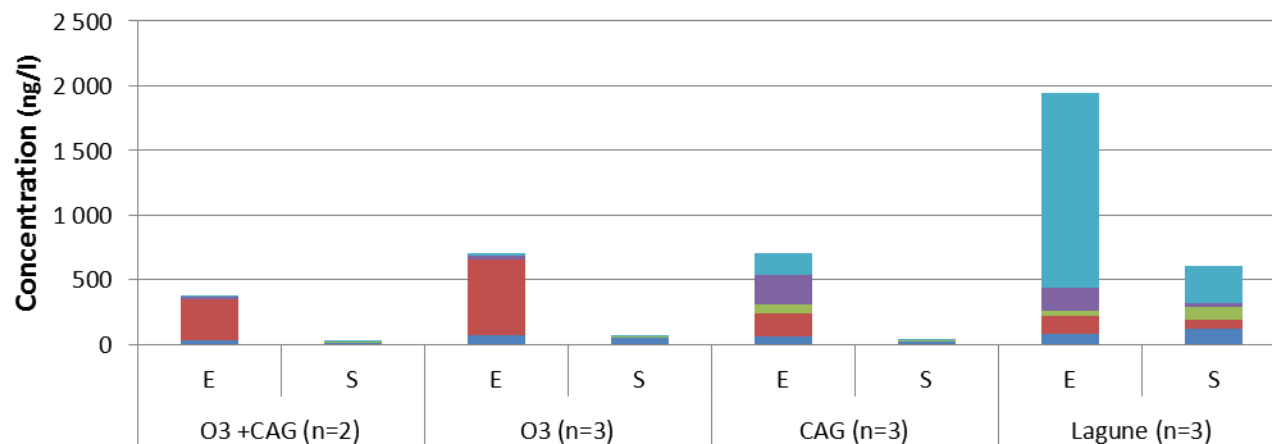
POCIS (ng/g)



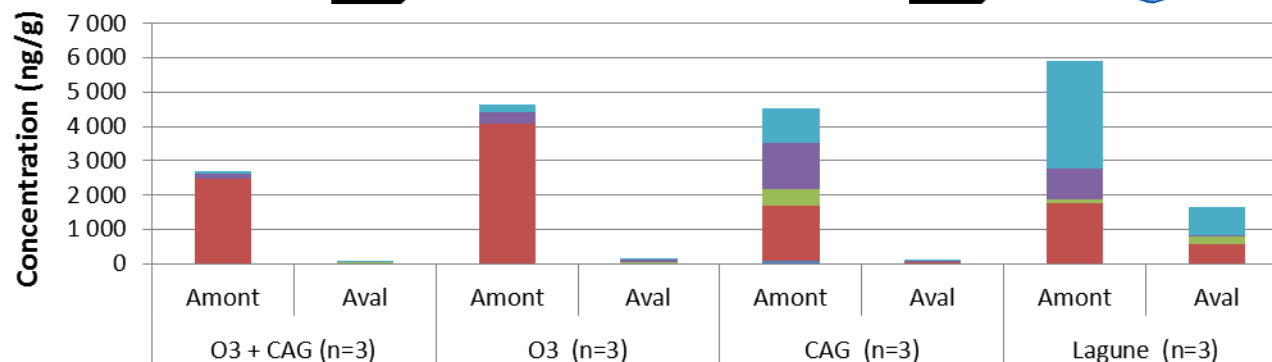
Comparaison empreinte Moyenné/POCIS

Exemple des analgésiques et anti-inflammatoires Moyenné (ng/l)

- Naproxène
- Kétoprofène
- Ibuprofène
- Didofénac
- Aspirine



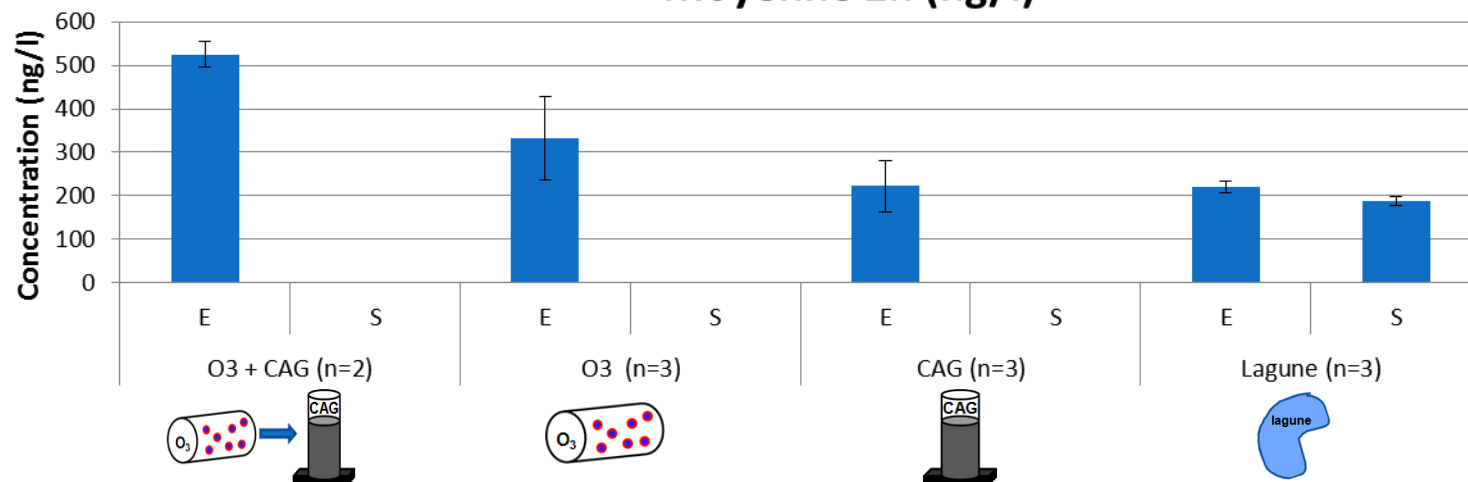
POCIS (ng/g)



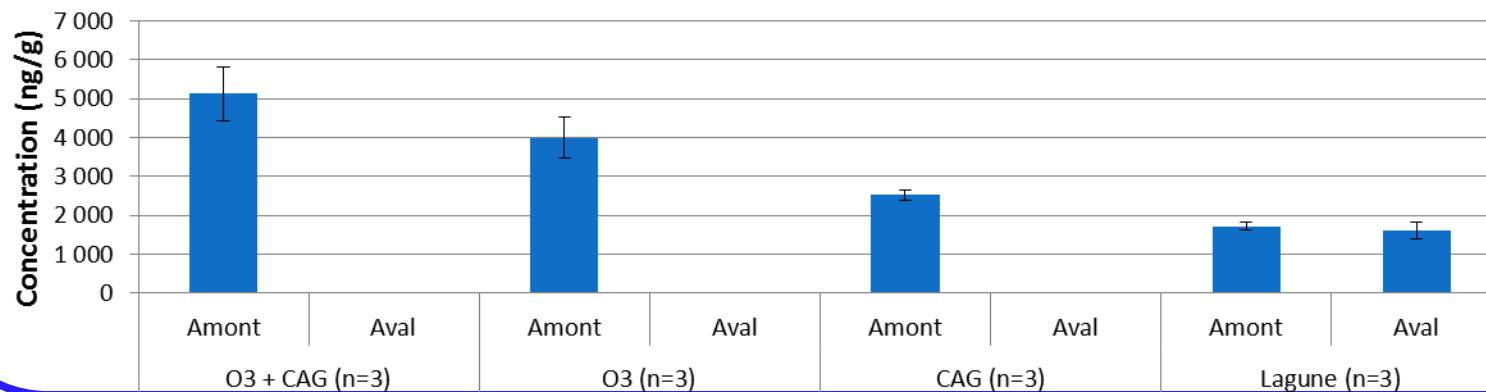
Comparaison empreinte Moyenné/POCIS

Exemple de la carbamazépine

Moyenné 2h (ng/l)



POCIS (ng/g)



Conclusion

- Comparaison empreinte Moyenné 2h/POCIS
 - Les empreintes sont similaires
- Le POCIS permet
 - L'estimation de l'empreinte moyenne des contaminants dans le milieu
 - Le lissage des pics de pollution



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



maîtriser le risque
pour un développement durable



Résultats obtenus

- Sélection des 118 molécules
- Taux de quantification
- Comparaison empreinte Moyenné/POCIS
- Variabilité
- Approche quantitative



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



Variabilité des POCIS

- Variabilité liée à l'échantillonnage et au protocole analytique

Quartile 3

○ Max

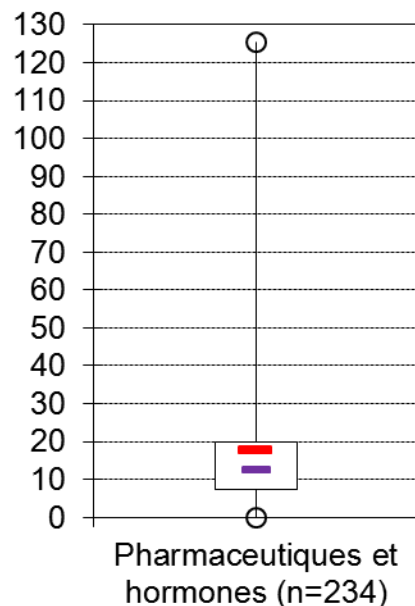
— Moyenne

— Médiane

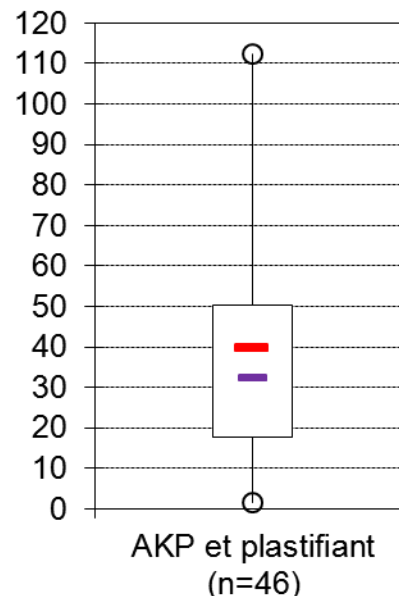
○ Min

Quartile 1

Coefficient de variation (%)



Coefficient de variation (%)



Triplicats non quantifiés non pris en compte

Conclusion

- Variabilité du POCIS comparable à celle de l'échantillonnage moyenné 2h
 - Analytique
 - Echantillonnage



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



maîtriser le risque
pour un développement durable



Résultats obtenus

- Sélection des 118 molécules
- Taux de quantification
- Comparaison empreinte Moyenné/POCIS
- Variabilité
- Approche quantitative

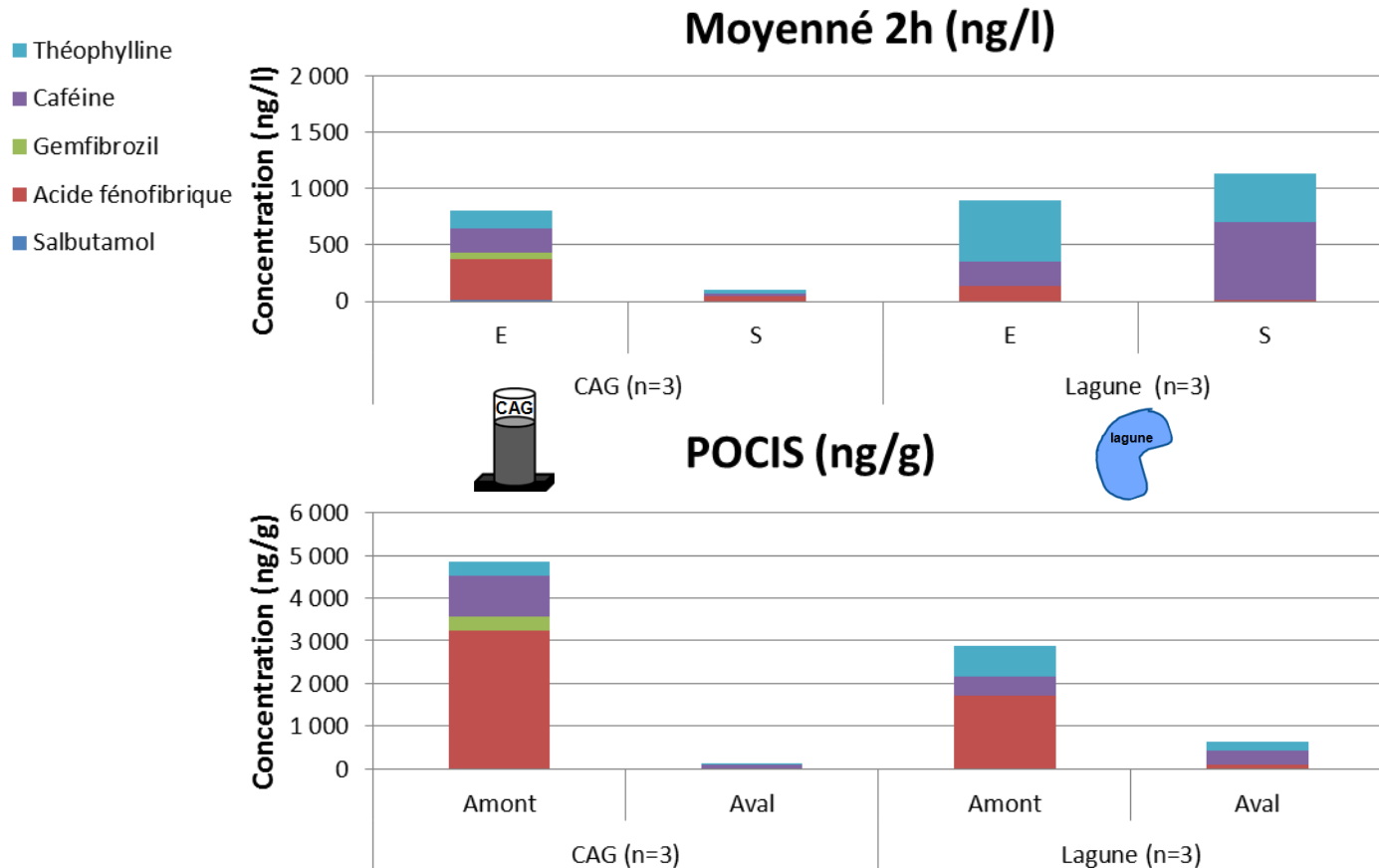


Comprendre le monde,
construire l'avenir®



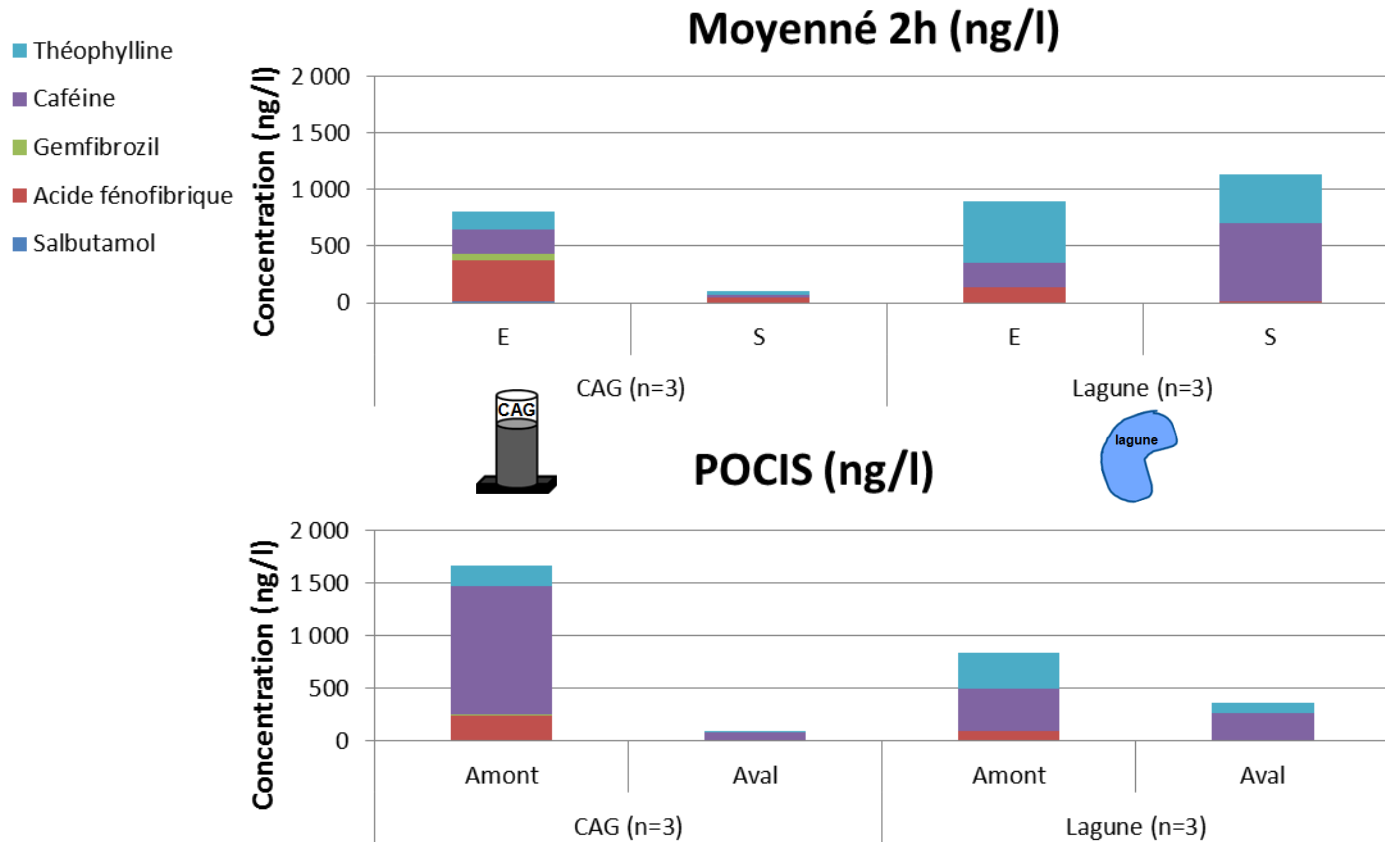
Approche quantitative

- Comparaison des empreintes des bronchodilatateurs/stimulants/hypolipémifiants



Approche quantitative

- Comparaison des empreintes des bronchodilatateurs/stimulants/hypolipémiants
- Application des taux d'échantillonnage laboratoire



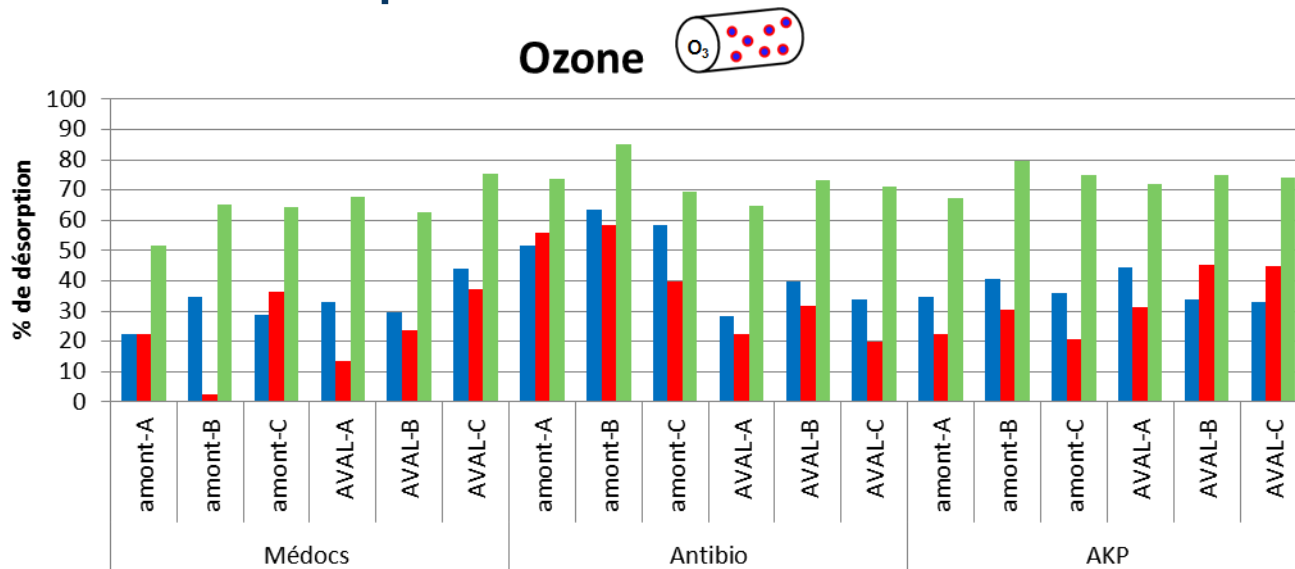
Conclusion

- Empreinte POCIS convertie en ng/l plus proche de l'empreinte moyennée 2h que l'empreinte POCIS en ng/g
- Mais amélioration encore possible au niveau quantitatif

➔ Approche PRC (Performance Référence Compound)

Approche quantitative

- Intérêt d'utiliser plusieurs PRC

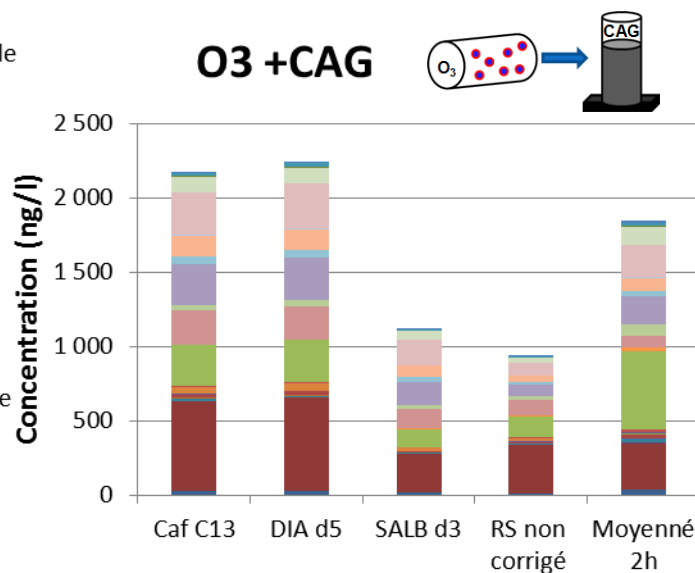


- DIA d5 : phénomène de non désorption <20%
- Salbutamol d3 : désorption trop importante >80%
- Caféine C13 : désorption ni trop forte ni trop faible

Approche quantitative

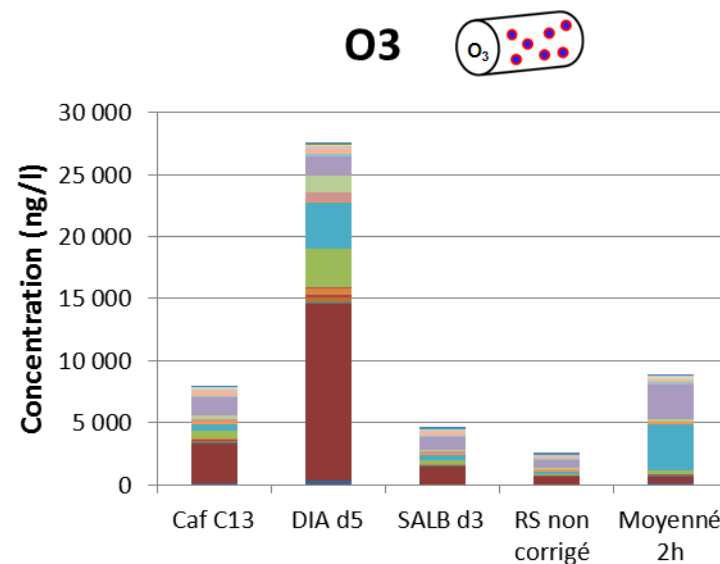
Concentrations totales en pharmaceutiques

Zidovudine
 Cyclophosphamide
 Tétracycline
 Triméthoprim
 Ofloxacine
 Ciprofloxacine
 Clindamycine
 Erythromycine
 Clarithromycine
 Azithromycine
 Théophylline
 Caféine
 Gemfibrozil
 Acide fénofibrique
 Salbutamol
 Carbamazépine
 Nordiazépam
 Fluoxétine
 Diazépam
 Bromazépam
 Amitriptyline
 Alprazolam
 Naproxène
 Kétoprofène
 Ibuprofène
 Didofénac
 Aspirine



➤ O₃ + CAG :

Bonne estimation de la concentration des pharmaceutiques avec les trois PRC



➤ O₃ :

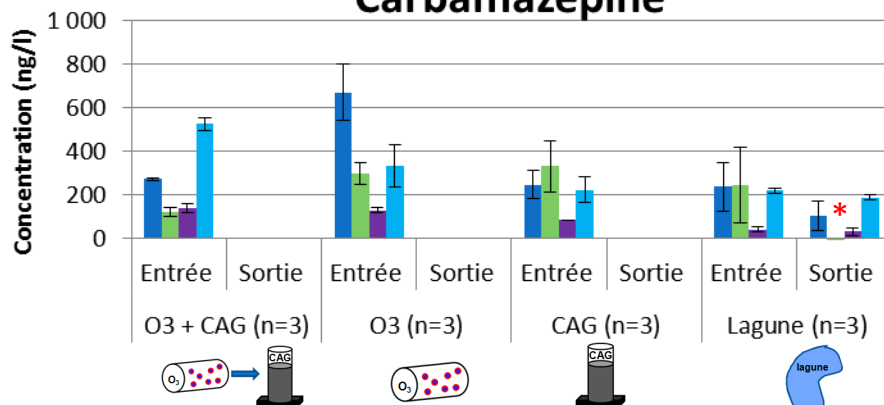
- ✓ Désorption Caf C13 : 32%
- ✓ Désorption DIA d5 : 23%
- ✓ Désorption salbutamol d3 : 63%

Approche quantitative

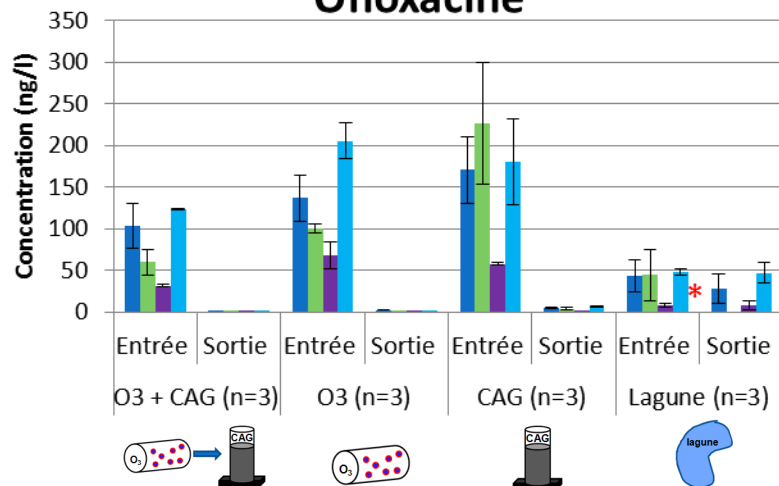
Exemples de molécules quantifiées à 100% par les deux outils

Carbamazépine

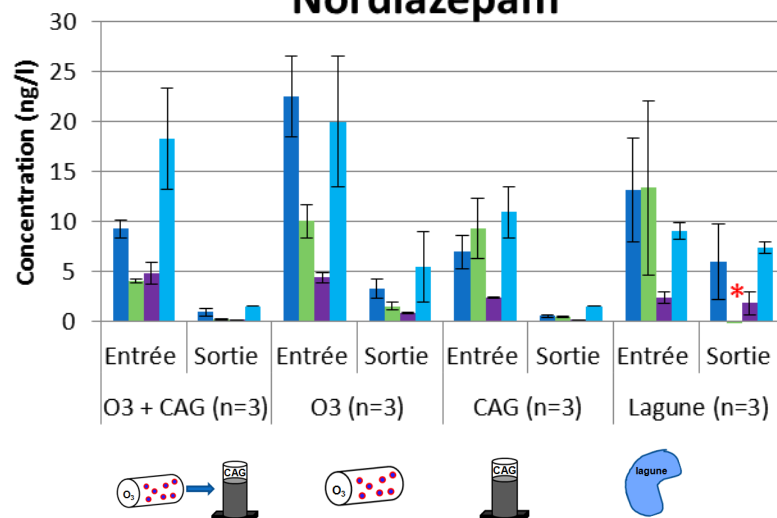
- Caféine C13
- Salbutamol d3
- RS non corrigé
- Moyenné 2h



Ofloxacin



Nordiazépan



* Non quantifié par le salbutamol d3

Conclusion

- Apport des PRC
 - Correction de la concentration estimée par les POCIS
- Limite des PRC
 - Nécessité d'employer plusieurs PRC
 - ✓ Phénomène de non désorption : DIA d5
 - ✓ Désorption trop importante : Salbutamol d3



Comprendre le monde,
construire l'avenir®

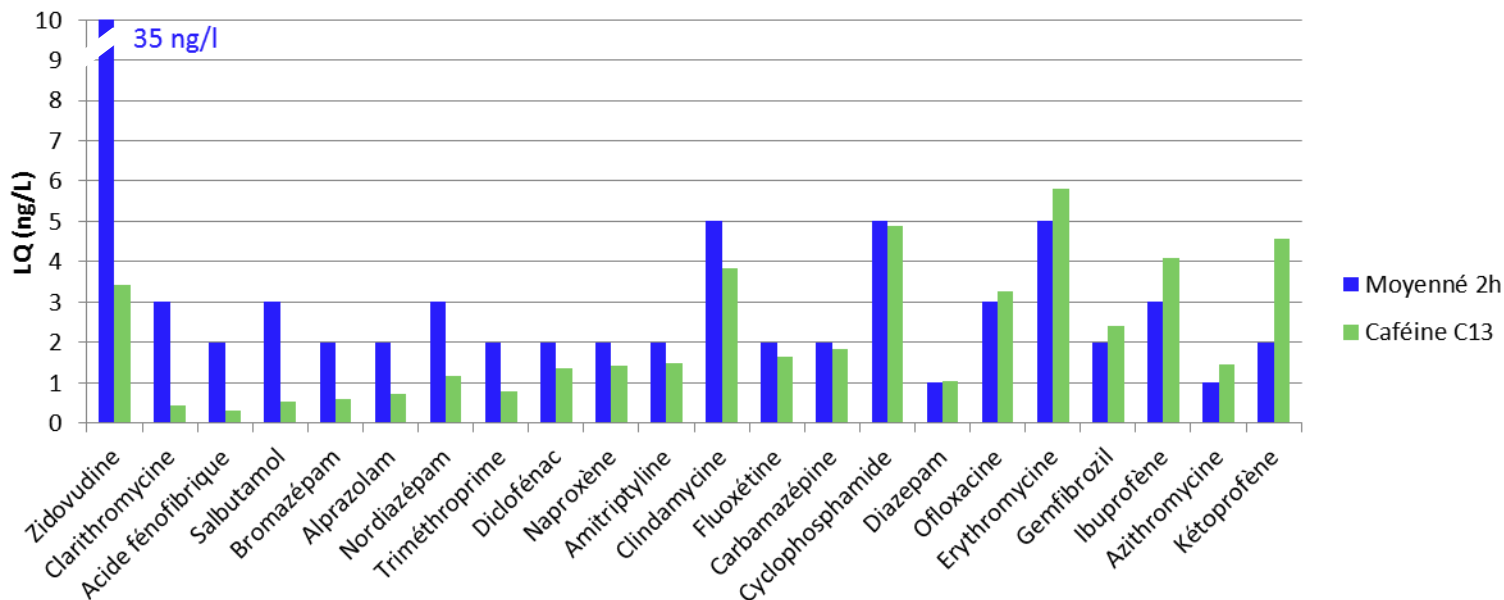


maîtriser le risque
pour un développement durable



Approche quantitative

- Comparaison des LQ



LQ POCIS < LQ Moyennée 2h : 15

LQ POCIS > LQ Moyennée 2h : 7

=> Amélioration de la sensibilité par les POCIS pour 15 composés

Synthèse

Echantillonnage intégratif



- **Accumulation** : abaissement des limites de quantification.
- **Intégratif** : lissage les variations naturelles.
- **Sélectif** : diminution des effets de matrice.
- **Quantification** de la concentration moyenne du milieu.

Echantillonnage moyenné 2h



- **Faible représentativité temporelle** : une seule mesure instantanée du niveau de pollution.
- Prélèvement de **volumes importants** pour détecter de faibles niveaux .



Merci de votre attention

