

Etude de la redistribution de produits pharmaceutiques lors de la remobilisation de sédiments

Résumé :

Ce projet fait suite au projet portant sur la dynamique des produits pharmaceutiques dans les sédiments du Rhône réalisé en 2013. Il a pour but de développer une méthodologie analytique afin d'étudier la répartition des produits pharmaceutiques entre les différentes phases (particulaires, colloïdales ou dissoutes dans la colonne d'eau ou à l'interface eau-sédiment). Cette méthodologie a été appliquée au cas spécifique de sédiments provenant de lônes sur le site de Pierre-Bénite.

Objectif du projet et mise en contexte :

L'objectif de ce projet est de travailler sur la problématique des colloïdes comme vecteurs de contaminants organiques émergents (antibiotiques) dans le cadre précis d'évènements de crue, de chasse ou de restauration écologique (remise en eau) et ce en lien avec les travaux de recherche de l'Observatoire des Sédiments du Rhône.

Les contaminants organiques émergents (comme les antibiotiques) sont des substances organiques pouvant présenter un caractère ionisable. Dans les milieux aquatiques, ce caractère ionisable (présence de charges positive, négative) a pour conséquence de modifier la distribution de ces substances entre la phase aqueuse et la phase particulaire (Almaric *et al.*, 2012). Suivant le pH, une molécule pourra présenter des caractères hydrophiles lorsqu'elle sera chargée à hydrophobes lorsqu'elle sera sous forme neutre. De plus, dans le cadre de travaux de recherche portant sur les mécanismes de sorption de ces composés dans les sols et sédiments, il a été montré que les processus de sorption du sulfaméthoxazole, ne sont pas uniquement liés à la teneur en matière organique, mais également fonction de l'état de surface des sédiments (oxyde de Fer) (Brochery, 2013) et de la présence de métaux tels que le Cuivre (Morel *et al.*, 2014). Par conséquent, suivant les conditions du milieu (pH, force ionique, teneur en métaux), ces contaminants organiques émergents pourront alors se retrouver en phase dissoute (< 5 kDa), se sorber à des complexes organiques et/ ou inorganiques, 5 kDa - 0.45 µm (fraction colloïdale) ou se sorber à des particules minérales ou organiques, à des oxydes de Fer (> 0.45 µm) (fraction particulaire). Lors de la remobilisation de sédiments les conditions du milieu peuvent évoluer (force ionique, pH), modifiant ainsi la distribution de ces composés entre les différentes fractions.

Nous allons donc dans ce projet, développer dans un premier temps une méthodologie analytique pour connaître la répartition d'un antibiotique modèle (le sulfaméthoxazole) entre les différentes fractions (particulaire, dissoute et colloïdale). Cette méthodologie nous permettra dans un second temps, d'évaluer la redistribution de ce composé lors de la remobilisation de sédiments.

Contacts :

Marie-Christine Morel, Maître de conférences
Le Cnam Paris/ LTHE Université Grenoble Alpes
marie-christine.morel@ujf-grenoble.fr

Méthodologies :

Caractérisation du milieu d'étude : Des screenings en micropolluants organiques dans les sédiments provenant des îlons de Table Ronde, Jaricot, Ciselande du secteur de Pierre-Bénite ont été effectués par l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon.

Antibiotique sélectionné : Le Sulfaméthoxazole a été choisi pour cette étude.

Développement analytique de la répartition entre phase dissoute, colloïdale ou particulaire des PP : L'étude de la répartition du Sulfaméthoxazole entre la phase dissoute, colloïdale ou particulaire s'est faite en utilisant des filtres en pvdf (0.45 μm) pour la phase particulaire et par centrifugation à l'aide de tubes adaptés pour ce type de séparation (système macrosep) (3 kDa). Dans la colonne d'eau : des échantillons d'eaux brutes ont été dopés en SMX. Après agitation pendant 24h, les filtrations à 0.45 μm puis 3 kDa ont été réalisées puis les perméats ont été analysés. Dans les sédiments : des expériences en réacteurs fermés ont été effectuées. Après décantation, la phase liquide a été séparée en deux puis filtrée à 0.45 μm pour l'une et puis passée à travers le système de séparation Macrosep (< 3 kDa) pour l'autre afin de tracer des isothermes de sorption prenant en compte les différentes fractions. L'analyse des différentes fractions a été effectuée par HPLC-UV-Fluo.

Principaux résultats :

Le protocole d'analyse pour déterminer la composition en micropolluant organiques de l'eau de surface passe par une étape de filtration à 0.45 μm afin de séparer la phase particulaire de la phase dissoute. Un travail bibliographique a été effectué pour recenser la nature des membranes utilisées lors de la filtration des prélèvements d'eau dans les cours d'eau. Les principaux filtres recensés sont l'acétate de cellulose, la fibre de verre, le nylon et le pvdf. Après avoir testé ces différents types de filtres nous avons noté que le pvdf était celui qui présentait le moins de sorption du Sulfaméthoxazole. La filtration sur ce type filtre a donc été retenue pour caractériser la phase particulaire (> 0.45 μm). Un travail similaire de validation sur les systèmes de centrifugation Macrosep (< 3 kDa) a été effectué. Ce dernier présentant qu'un seul type de membrane, un protocole a été mis en place afin de limiter la sorption du SMX sur cette dernière.

Répartition entre phase dissoute, colloïdale ou particulaire des PP

Dans la colonne d'eau : un premier essai sur un échantillon d'eau du Rhône (îlon de la Table Ronde) a été effectué et est présenté figure 1. On observe qu'il existe une répartition du SMX entre les différentes phases confirmant notre objectif de départ. Le pourcentage de SMX contenu dans la phase dissoute est constant (environ 85%) quel que soit la concentration introduite dans l'échantillon d'eau. Par contre, on note des variations entre la phase colloïdale et phase particulaire. Ce résultat peut être lié au fait que l'échantillon d'eau séparé en 5 fractions n'était pas très homogène au niveau de la teneur en particules.

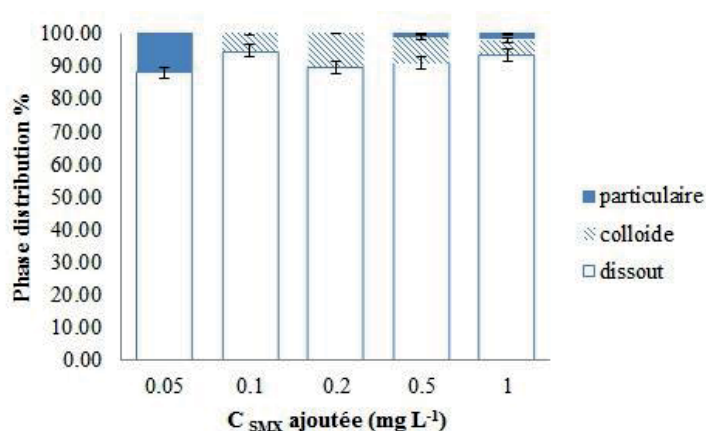


Figure 1 : Répartition du SMX dans la colonne d'eau dopée (Rhône, îlon de Table Ronde)

Dans les sédiments : des isothermes de sorption ont été réalisés sur les sédiments du site de Table Ronde et de Jaricot (figures 2a et 2c). Les répartitions du SMX en solution entre les différentes fractions sont représentées figures 2b et 2d. Les deux sédiments ont été choisis pour leur contraste au niveau de leur composition (limoneux pour Table Ronde et sableux pour Jaricot) et de leur teneur en matière organique (5% de C organique pour Table Ronde et 3% pour Jaricot).

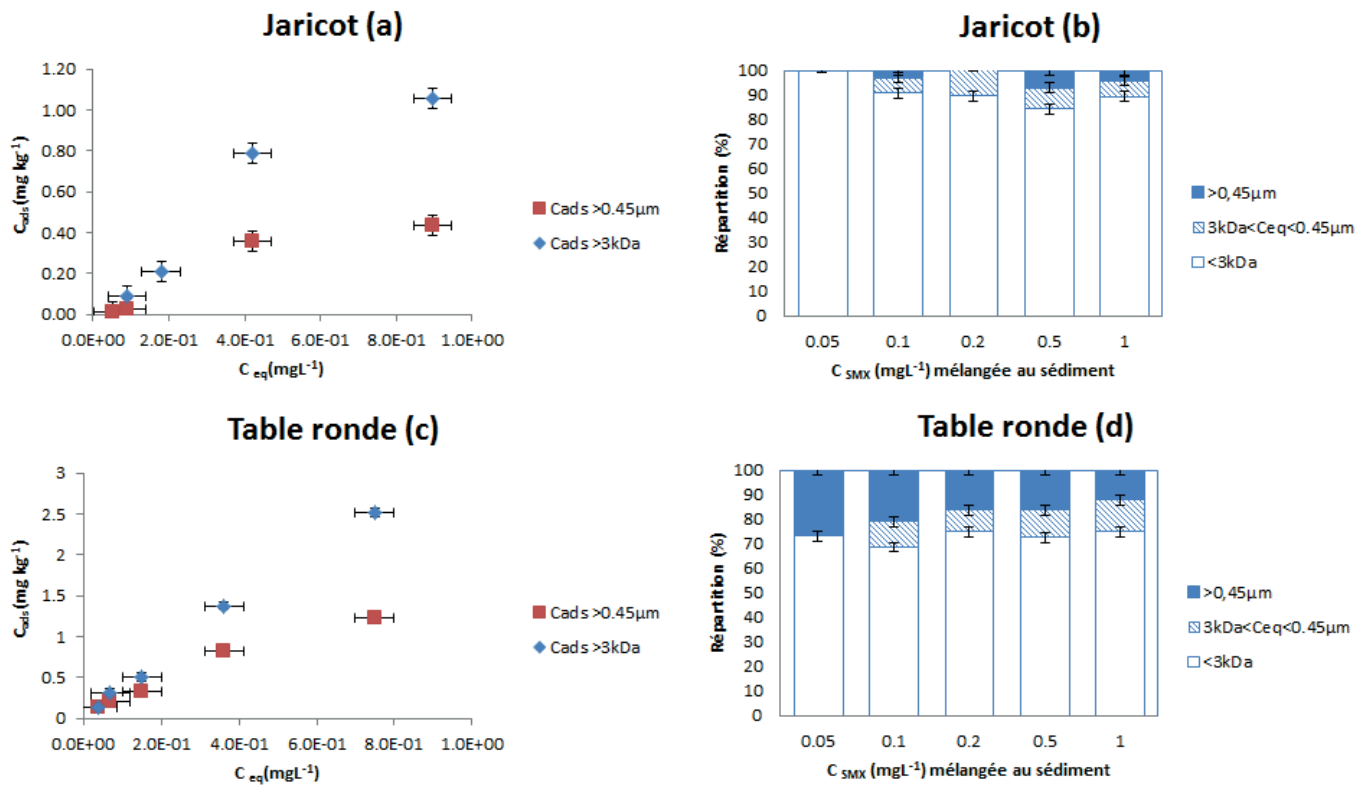


Figure 2 : Isothermes de sorption du SMX sur deux sédiments, répartition du SMX dans les fractions solubles particulaires et colloïdales.

Isotherme de sorption :

L'isotherme de sorption obtenue après filtration à 0.45 μm de la solution de sol est représentée par les carrés rouges (figures 2a et 2c). Dans ces isothermes, la concentration en équilibre du SMX déterminée correspond à l'analyse du filtrat < 0.45 μm . Ce filtrat contient des colloïdes. L'isotherme de sorption obtenue après filtration à 3 kDa de la solution de sol est représentée par les losanges bleus. Pour ces isothermes, la concentration en équilibre du SMX déterminée correspond à l'analyse du filtrat < 3 kDa. Dans la phase en équilibre le SMX est présent dans ce cas uniquement en phase dissoute. Cette nouvelle méthodologie permet donc de considérer la phase colloïdale dans les processus de sorption. Une première estimation du Kd correspondant à la pente de chaque isotherme (figures 2a et 2c) L'étude est présentée tableau 1. On peut observer que la part de cette phase n'est pas négligeable dans les processus de sorption. Dans le cas de Jaricot, la partie colloïdale va permettre une sorption du SMX équivalente à la sorption de la fraction limoneuse du site de Table Ronde ($K_d < 3 kDa$ Jaricot, voisin du $K_d < 0.45 \mu m$ Table Ronde). L'étude des graphiques 2b et 2d montre une répartition différente du SMX suivant le sédiment étudié. Très peu de SMX dans la phase > 0.45 μm à Jaricot alors qu'en moyenne 20% se fixe dans la phase > 0.45 μm à Table Ronde. Ce graphe met en évidence l'impact de la nature du sédiment sur la sorption de ce composé. Jaricot est de type sableux contrairement à Table Ronde de type limoneux.

$K_d (L kg^{-1})$	Jaricot	Table ronde
<3kda	1.94	3.35
<0.45 μm	0.99	2.08

Tableau 1 : $K_d (L kg^{-1})$

Perspectives :

Ce travail va être complété par une étude similaire sur les autres sédiments de lônes (Ciselande) et de casiers Girardon (collaboration avec Evelyne Franquet, IMBE). Une étude de la répartition du SMX dans la colonne d'eau (sans dopage) sera également effectuée.

La suite de ce projet va consister à évaluer l'impact de la variation des conditions physico-chimiques du cours d'eau (taux d'oxygénation, pH, teneur en matière organique...) sur la répartition des micropolluants organiques (phase dissoute, particulaire, colloïdale) et leur distribution potentielle.

En parallèle, ces résultats seront corrélés aux travaux menés sur la détermination des mécanismes qui contrôlent l'équilibre de ces composés entre le sédiment et la colonne d'eau (équipe Hydrimz, LTHE). Puis les données acquises dans ce projet seront reliées aux résultats des travaux menés par Jérémie Riquier sur la sédimentation des lônes (projet RhônEco) et le travail de Bianca Räßple sur la sédimentation des casiers (Thèse OHM).

Plus-value pour les praticiens :

Apporter des éléments de réponse quant à l'impact de la remobilisation de sédiments dans le cadre de projets de restauration du Rhône, notamment la remobilisation des marges alluviales, ou dans le cadre de l'hydro-curage des barrages.

Références :

Almaric L., Bados P., Charpentier S., Lardy-Fontan S., Strub M-P, Amélioration des connaissances sur les substances émergentes, déc. 2012, rapport final AQUAREF p1-87

Brochery V., Master 2 sciences de l'Univers, Environnement Ecologie. Parcours Hydrologie et hydrogéologie (Univ Paris VI, Fév.-Aout 2013)

Morel M.C., Spadini L., Brimo K. and Martins J.M.F., 2014. Speciation study in the sulfamethoxazole-copper-pH-soil system: implications for retention prediction in soil. Sci. Total Environ. 481: 266-273. 2014

