



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



# Etude de l'accumulation des organoétains par le dispositif Chemcatcher

Doctorant : Antoine GARNIER

Directrice de thèse : Catherine GONZALEZ (LGEI)

Co-directrice de thèse : Chrystelle BANCON-MONTIGNY (HSM)

# Contexte

Sujet de thèse :

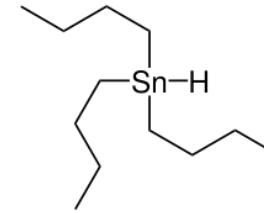
## Elaboration d'un échantillonneur passif pour un diagnostic de contamination des zones portuaires en organoétains



Peinture aux organoétains



# Les organoétains



avec  $p = 1$  à  $4$ , nombre de groupements organiques  $R$  reliés à l'atome d'étain  
 $X$  les contre-ions (anion) occupant les liaisons libres de l'atome d'étain  
 (-Cl, -NO<sub>3</sub>, -Br, -OH, -SH, -OSnR<sub>3</sub>, -OR).

Nature de  $R$  et  $X$  ainsi que leur nombre influence la toxicité (WHO, 1980)  
 (Mono-substitué < Di-substitué < Tri-substitué)

Compound	Monobutyltin Trichloride	Dibutyltin Dichloride	<u>Tributylétain</u> <u>(INERIS)</u>
Log Kow	0.18	1.89	<u>3.2 – 3.8</u>

*Valeurs de Log Kow pour quelques organoétains (Dobson et al. 2006)*

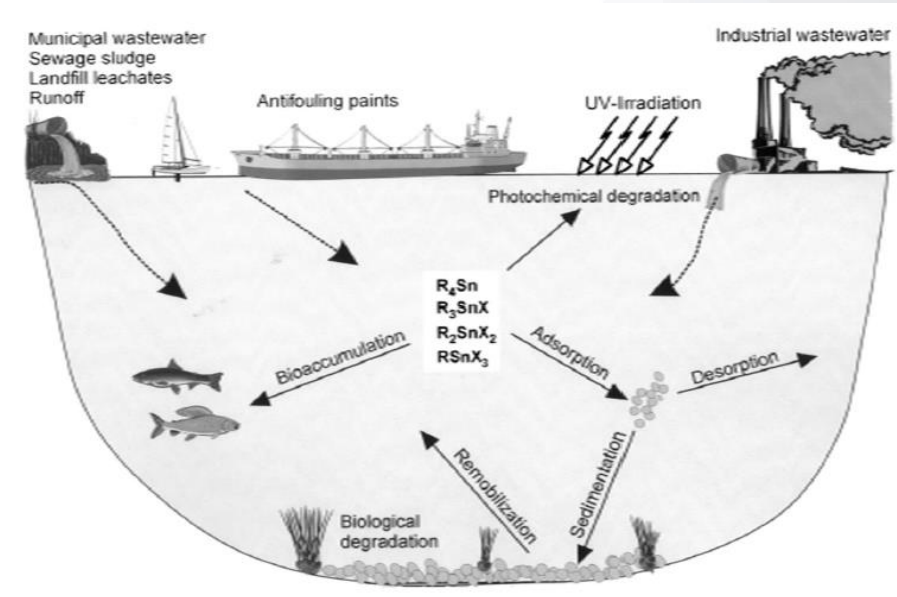
## Références :

World Health Organization, *Environmental health criteria 15: tin and organotin compounds*. Geneva: World Health Organization, 1980.

Dobson S., Howe P., and Floyd P., *Mono- and disubstituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds*. 2006.

# Présence et impact

- Organoétains stables dans les sédiments (Briant et al. 2016)
- Relargage dans la colonne d'eau (Arnold et al. 1997)
- Impacts avérés sur l'homme et l'environnement (Sousa et al. 2017)
  - Imposex (crustacés)
  - Perturbation croissance, respiration, reproduction (bactéries)
  - Problèmes cardiaques, reproduction, effets neurotoxiques (homme)
- Normes de qualité environnementales (NQE) établies par la Directive cadre sur l'eau
  - NQE : Concentration maximale admissible de 0,61ng (Sn)/L pour les eaux douce et marine.



*Représentation schématique des principales sources et transferts des composés organostanniques dans l'environnement (Hoch, 2001)*

## Références :

Hoch M., *Organotin compounds in the environment — an overview*. Applied Geochemistry, 2001.

Briant N., et al., *Behaviour of butyltin compounds in the sediment pore waters of a contaminated marina (Port Camargue, South of France)*. Chemosphere, 2016.

Arnold C. G., et al., *Aqueous Speciation and 1-Octanol–Water Partitioning of Tributyl- and Triphenyltin: Effect of pH and Ion Composition*. Environmental Science & Technology, 1997

Sousa A. C. A., et al., *Organotins: Sources and Impacts on Health and Environment A2 - Dellasala, Dominick A*, in *Encyclopedia of the Anthropocene*. 2017

Contexte et  
objectifs

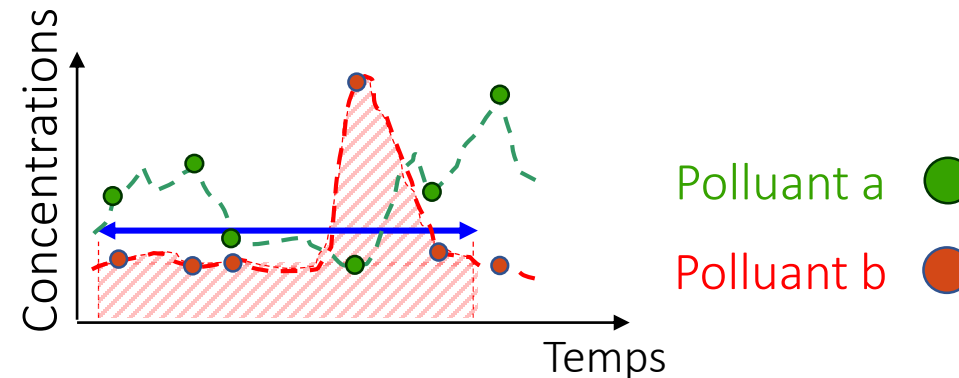
Démarche  
expérimentale

Résultats

Conclusion et  
perspectives

Echantillonneur intégratif (passif)

← **Concentration moyenne** →



Apports des échantillonneurs Intégratifs Passifs EIP....

**DISTRIBUTION SPATIALE** de la pollution  
pour une période donnée :

Connaissance, en différents points, de la  
concentration

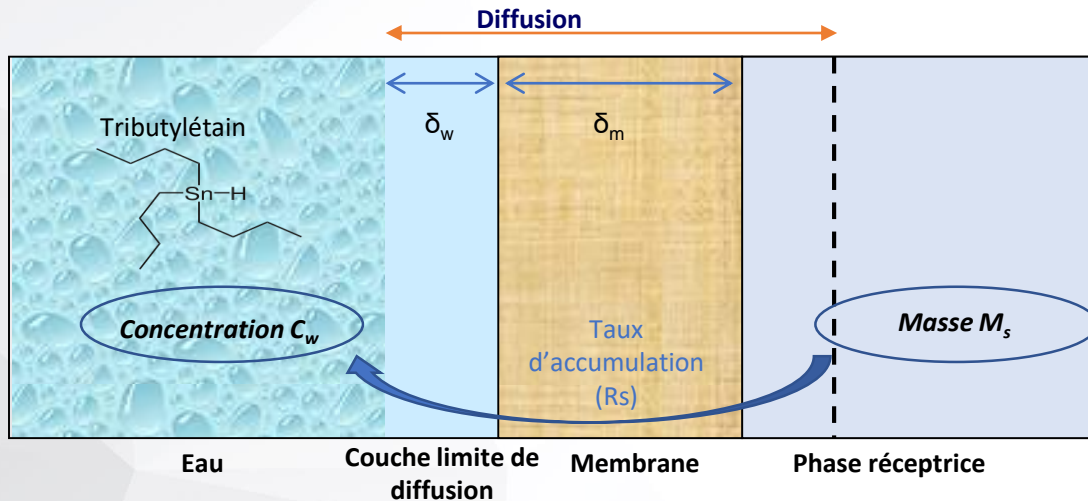
**DISTRIBUTION TEMPORELLE** de la pollution  
(lieu défini) :

Comparaison possible de l'évolution de la  
pollution selon les saisons



# Fonctionnement

- Différentes étapes de diffusion
  - Eau (avec couche limite de diffusion)
  - Biofilm potentiel



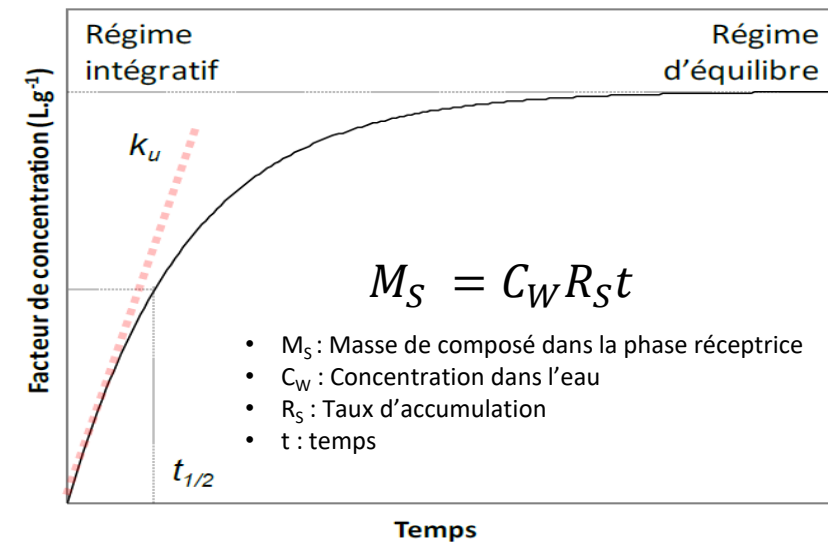
*Structure d'un échantillonneur passif*

Références :

Booij, K., et al., Chapter 7 Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2007.

Mazzella N., *État de l'art sur l'échantillonnage passif des composés organiques ionisables*. Aquaref 2014.

- Membrane de diffusion
- Phase réceptrice



*Cinétique d'accumulation d'un composé dans un échantillonneur passif au cours du temps (Mazzella, 2014)*

# Exemples d'échantillonneurs passifs

- Membranes Semiperméable
- POCIS/POCIS-Like
- DGT/o-DGT
- Chemcatcher

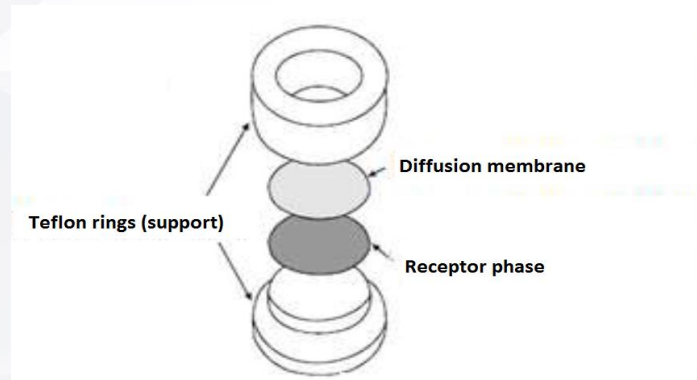
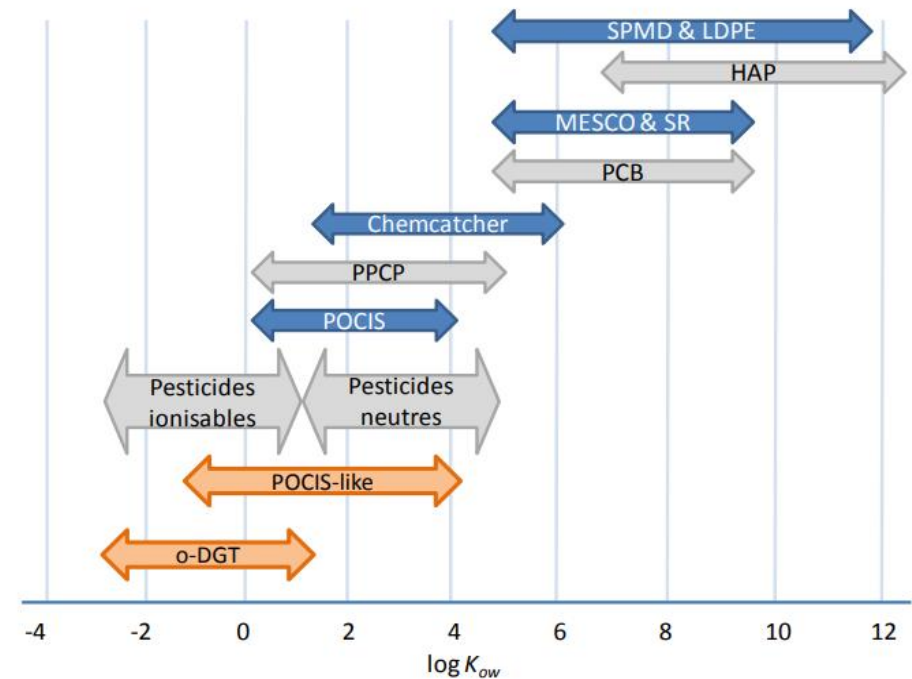


Schéma du chemcatcher

## Références :

Mazzella N., État de l'art sur l'échantillonnage passif des composés organiques ionisables. Aquaref 2014.



Répartition des échantillonneurs passifs en fonction du logKow des composés cibles (Mazzella, 2014)

# Objectifs

## Thèse :

- Trouver une phase réceptrice adaptée à l'échantillonnage des organoétains.
- Trouver un design adapté à cette phase et à l'environnement.

## Présentation :

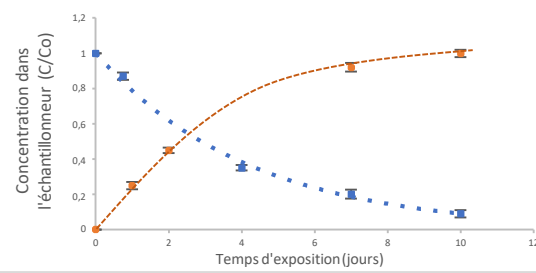
- Evaluer l'influence de la matrice eau de mer sur les performances d'accumulation des composés par le Chemcatcher



# Démarche expérimentale

## Tests cinétique (Batch)

Phase réceptrice +  
organoétains



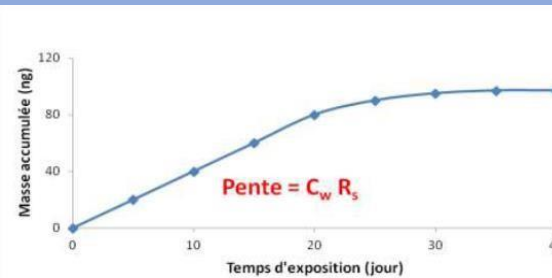
Cinétique d'accumulation

- Temps de demi-vie
- Constante cinétique d'accumulation

## Calibration en flux continu (pilote)



Echantillonneur passif  
+ organoétains

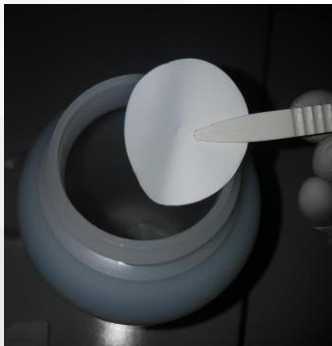
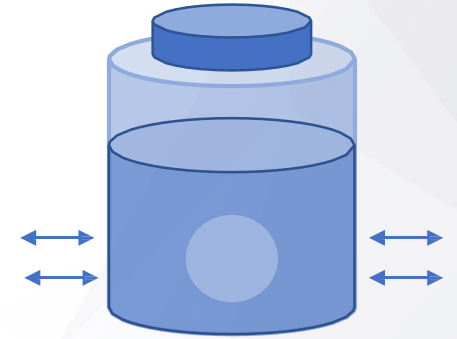


Droite de calibration

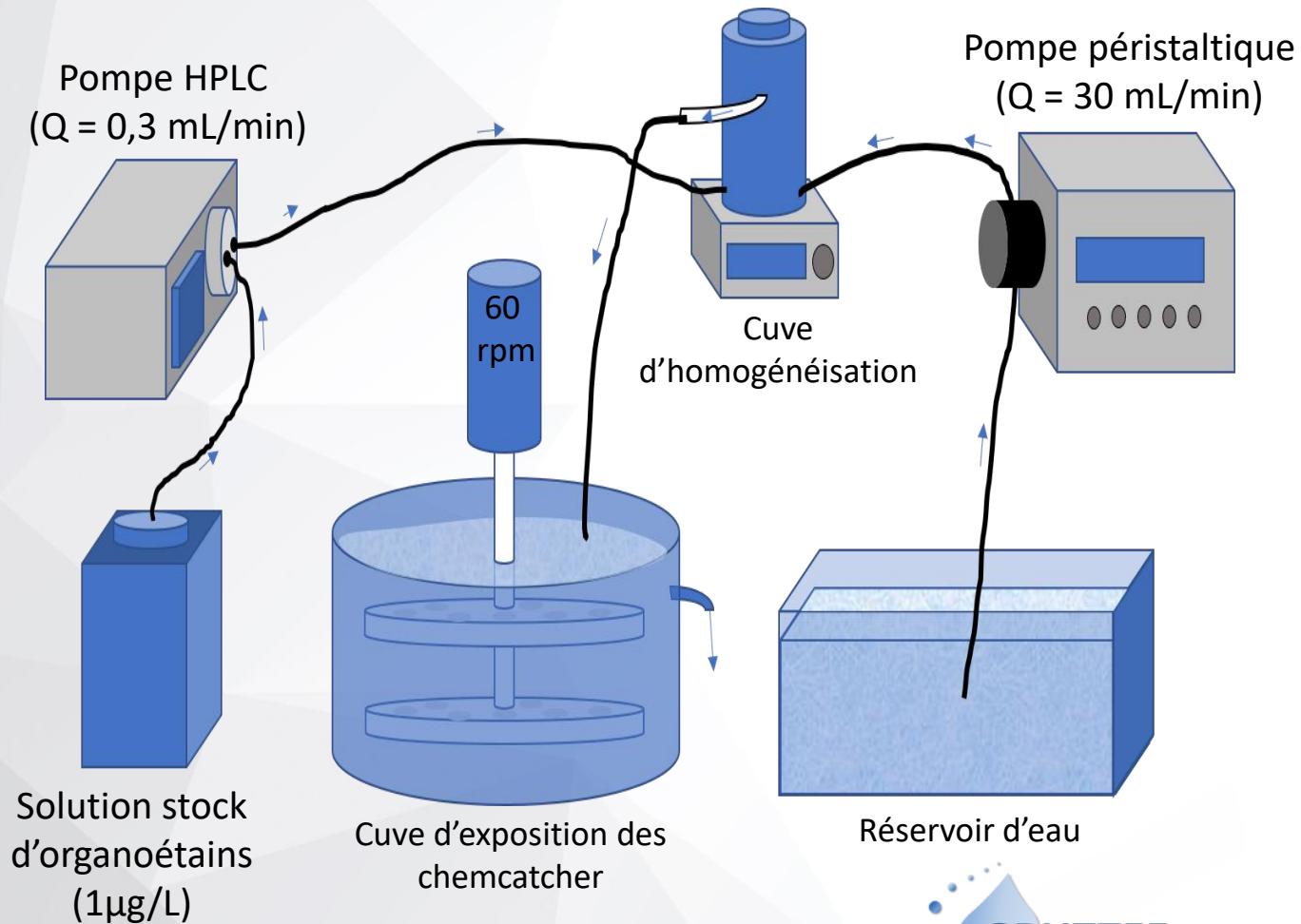
- Taux d'accumulation ( $R_s$ )

## Tests cinétique (essais en batch)

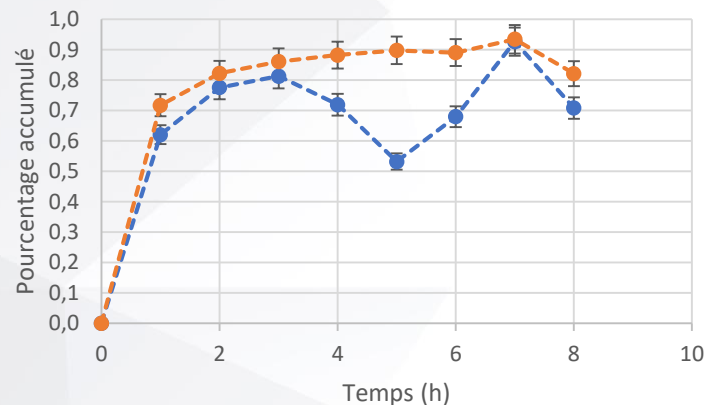
- Exposition de Chemcatchers munis de disques C18 à 800mL d'une solution de MBT, DBT et TBT à une concentration de 10ng/L dans un batch de 1L. Agitation à 300 rpm pendant 8h.
- Suivi de la concentration dans la phase aqueuse par GC-ICP-MS.
- Par le biais de linéarisation de la concentration obtenue en fonction du temps on peut obtenir la constante cinétique d'accumulation de la phase testée



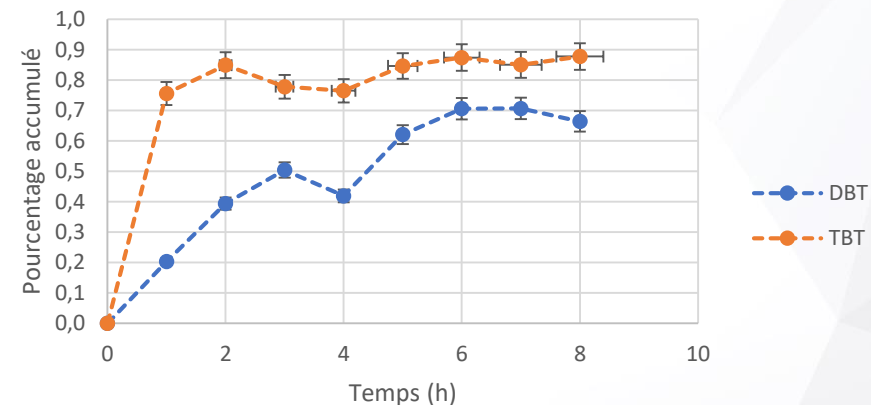
# Calibration en flux continu



# Cinétiques d'accumulation des chemcatchers dans l'eau du robinet et l'eau de mer



Eau du robinet (EDR)



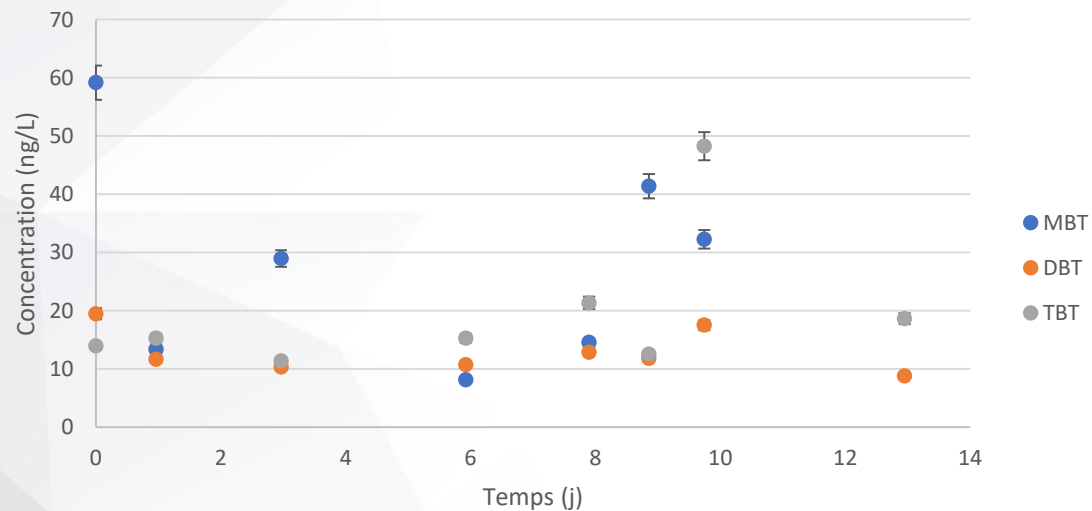
Eau de mer (EDM)

	DBT	TBT
$K_{EDR} (L.NG^{-1}.H^{-1})$	$4,2.10^{-2}$	$4,6.10^{-2}$
$K_{EDM} (L.NG^{-1}.H^{-1})$	$1,9.10^{-2}$	$1,5.10^{-1}$
$T_{1/2(EDR)}$	48 minutes	41 minutes
$T_{1/2(EDM)}$	2 heures et 50 minutes	39 minutes

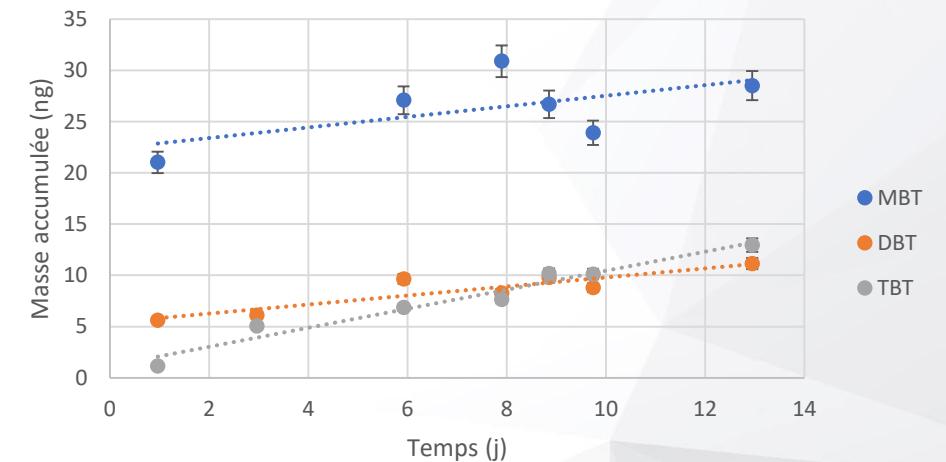
Accumulation du TBT plus rapide dans l'eau de mer (facteur 10!)

# Détermination du Taux d'accumulation (RS) en eau du robinet faible concentration (Pilote)

Concentration dans le Tank d'exposition



Droite de calibration

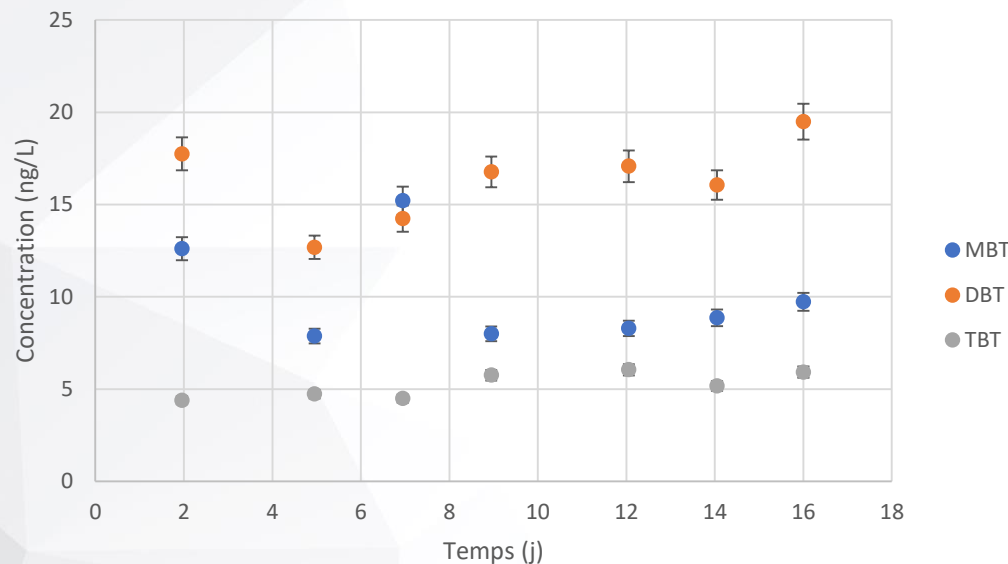


	MBT	DBT	TBT
Pente (=Cw*Rs)	1	0,6	0,7
r <sup>2</sup>	0,60	0,90	0,98
Cw mesuré (ng(Sn).L <sup>-1</sup> )	34	12	18
Rs	30	56	38

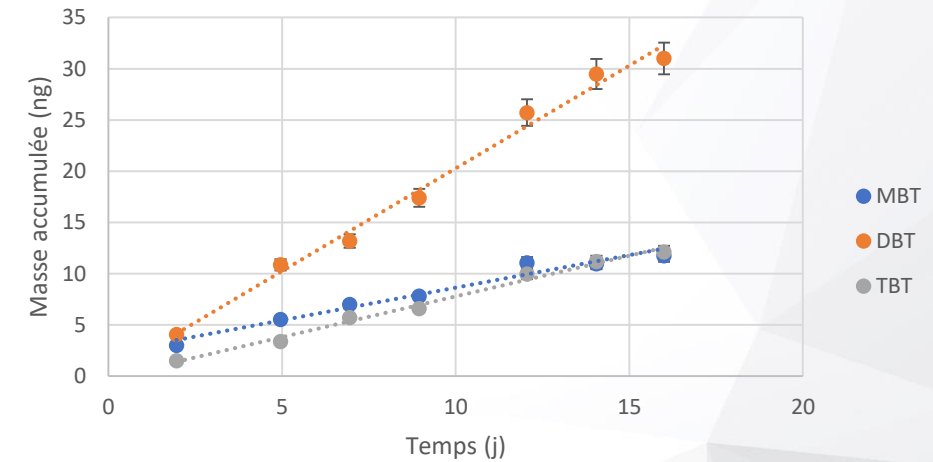


# Détermination du Taux d'accumulation (RS) en eau de mer faible concentration (Pilote)

Concentration dans le Tank d'exposition

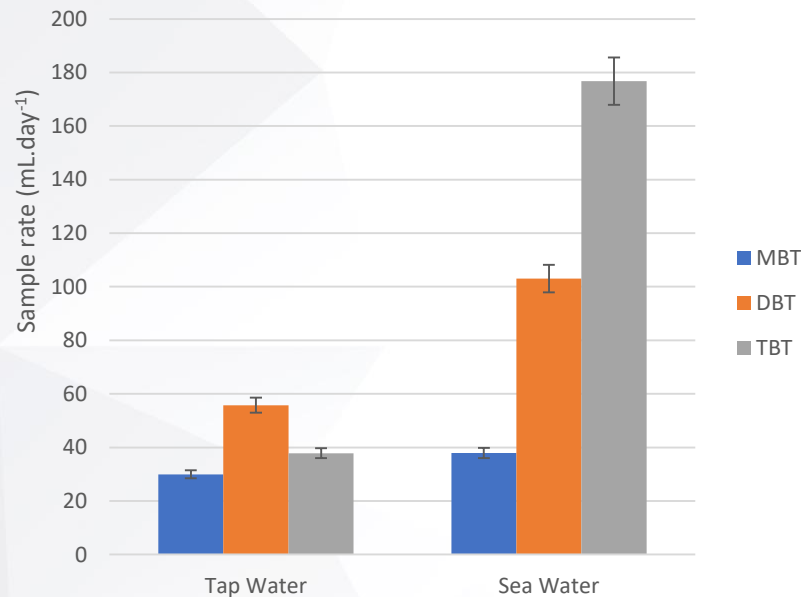


Droite de calibration



	MBT	DBT	TBT
Pente (=Cw*Rs)	0,3	1,7	0,9
r <sup>2</sup>	0,98	0,99	0,99
Cw mesuré (ng(Sn).L <sup>-1</sup> )	10	17	5
Rs	38	103	177

# Comparaison des pilotes



La force ionique peut influencer le comportement des organoétains dans l'eau.  
Elle peut améliorer ou au contraire diminuer les performances d'adsorption.  
(Bueno et al 2001)

Bueno M., et al., Effect of solid surface composition on the migration of tributyltin in groundwater. Environmental Science and Technology, 2001. 35(7): p. 1411-1419.

## Pour aller plus loin...

	Tap water pilot (low concentration)		Sea water pilot (low concentration)		Spot sampling
	Rs (mL/j)	C (ng/L)	Rs (mL/j)	C (ng/L)	C (ng/L)
MBT	30	2	38	1.6	6
DBT	56	1	103	0.6	14
TBT	38	2	177	0.4	0.3

Exposition d'un Chemcatcher pendant 15 jours dans le port de Port Camargue. Suivi ponctuel de la concentration.

Concentration déterminée grâce à la calibration en eau de mer plus proche de la concentration moyenne obtenue en échantillonnage passif

Bueno M., et al., Effect of solid surface composition on the migration of tributyltin in groundwater. Environmental Science and Technology, 2001. 35(7): p. 1411-1419.

## Conclusions et perspectives

- Le dispositif Chemcatcher permet l'échantillonnage des composés organostanniques et les cinétiques d'accumulation sont accrues dans l'eau de mer.
- Les taux d'échantillonnages obtenus par calibration en eau de mer semblent donner des résultats plus proches de l'échantillonnage ponctuel.
- Les polymers à empreinte moléculaire sont testés pour remplacer le disque C18 (plus spécifiques).
- Un nouveau design permettant de doubler l'exposition avec l'eau est testé pour élaborer le nouvel échantillonneur passif : ePSOM (Passive Sampler Organotin Marina)



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



# Merci de votre attention !



24/09/2019



## Echantillonnage

## Discret

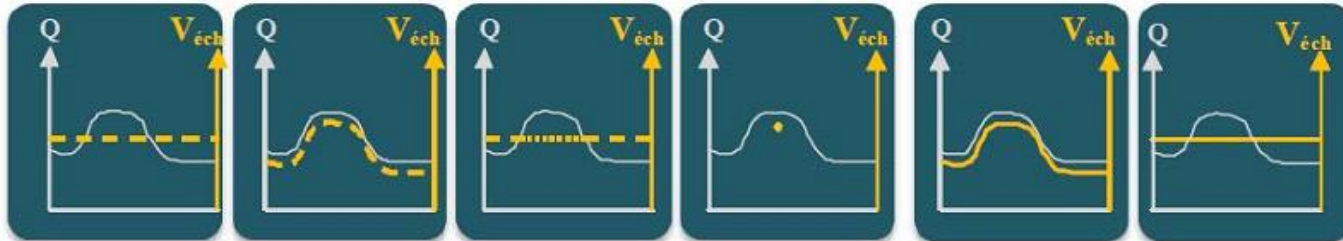
## Continu

Proportionnel  
au tempsProportionnel  
au débitProportionnel  
au volume  
passé

Ponctuel

Proportionnel  
au débit

Constant

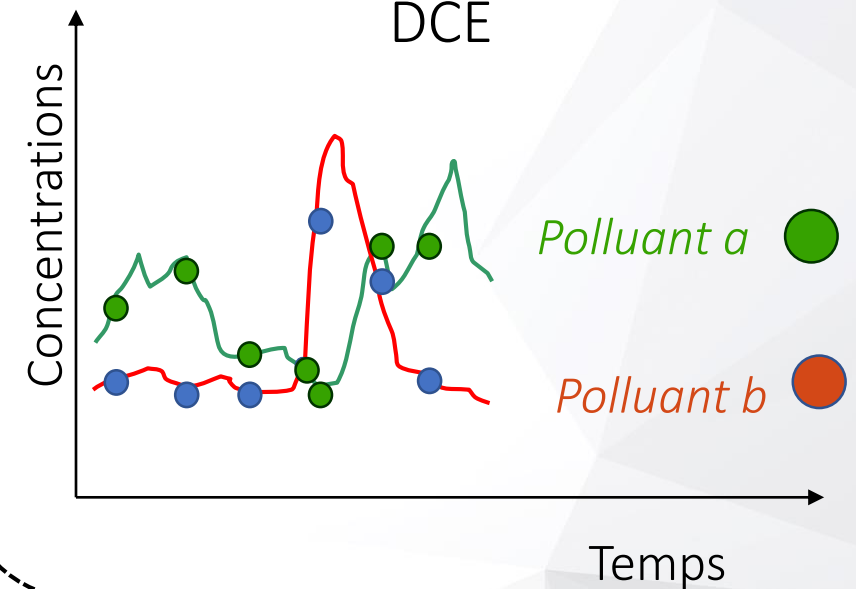


Ort et al., 2010

Concentrations de l'ordre de 4 ng/L dans l'eau et jusqu'à 10 000ng/g dans les sédiments.

*Echantillonnage actif ponctuel*

DCE



- Apports ponctuels
- Variations des conditions hydrodynamiques
- Forte dynamique temporelle liée aux transferts rapides dans les cours d'eau
- Concentrations à l'état de traces

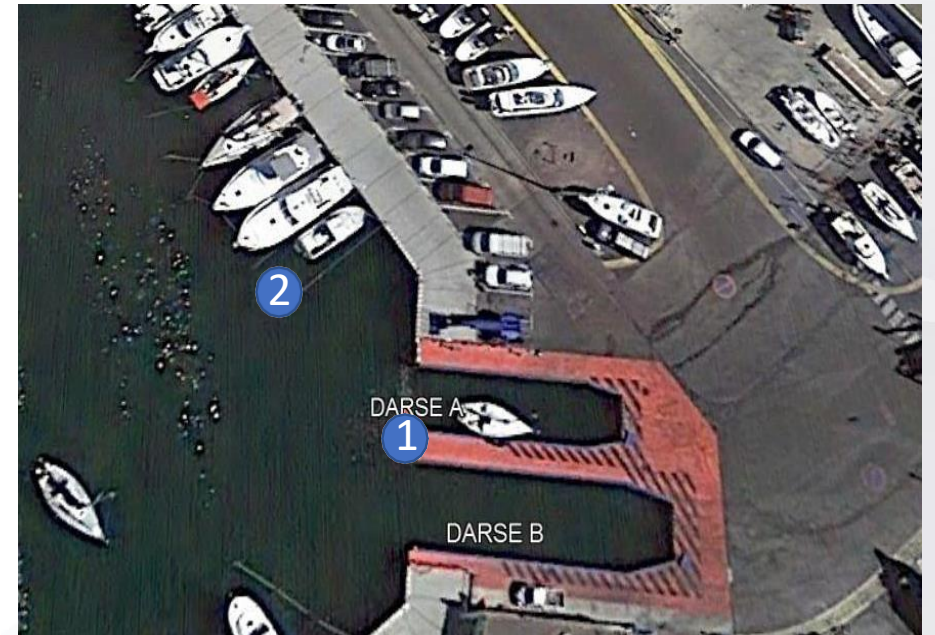
# Méthode analytique

- Conservation :
  - Echantillons aqueux : réfrigérateur (4°C) à l'abri de la lumière après acidification à l'acide nitrique.
  - Phase réceptrice : Congélateur (-18°C) à l'abri de la lumière après séchage sous hotte aspirante.
- Dérivation/Extraction:
  - Dérivation par  $\text{NaBEt}_4$  dans un mélange d'isooctane et d'un tampon acétate, suivi d'une agitation à 300 rpm pendant 30 minutes.
- Analyse
  - Analyse réalisée par un couplage GC-ICP-MS



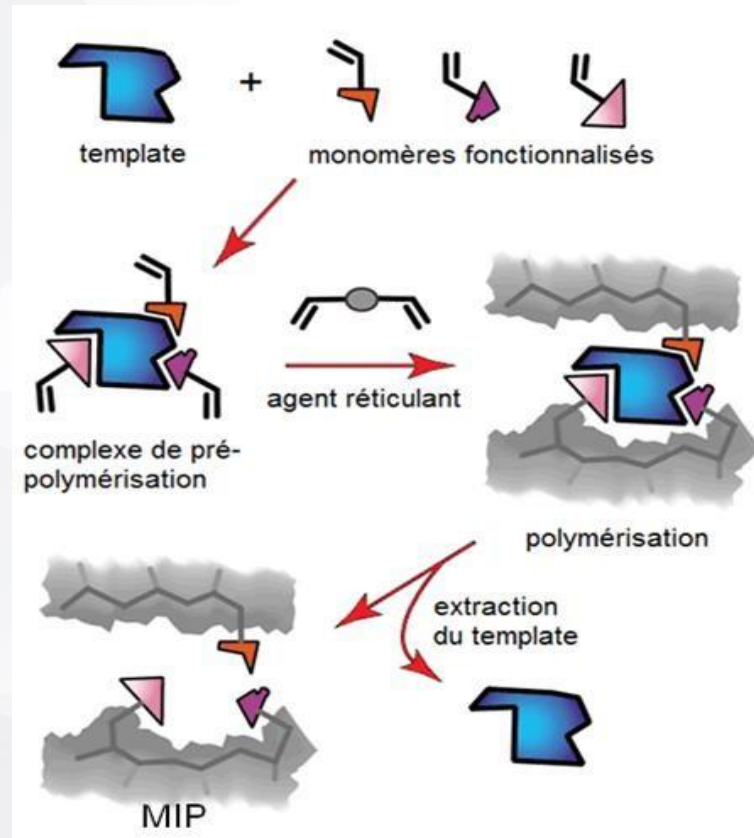
## Calibration in-situ

- Exposition de chemcatchers dans la zone technique du port de Port Camargue entre les darses A et B (concentration constante) pendant 15 jours.
- Prélèvements réguliers (tous les 2 jours).



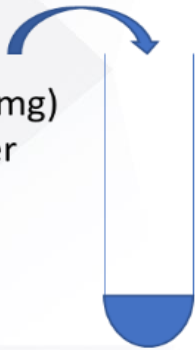


# Synthèse de Polymères à empreinte moléculaire



# Synthèse de Polymères à empreinte moléculaire

- TBT (150mg)
- Monomer (NaMa, 200mg)

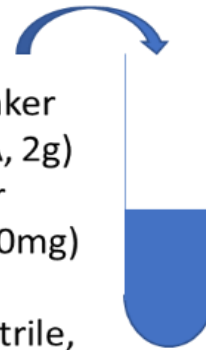


1

5 min de contact



- Cross-linker (EGDMA, 2g)
- Inhibitor (AIBN, 10mg)
- Porogen (acetonitrile, 5mL)



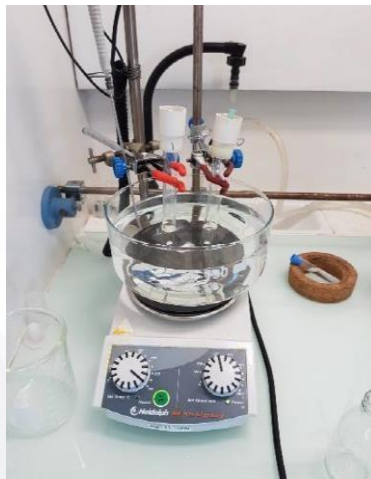
2

24 h bain marie à 65°C



- Broyage, Purification au soxhlet 8h avec 0,1M HCl dans 50 mL MeOH

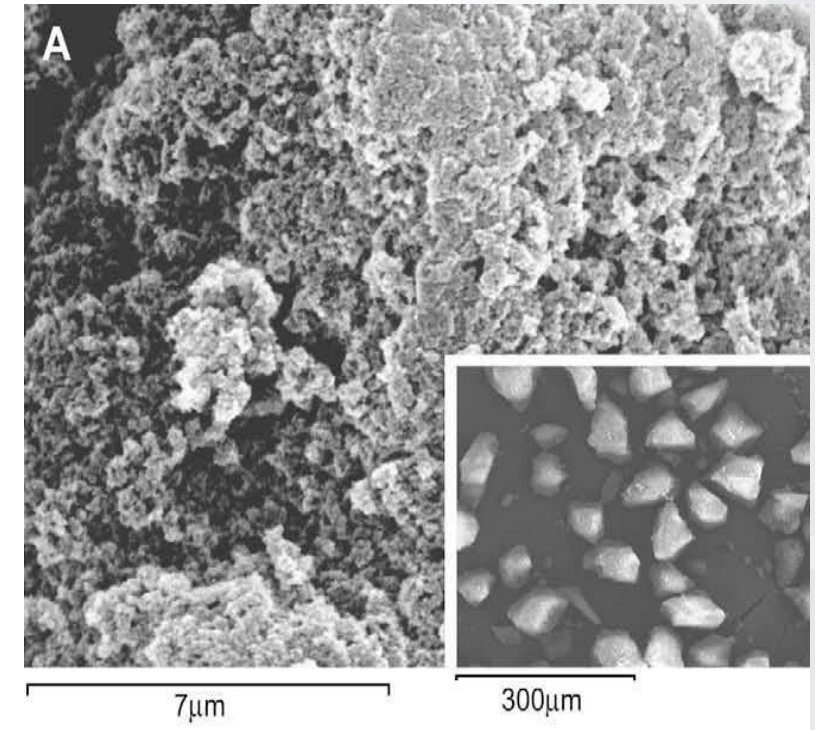
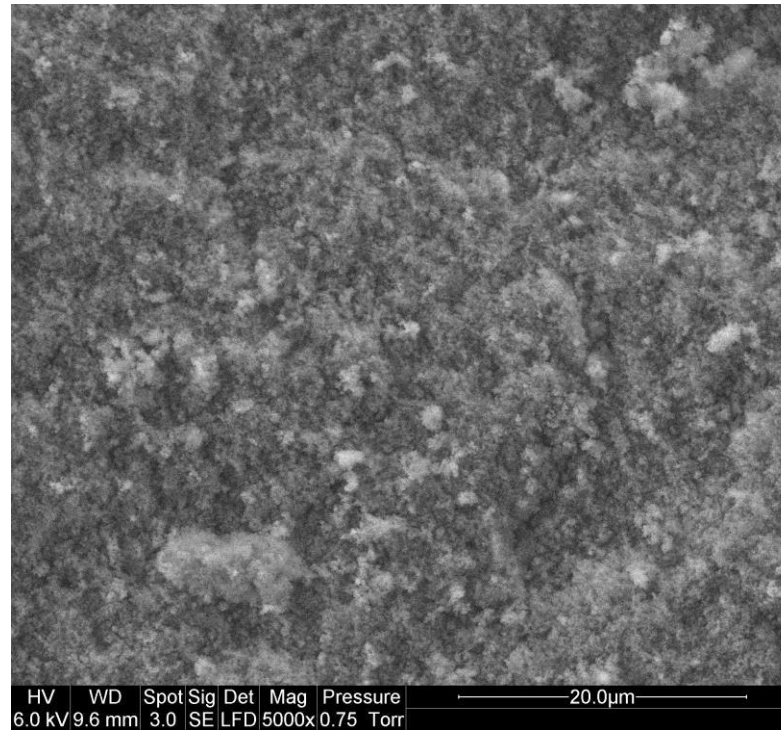
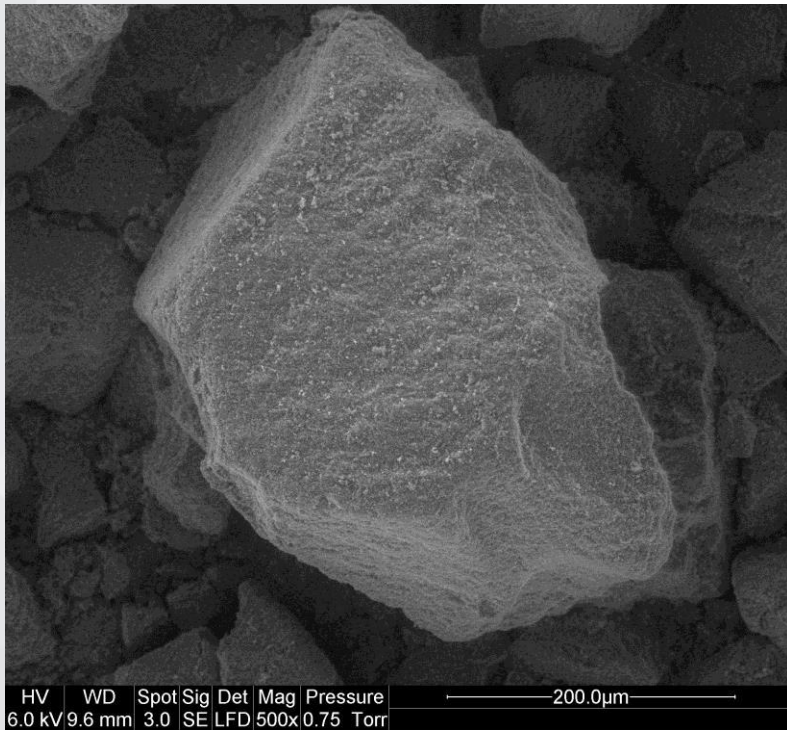
3



Protocole de synthèse réalisés par Gallegos (Gallegos-Gallegos 2009)

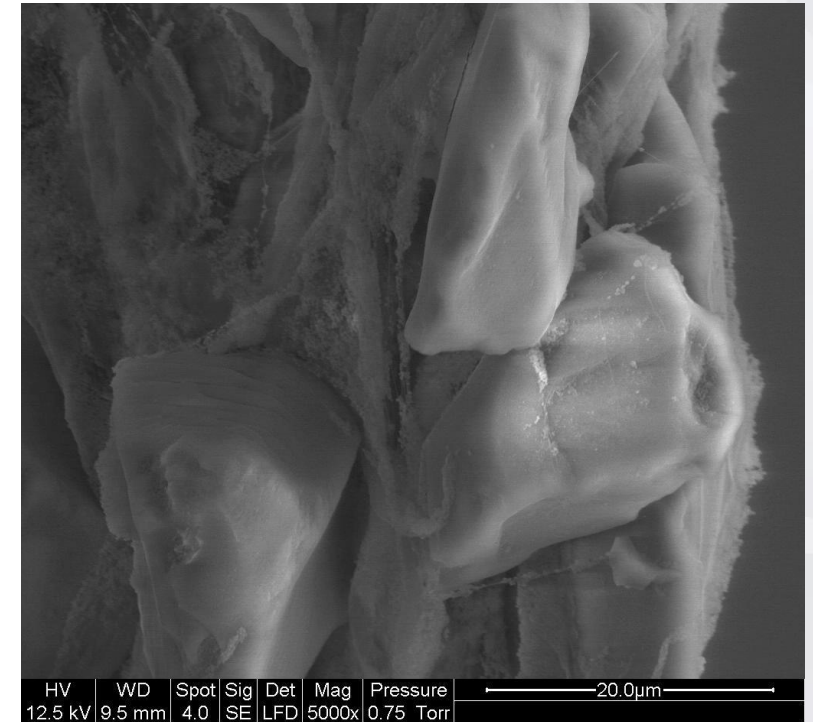
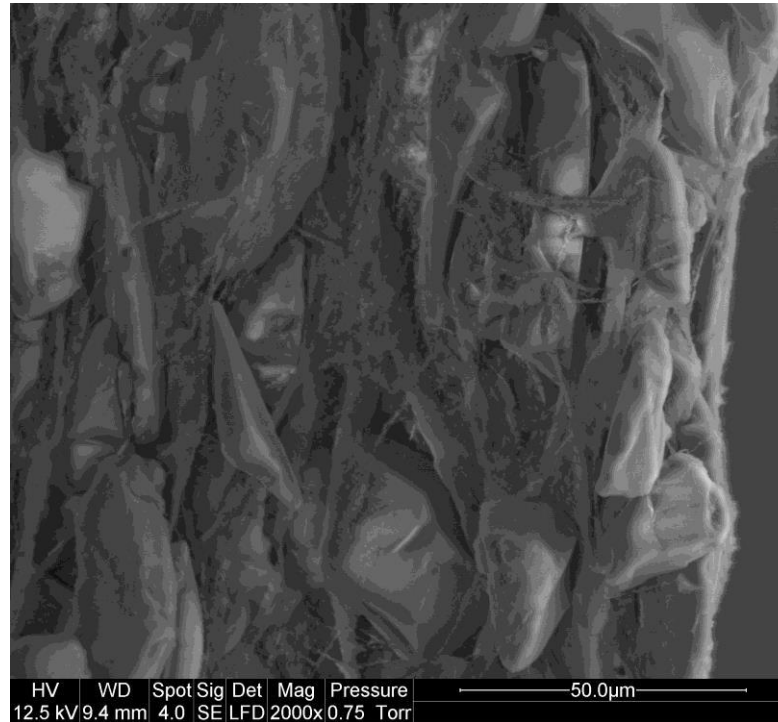
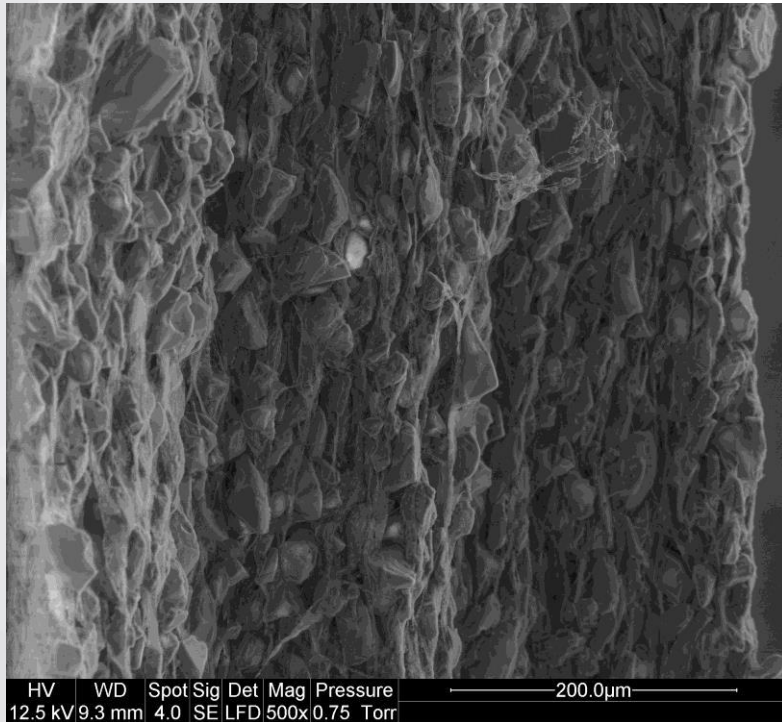


## Comparaison analyses MEB du MIP



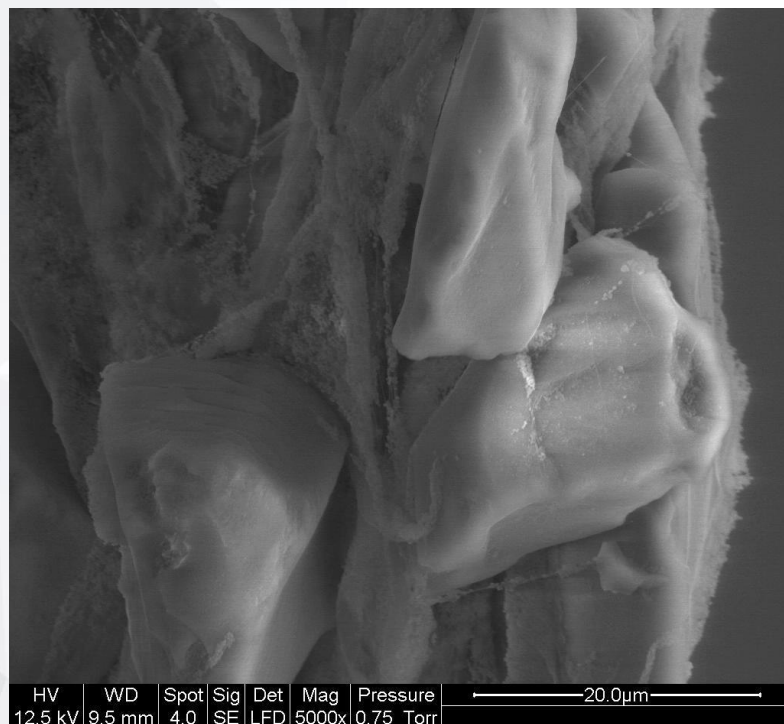
Analyse MEB des MIPs obtenus par Gallegos (Gallegos-Gallegos 2009)

# Analyse MEB des Disques C18

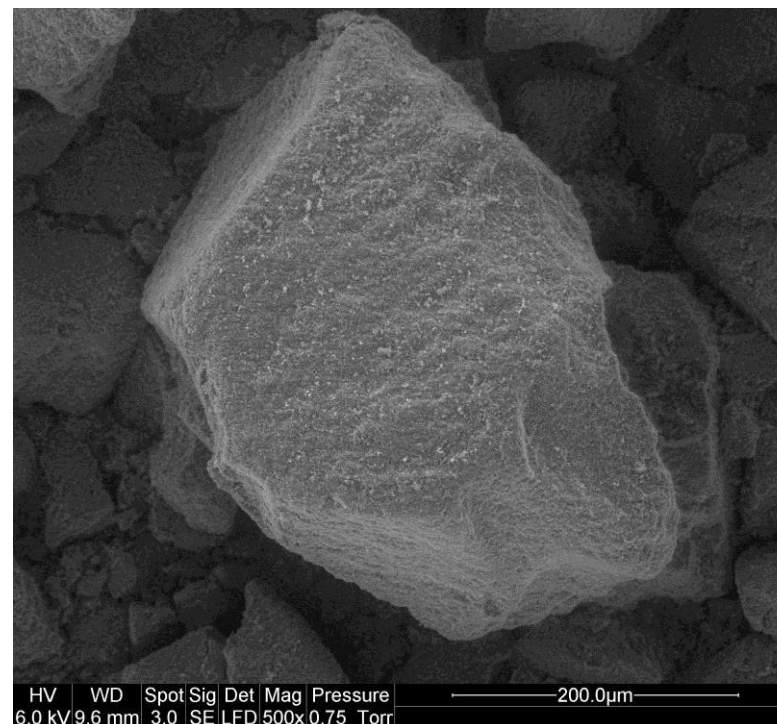




## Comparaison analyses MEB MIP et disque C18



Disque C18 x 5000



MIP x 500

# Nouveau design

