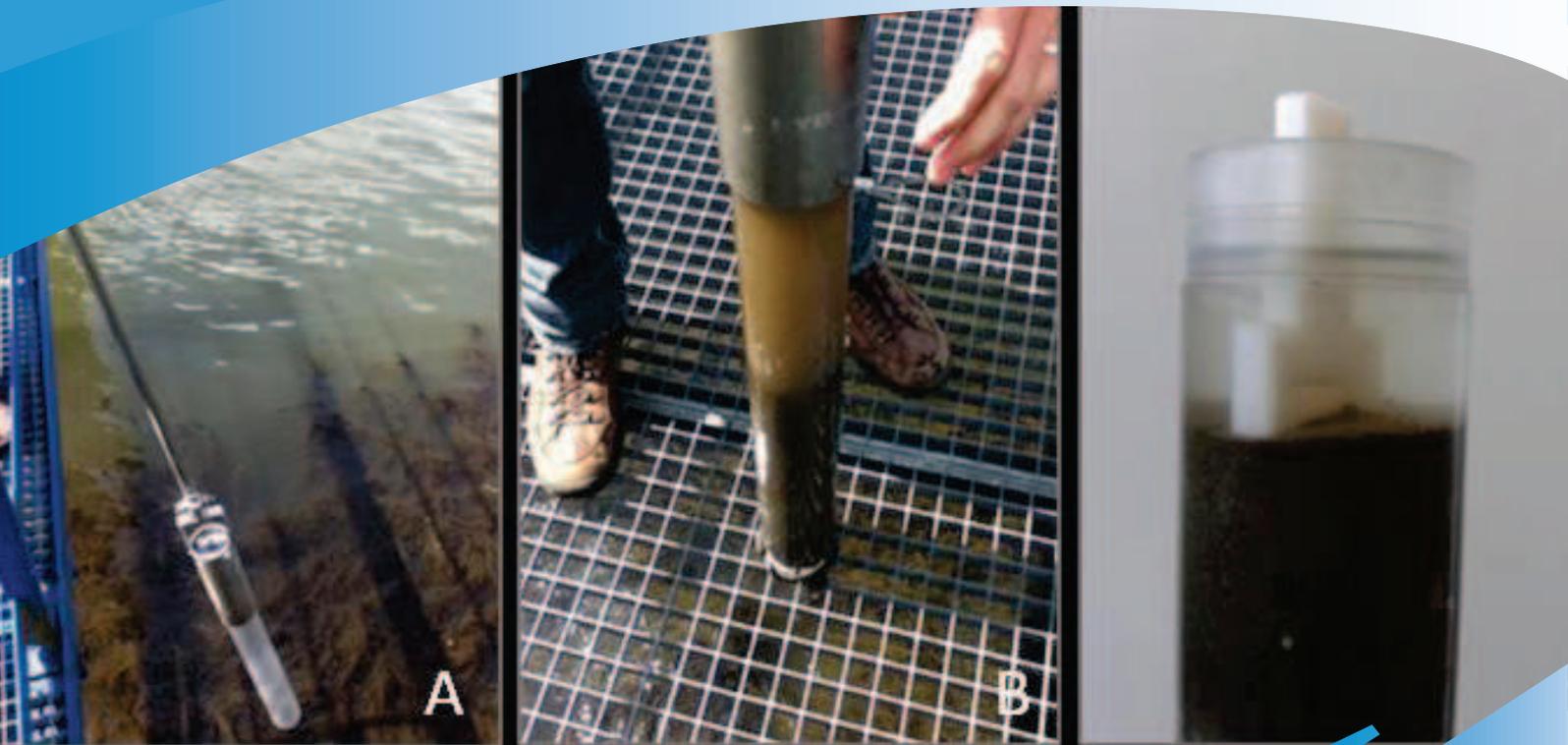


VALIDATION DE FAISABILITÉ D'UTILISATION D'UNE SONDE DGT (DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILM) APPLIQUÉE À LA MESURE IN SITU DES PHOSPHATES DANS LES EAUX SURNAGEANTES ET INTERSTITIELLES (APPLICATION DANS LES PLANS D'EAU ET COURS D'EAU DU BASSIN ARTOIS-PICARDIE)

Octobre 2013



Validation de faisabilité d'utilisation d'une sonde DGT (Diffusive Gradients in Thin film) appliquée à la mesure *in situ* des phosphates dans les eaux surnageantes et interstitielles. Application dans des plans d'eau et cours d'eau du bassin Artois-Picardie

Rapport Scientifique final

L. Lesven*, J. Gorny, Supiandi Nurul Izyan, G. Billon*

Octobre 2013

* Ludovic Lesven
Université Lille 1/Géosystèmes/Chimie & Sédiment
Cité Scientifique, Bât C8, 2^{ème} étage
Ludovic.Lesven@univ-lille1.fr
Tel : +33 (0)3 20 43 85 23
Fax : +33 (0)3 20 43 48 22

Sommaire

Liste des abréviations	4
Introduction	5
I - Généralités	8
I - 1 - Cycle biogéochimique du phosphore en milieu aquatique.....	8
I - 2 - Origine et transfert du phosphore dans le milieu aquatique.....	10
I - 3 - Phosphore et eutrophisation	12
II - Matériel et méthodes.....	14
II - 1 - Stratégie d'échantillonnage	14
II - 2 - Technique de quantification des orthophosphates	14
III - DGT : Capteur passif pour les phosphates en milieu aquatique	17
III - 1 - Théorie	18
III - 2 - Préparation et assemblage des sondes DGT	19
IV - Application	25
IV - 1 - Présentation du site d'étude : L'Escaut canalisé.....	25
IV - 2 - Etude de la colonne d'eau.....	26
IV - 3 - Etude du compartiment sédimentaire.....	30
CONCLUSIONS	32
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	33
ANNEXE N° 1	35
ANNEXE N° 2	37
ANNEXE N° 3	38
Résumé	39

Liste des abréviations

AEAP	Agence de l'Eau Artois-Picardie
DGT	Diffusive Gradient in Thin films
ETM	Eléments Traces Métalliques
ICP-AES	Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry
MES	Matière en Suspension
Metsorb	Poudre nanaocristalline de dioxyde de titane
MO	Matière Organique
NQE	Norme de Qualité Environnementale
NQE-MA	Norme de Qualité Environnementale-Moyenne Annuelle
NQE-CMA	Norme de Qualité Environnementale-Concentration Maximale Admissible
PPM	Partie par million (10^{-6} V/V : équivalent à mg/L)
PPB	Partie par billion (10^{-9} V/V : équivalent à $\mu\text{g/L}$)

Introduction

Le phosphore est un sel nutritif qui est très souvent à l'origine des phénomènes d'eutrophisation des cours d'eau et plans d'eau du bassin Artois-Picardie. Sa forme gazeuse étant quasiment inexistante et les apports parfois abondants (détergents, engrais, stations d'épuration ne traitant pas toujours le phosphore) dans le milieu naturel, les plans d'eau (et dans une moindre mesure les cours d'eau) s'enrichissent progressivement en phosphore. Plus particulièrement, les phosphates sont réactifs vis-à-vis des oxydes de fer, et un pourcentage important des apports se retrouve donc associé à des particules qui sédimentent progressivement. La dégradation de la matière organique qui a souvent lieu dans les couches sédimentaires de surface contribue également à générer du phosphore inorganique dans les sédiments.

Actuellement, seul un nombre limité de techniques permettent de mesurer les phosphates dans les eaux surnageantes et interstitielles à des concentrations de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$. Généralement, la spectrophotométrie est utilisée car elle est simple à mettre en œuvre et la méthode est normalisée (AFNOR, N°T90-023). Les mesures par ICP-MS sont également possibles mais cela nécessite un appareillage haute résolution qui induit des coûts démesurés par rapport à la technique colorimétrique. Enfin, pour des échantillons concentrés en phosphates, la chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique peut également être utilisée.

Les techniques d'échantillonnage des phosphates dans les eaux de surface sont réduites aux prélèvements d'échantillons à l'aide de bouteilles. Dans les sédiments, l'eau interstitielle doit être centrifugée sous azote pour éviter l'oxydation des ions ferreux qui conduisent immédiatement à la (co)précipitation des phosphates avec les hydroxydes de fer fraîchement formés. De plus, à l'interface eau-sédiment, le sédiment est très liquide et les prélèvements en fonction de la profondeur s'avèrent souvent délicats voire impossibles.

La présente étude vise à développer et à tester des capteurs passifs, les sondes DGT (Diffusive Gradients in Thin films), pour la détermination des phosphates dans les eaux interstitielles et surnageantes des plans d'eau et cours d'eau du bassin Artois-Picardie. A l'interface eau-sédiment, la résolution des profils de concentration en phosphates sera de l'ordre du mm ce qui permettra notamment d'estimer les flux diffusifs de phosphates qui ont lieu entre le compartiment sédimentaire et la colonne d'eau surnageante.

Intérêts des capteurs passifs pour la surveillance des milieux aquatiques - La surveillance des milieux aquatiques est aujourd'hui une exigence croissante aux niveaux international, national et

local. Les catégories de masses d'eau étudiées (effluents, eaux potables, eaux de surface [rivière, lac, estuaires], eaux souterraines) corrélées aux différents contextes réglementaires montrent la complexité des méthodes à mettre en place pour le suivi des polluants dans l'eau. Au niveau européen, la Directive Cadre sur l'Eau définit cinq types de surveillance des masses d'eau : (i) le réseau de référence pérenne, (ii) le contrôle de surveillance, (iii) les contrôles opérationnels, (iv) les contrôles d'enquête, (v) les contrôles additionnels. Les suivis effectués sur ces réseaux sont a priori ponctuels.

La DCE vise à évaluer l'état des masses d'eau dans un premier temps puis à atteindre un bon état écologique des eaux d'ici 2015. La surveillance des substances se base sur des normes de qualité environnementale (NQE) prenant en compte la concentration moyenne calculée sur une période d'un an (NQE-MA) et la concentration maximale admissible de la substance (NQE-CMA). Aujourd'hui, face à la complexité des micropolluants (produits pharmaceutiques par exemple) et aux faibles concentrations admissibles, le besoin de développer de nouvelles méthodes analytiques devient impératif. Ainsi, il est difficile de réaliser une mesure représentative de la qualité des eaux dans l'environnement en raison d'échantillonnages ponctuels qui ne prennent pas en compte la variabilité spatio-temporelle. Les méthodologies d'échantillonnage ne sont aujourd'hui pas adaptées au suivi dynamique et à l'évaluation de l'état d'une masse d'eau. Par exemple, le prélèvement et l'analyse d'un litre d'eau par mois, soit 12 litres par an, présente trop d'incertitudes liées : (i) au choix du lieu de prélèvement dans la masse d'eau considérée, (ii) à l'heure de prélèvement dans la journée et (iii) au traitement de l'échantillon, son transport, son stockage (figure 1)...

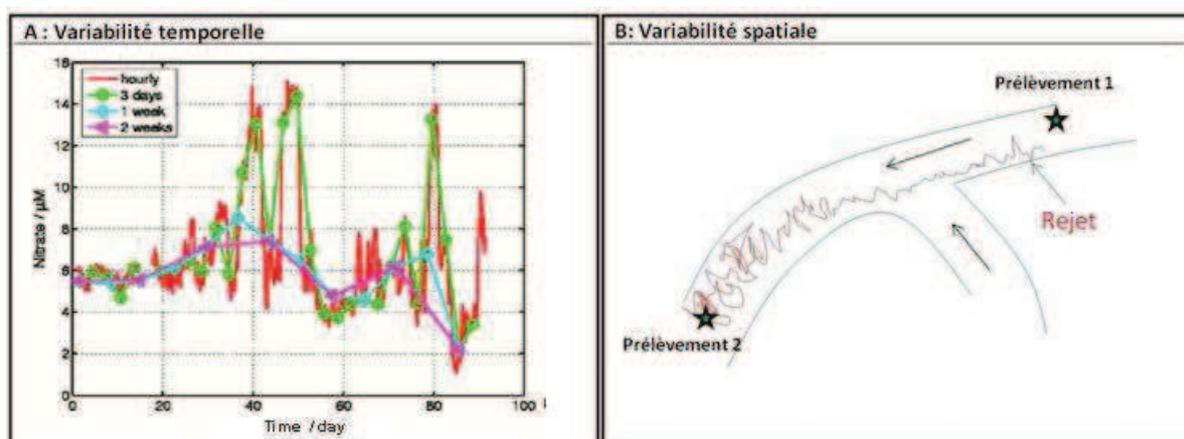


Figure 1 : A) Exemple de variabilité temporelle des nitrates (en $\mu\text{mol/L}$) dans la Baie de Monterey (Californie) en 2006 obtenue à partir du capteur ISUS. La dynamique des nitrates enregistrée à une fréquence horaire est totalement différente de celle enregistrée à une fréquence hebdomadaire (Données issues du site http://www.mbari.org/chemsensor/m1/iskus_m1.htm). B) Exemple de variabilité spatiale. Ici, si le préleveur définit mal son lieu d'échantillonnage (position 2), il risque de surestimer la concentration de l'espèce considérée due à un rejet ponctuel situé en amont.

De plus, se pose souvent la question de ce qui est mesuré réellement. A titre d'exemple, l'analyse des métaux dans une eau après filtration à 0,45 µm et acidification représente la fraction totale dissoute mais ne permet, en aucun cas, d'évaluer leurs spéciations, donc leurs toxicités réelles ni leurs fractions potentiellement disponibles pour l'activité biologique.)

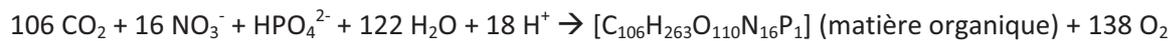
Pour répondre en partie à ces questions et aux problèmes précédemment posés, l'échantillonnage passif peut être une alternative aux prélèvements ponctuels. Ce type d'échantillonnage présente plusieurs avantages dont la possibilité de mesurer la fraction libre dissoute d'une espèce donnée (souvent la plus « potentiellement » biodisponible), l'intégration temporelle (moyenne des concentrations d'une espèce sur 2-3 jours), plus représentative et la pré-concentration d'une espèce difficile à détecter. De plus, les méthodes d'analyse d'un échantillonneur passif sont les mêmes que pour un échantillon ponctuel. Les capteurs passifs (DGT) pour les métaux, nutriments et sulfures existent déjà et sont aujourd'hui largement démocratisés dans le monde de la recherche. Des progrès récents ont été réalisés pour l'utilisation de ces capteurs tels que des essais interlaboratoires (Miege et al., 2012) ou la mise en place d'une norme ISO (ISO 5667-23:2011) qui fournit des conseils sur la mise en place de ces capteurs dans le milieu aquatique.

Finalement les principaux obstacles pour l'utilisation de ces échantillonneurs passifs en France et dans la plupart des pays européens sont aujourd'hui liés aux problèmes de réglementation à la validation des échantillonneurs, à la formation des opérateurs à ce nouvel outil, au manque de contrôle de qualité... Toutefois, les Agences de l'environnement au Royaume-Uni commencent à s'approprier ces capteurs passifs depuis quelques années pour le screening, principalement, et pour le contrôle d'investigation.

Ce présent rapport vise à montrer l'intérêt d'utiliser l'échantillonneur passif DGT associé à une résine spécifique aux orthophosphates. Dans cette étude, la résine ferrihydrite et la résine Metsorb sont testées aussi bien dans la colonne d'eau que dans le compartiment sédimentaire.

I - Généralités

Le phosphore est un des éléments clés nécessaires pour la croissance des plantes et des animaux. Il représente 0,7% de la croûte terrestre. Le phosphore, sous sa forme élémentaire est très toxique et peut être bioaccumulé. Dans les eaux naturelles, le phosphore peut exister sous formes organiques et/ou inorganiques : orthophosphates, polyphosphates, et phosphates organiques. La forme « ortho » est produite par des processus naturels et est présente dans les sédiments et les eaux naturelles. Les polyphosphates sont essentiellement présents dans les eaux de traitement de chaudières mais aussi et surtout dans les détergents. Lorsqu'ils arrivent dans le milieu aquatique, les polyphosphates se dégradent en orthophosphates. Le phosphore organique joue un rôle important dans la nature et son apparition peut résulter de la dégradation des pesticides organiques contenant des phosphates. Ils peuvent exister en solution, sous formes particulières ou encore intégrés aux organismes aquatiques [il entre dans la composition des acides nucléiques, des phospholipides, de l'AMP, l'ADP et ATP]. Le phosphore est assimilé par les végétaux sous forme inorganique soluble (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-}) selon la réaction suivante :



où le rapport de Redfield C/N/P est de 106/16/1. Dans le milieu naturel, le carbone étant toujours en excès, l'azote et le phosphore sont alors des facteurs limitants pour le développement et la croissance végétale.

I - 1 - Cycle biogéochimique du phosphore en milieu aquatique

Dans les milieux aquatiques, divers mécanismes permettent les échanges de phosphore entre les phases liquide et solide. Ils sont illustrés par le schéma suivant (Figure 2) qui montre aussi les processus physiques d'échange à l'interface eau-sédiment. Afin d'évaluer la possibilité de relargage du phosphore sédimentaire vers l'eau de surface, il est indispensable de comprendre les principaux mécanismes responsables des échanges de composés phosphorés entre les phases solide et liquide :

- **activité biologique** : le phosphore inorganique dissous (PID) est assimilé par le phytoplancton dans la zone euphotique. Le zooplancton utilise alors la biomasse produite, et le phosphore est transporté en partie dans la chaîne alimentaire. Le phosphore organique est produit lors de la mort des organismes, sous forme détritique. Il peut aussi être excrété par le phytoplancton sous forme dissoute. Le phosphore organique est transformé par les microorganismes en phosphate (= PID). Ce mécanisme est la minéralisation.

- **adsorption** et **désorption** : les substances dissoutes peuvent s'adsorber sur les composants des particules en suspension dans l'eau et être ensuite désorbées. Ces deux processus permettent de réguler les concentrations des phases liquide et solide.

- **précipitation** : c'est la réaction d'au moins deux espèces d'une solution par leur combinaison mutuelle dans un nouveau composé solide. Les processus de précipitation et de dissolution sont en général plus lents que les réactions d'adsorption et de désorption (Rao et Davidson, 1982).

Trois mécanismes physiques permettent l'échange de phosphore à l'interface eau - sédiment:

- **diffusion** : c'est une migration des ions du milieu le plus concentré vers le moins concentré. Un gradient de concentration entre l'eau interstitielle et l'eau au contact de la surface du sédiment induit donc une diffusion moléculaire entre les deux compartiments. Le flux de diffusion à l'interface eau-sédiment peut-être calculé par la première loi de Fick (équation 1) adaptée aux sédiments (Krom et Berner, 1980) :

$$Fd = -\phi Ds \phi \left(\frac{dC}{dz} \right) \quad \text{(Équation 1)}$$

avec Fd : flux de diffusion ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

ϕ : porosité du sédiment

Ds : coefficient de diffusion dans les sédiments ($\text{m}^2.\text{h}^{-1}$)

dC/dz : gradient de concentration à l'interface eau-sédiment ($\mu\text{mol.m}^{-3}.\text{m}^{-1}$)

- **bioturbation** : elle correspond au brassage des sédiments par les organismes benthiques. Elle entraîne la dilution des composés sédimentaires dans la colonne d'eau et provoque le plus souvent un enrichissement en sels nutritifs de cette dernière (Petr, 1976 ; Donaghay et Klos, 1985). Ce brassage induit aussi une oxygénation des sédiments.

- **remise en suspension** et **sédimentation** : les courants de marée, l'action des vagues, la turbulence induite par le vent, le trafic fluvial, peuvent être responsables d'une remise en suspension des sédiments. Son intensité va aussi dépendre des propriétés granulométriques et géologiques du sédiment. La sédimentation des particules est une voie physique importante de transfert et de stockage du phosphore dans les sédiments.

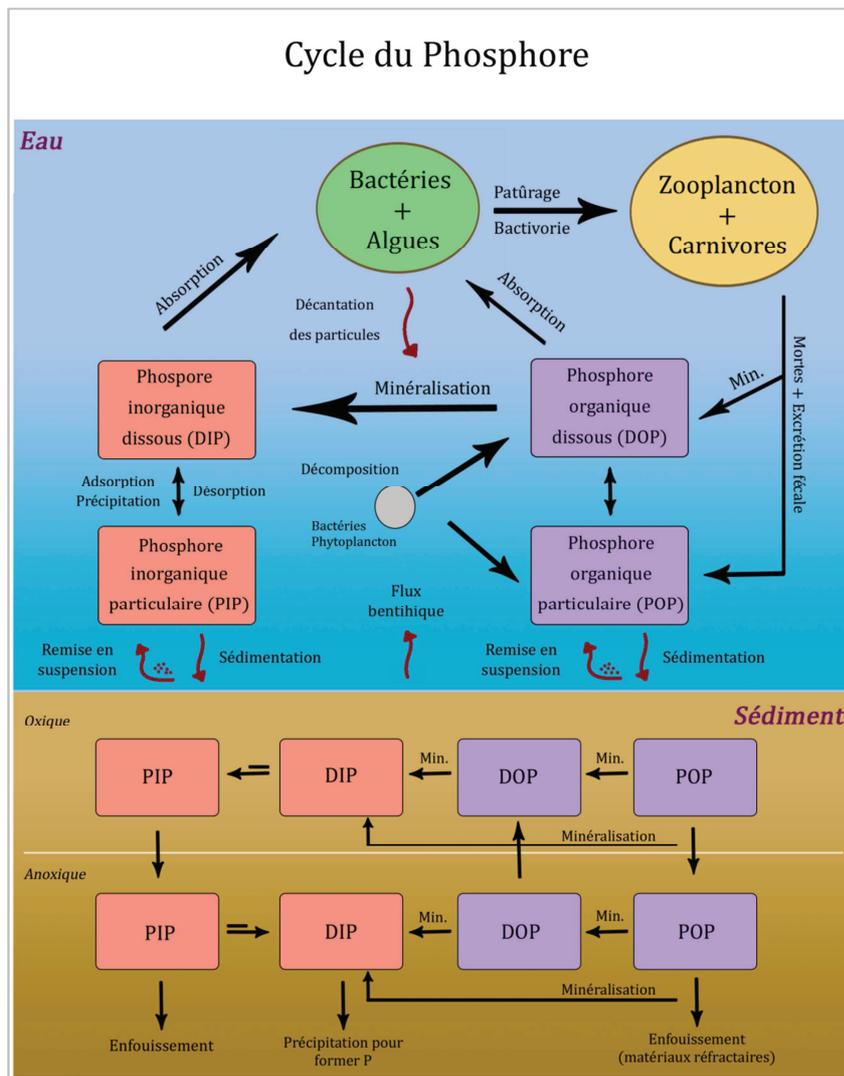


Figure 2 : Cycle du phosphore dans les milieux aquatiques (réadapté d'après House, 2002)

I - 2 - Origine et transfert du phosphore dans le milieu aquatique

Pratiquement tout le phosphore en milieu terrestre est dérivé de l'altération des phosphates de calcium des roches de surface, principalement de l'apatite. Le phosphore minéral contenu dans les roches ignées du sol se trouve à l'état insoluble (par exemple phosphate de calcium, phosphate de fer, phosphate d'aluminium) à des pH inférieurs à 6 ou supérieurs à 7. Bien que les sols contiennent un grand volume de phosphore, une petite partie seulement est accessible aux organismes vivants.

Le phosphore est transformé dans les écosystèmes terrestres et aquatiques en phosphore organique par le métabolisme des êtres vivants. Par exemple, il est absorbé par les plantes et transféré aux animaux par leur alimentation. Le cycle du phosphore est unique parmi les cycles biogéochimiques

majeurs car cet élément ne possède pas de formes volatiles. Par conséquent, il n'affecte pratiquement pas l'atmosphère, contrairement à celui de l'azote ou du carbone.

Une partie du phosphore est recyclé dans les sols à partir des excréments des animaux et de la matière organique morte. Une autre fraction du phosphore se dépose au fond des systèmes aquatiques sous forme d'organismes morts ou de particules et est intégrée aux sédiments où il est progressivement minéralisé. Dans le sédiment, le phosphore inorganique en phase solide est présent sous deux formes : (i) des phosphates adsorbés à la surface des particules minérales et notamment des oxydes de fer (III), et (ii) des sels insolubles notamment l'apatite : $\text{Ca}_5(\text{X}(\text{PO}_4^{3-})_3)$ avec $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{OH}^-$.

La dégradation de la matière organique (MO) dans le sédiment par les bactéries (figure 3) nécessite un accepteur d'électrons (oxygène dissous > nitrates > oxydes de manganèse et de fer > sulfates). Lors de cette minéralisation de la MO associée aux processus diagénétiques, deux réactions importantes vont potentiellement modifier la mobilité des phosphates : la réduction des oxydes de fer (III) et la réduction bactérienne des sulfates.

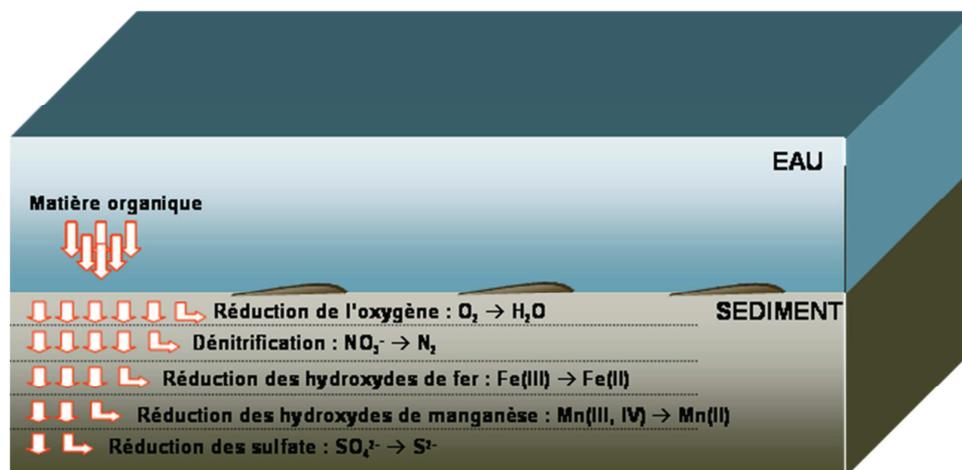


Figure 3 : Séquence des oxydants successifs utilisés par les bactéries pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments

La réduction bactérienne des oxydes de fer (équation 2), lors de la diagenèse précoce, va entraîner une désorption des phosphates qui vont alors pouvoir rediffuser sous forme de flux soit de la zone anoxique à la zone oxique du compartiment sédimentaire dans le cas d'un système oligotrophe soit de la zone anoxique à la colonne d'eau dans le cas d'un système eutrophe (Lehtoranta et al., 2009).



La réduction bactérienne des ions sulfates (équation 3) et la précipitation par les sulfures des ions Fe^{2+} formés précédemment, vont empêcher la production de la vivianite $Fe_3(PO_4)_2$ et stabiliser les phosphates dans les eaux interstitielles du sédiment.



La figure 4 montre par ailleurs que la modification de paramètres physico-chimique (pH, température, salinité...) et/ou biologique (bloom, bioturbation) couplée aux effets saisonniers et aux phénomènes de remises en suspension du sédiment (trafic fluvial, vents...) entraîne une modification de la répartition des phosphates disponibles à l'interface eau-sédiment ainsi que les flux benthiques. Par exemple, dans un milieu oligotrophe oxygéné, les phosphates seront principalement « piégés » sur les sites actifs des hydroxydes de fer, alors qu'en absence d'oxygène, la réduction de ces oxydes provoquera la libération des phosphates dans la phase dissoute.

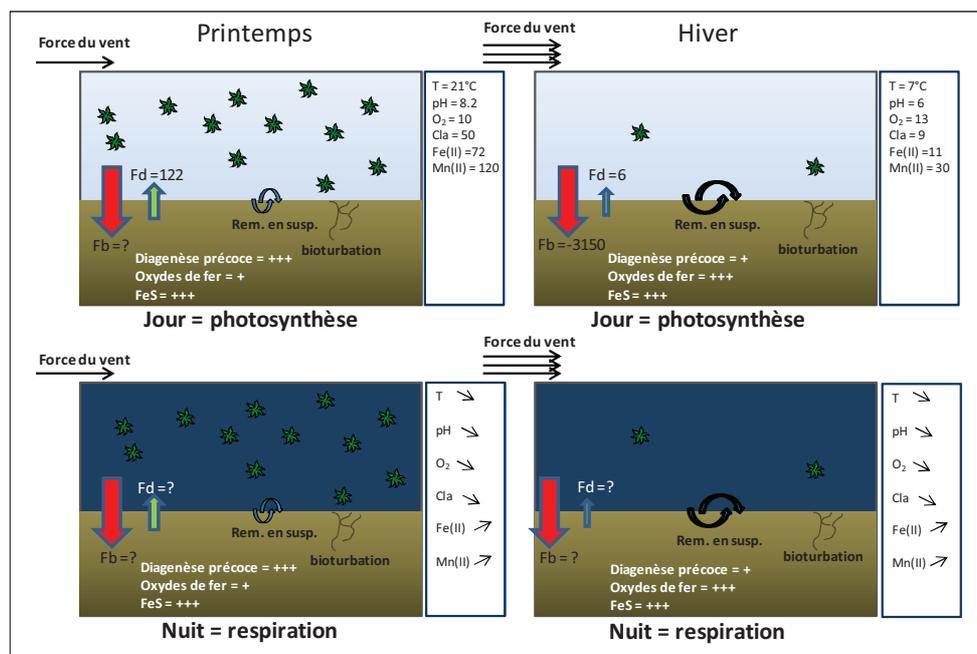


Figure 4 : Schémas conceptuels de certains processus biologiques et physico-chimiques pouvant affecter les flux diffusifs et benthiques du phosphate dans un milieu aquatique. L'effet saisonnier ainsi que l'alternance photosynthèse/respiration y est représentée. Les chiffres mentionnés sur les schémas correspondent aux données collectées sur l'Etang du Vignoble. Les flux diffusifs (Fd) et les flux benthiques (Fb) sont en nmol/m²/h. L'oxygène dissous est en mg/L, la chlorophylle a en µg/L et le Fe(II) et le Mn(II) en ppb. (Prygiel, Lesven et Billon, 2012)

I - 3 - Phosphore et eutrophisation

L'eutrophisation est un déséquilibre de l'écosystème aquatique engendré par la présence d'éléments nutritifs en excès. L'abondance du phosphore est à l'origine de la prolifération d'algues. Environ 40

éléments sont nécessaires à la croissance et à la reproduction du système algal dans une rivière parmi lesquels : des éléments abondants (C, O et H), des macronutriments (éléments majeurs : N, P, S), des vitamines, Fe, Si, K, Ca, etc., des micronutriments (éléments traces : Cu, Zn, Cl), et parmi les éléments présents dans les végétaux, P est proportionnellement le plus rare dans la lithosphère : c'est l'élément limitant en milieu tempéré. Dans une cellule algale, le rapport N/P est compris à peu près entre 7 et 10. Si ce rapport est supérieur à 10, le phosphore est alors limitant. Au contraire, s'il est inférieur à 10, l'azote sera considéré comme limitant avec pour possible conséquence l'apparition de cyanobactéries fixatrices d'azote atmosphérique. Dans le bassin Artois-Picardie, beaucoup de cours d'eau étaient encore classés orange ou rouge en 2004, signe de systèmes eutrophes (figure 5).

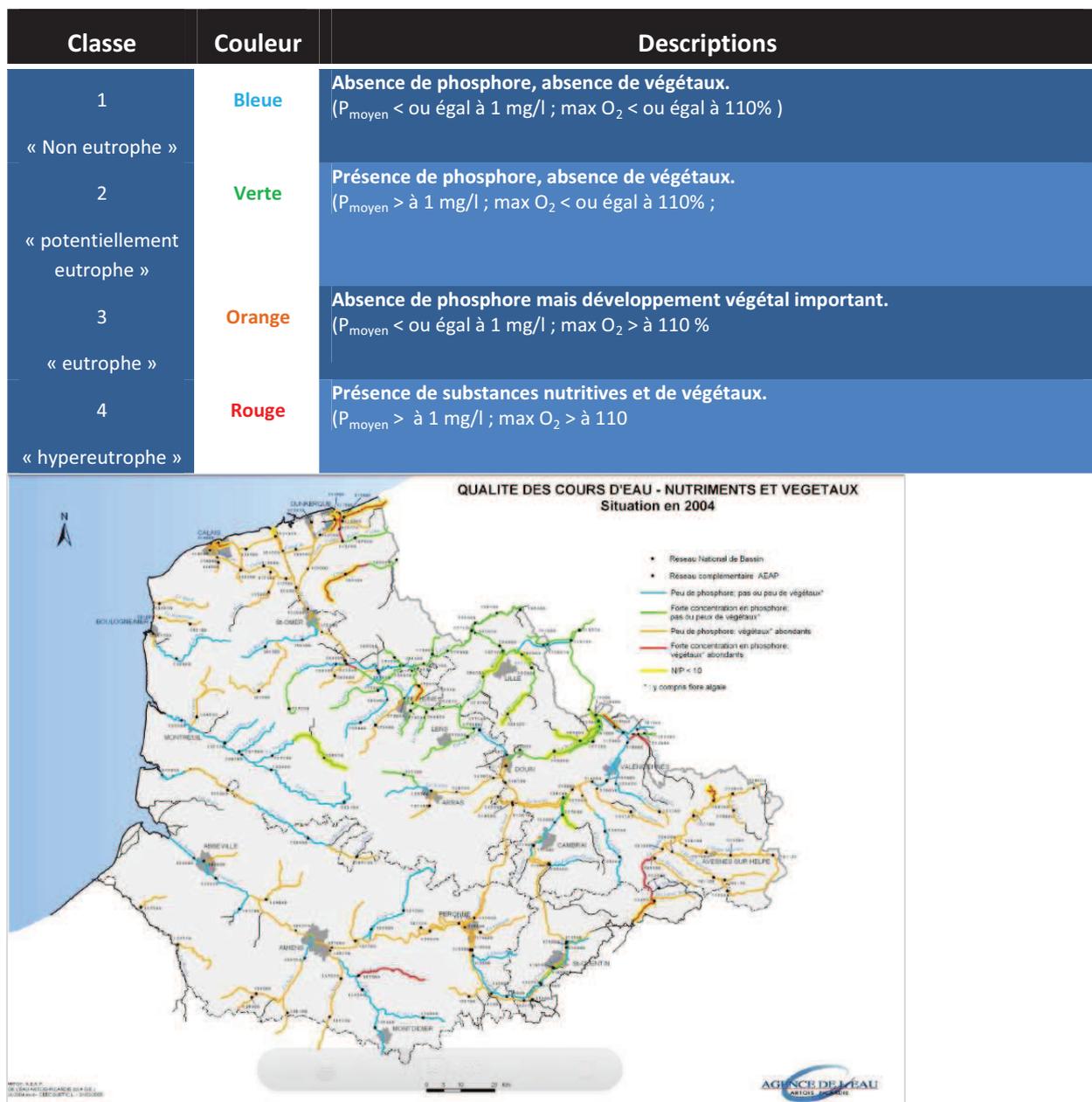


Figure 5 : Qualité des cours d'eau en 2004 (source Site Internet AEAP)

II - Matériel et méthodes

II - 1 - Stratégie d'échantillonnage

Eau - Des bouteilles en téflon de 1 L ont été utilisées pour le prélèvement d'échantillons dans la colonne d'eau. Des aliquotes sont ensuite filtrées à l'aide de seringues de 20 mL munies de filtre en acétate de cellulose (0,45µm de diamètre de pore). Chaque échantillon est alors conservé à -20 °C et à l'obscurité avant analyse des orthophosphates.

Sédiment - L'étude de la colonne sédimentaire représente parfois un défi tant la matrice est complexe dans sa composition. Le sédiment est constitué d'une phase solide et d'une phase liquide en étroite interaction l'une et l'autre. Ce système biphasé peut très vite évoluer sous l'influence de nombreux paramètres extérieurs résultant d'un déséquilibre solide/liquide. Les perturbations liées au prélèvement peuvent affecter en outre la spéciation des espèces présentes dans l'échantillon. Par exemple, une modification de l'anoxie initiale, de la température ou du pH au cours du traitement peut rapidement conduire à des résultats qui ne refléteront pas la réalité du milieu sédimentaire analysé. De plus, la présence d'organismes vivants peut modifier considérablement la répartition des nutriments comme le phosphate. Enfin, la compaction et la pression peuvent agir sur la répartition spatiale des espèces présentes à différentes profondeurs du sédiment. Il est donc aisé de comprendre l'intérêt de réaliser un prélèvement en adéquation avec l'information que l'on veut atteindre.

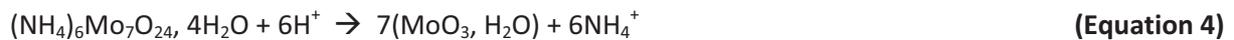
Les eaux interstitielles du sédiment pour l'analyse des phosphates ont été prélevées à l'aide d'un carottier manuel constitué de tubes en polyéthylène de 40 cm de long et de 7 cm de diamètre. Chaque carotte a ensuite été découpée en tranche de 2 cm à l'aide d'une table à découper munie d'un sac à gant permettant de travailler en milieu inerte (N₂). Chaque tranche est ensuite centrifugée à 3500 tr/min. La phase liquide est alors filtrée à 0,45 µm (filtre en acétate de cellulose) avant d'être analysée à l'aide des techniques classiques.

II - 2 - Technique de quantification des orthophosphates

Plusieurs méthodes de dosage des orthophosphates dans le milieu aquatique existent et peuvent être utilisées après un échantillonnage classique ou après déploiement d'un capteur passif. Parmi ces méthodes, on retrouve classiquement la spectrophotométrie basée sur la formation d'un complexe bleu, la chromatographie ionique, les méthodes de spectroscopie atomique et finalement la voltampérométrie. Chacune de ces techniques d'analyses présente des avantages et des

inconvenients qu'il convient de prendre en compte pour l'analyse de routine des orthophosphates dans les écosystèmes aquatiques. Par exemple, le coût de l'analyse, le prétraitement, la simplicité de mise en œuvre, les limites de quantification ou encore la possibilité d'utilisation sur le terrain sont à prendre en compte. Notons que pour chacune de ces techniques, l'échantillon est préalablement filtré sur filtre en acétate de cellulose à 0,45 µm avant analyse.

Spectrophotométrie UV-Visible - Cette méthode consiste à faire réagir les ions phosphates PO_4^{3-} en milieu acide avec le molybdate d'ammonium (équation 4 et 5) pour former un complexe phosphomolybdique de couleur bleue, après réduction par l'acide ascorbique (équation 6). Un dosage par spectrophotométrie dans le visible (figure 6) à la longueur d'onde de 720 nm est ensuite réalisé (Murphy et Riley, 1972). La concentration mesurée est directement proportionnelle à la loi de Beer Lambert. Cette méthode, largement utilisée, est la méthode de référence pour l'analyse des orthophosphates dans le milieu aquatique aussi bien en eau douce qu'en eau de mer. Cette technique analytique peut être automatisée. Elle présente une limite de quantification de 0,005 ppm soit $5 \mu\text{g L}^{-1}$.



Chromatographie ionique - Les orthophosphates présents dans la colonne d'eau d'un système aquatique peuvent être dosés par chromatographie ionique. Les anions en général et les orthophosphates en particulier sont détectés grâce à un détecteur conductimétrique. La chromatographie ionique permet l'analyse qualitative (par séparation des espèces) et quantitative des phosphates présents dans un échantillon liquide filtré à 0,45 µm. Le principe de cette technique est la séparation des ions et/ou des composés polaires (séparés selon leur densité de charge) présents dans l'échantillon (figure 6). Les composés sont entraînés par la phase mobile (KOH) et leur séparation résulte de leurs interactions avec les sites ioniques de la phase stationnaire. La limite de quantification des orthophosphates avec cette méthode est en général de l'ordre de $30 \mu\text{g L}^{-1}$.

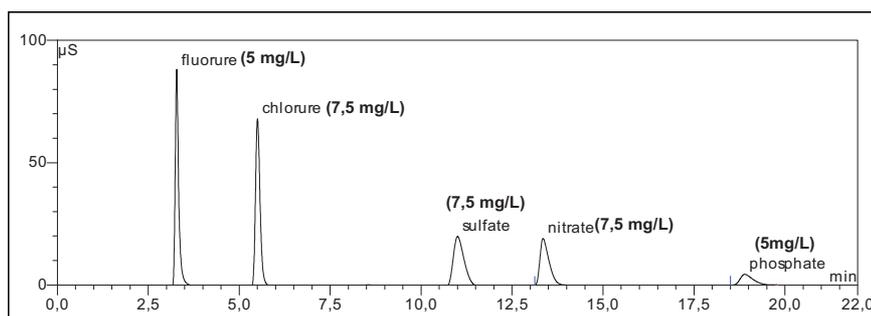


Figure 6 : Exemple de chromatographe obtenu pour 5 mg/L de F^- et de PO_4^{3-} et pour 7,5 mg/L de Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- avec une colonne anionique de type AS18 (Chromatographie Dionex)

Méthodes spectroscopiques [ICP-AES et ICP-MS] - Méthodes pour le dosage des éléments dissous, elles s'appliquent à une trentaine d'éléments dont le phosphore. La spectrométrie d'émission atomique repose sur l'émission de raies lumineuses spécifiques par les atomes et ions excités à haute température (6000 - 10000 K) dans un plasma d'argon. Ces raies sont séparées grâce à une combinaison réseau – prisme puis détectées simultanément par un détecteur CCD (dispositif à couplage de charge). La spectrométrie de masse repose sur la formation d'ions dans le plasma d'argon puis sur leur séparation en fonction du rapport m/z (masse/charge) qui a lieu dans un analyseur de masse. Les ions ainsi séparés sont finalement comptés par un transducteur de type multiplicateur d'électrons. Compte tenu des interférences additionnelles spécifiques observées, des effets de mémoire et de matrices, les limites de quantification sont respectivement pour l'ICP-AES de 0,05 ppm et pour l'ICP-MS de 0,01 ppm. Ces méthodes spectroscopiques sont onéreuses (investissement et fonctionnement) et ne permettent pas d'envisager de suivi sur site.

Méthodes électrochimiques - Les orthophosphates vont réagir en milieu acide ($pH < 1$) avec les molybdates pour former un complexe phosphomolybdique électroactif détectable par des méthodes électrochimiques classique telles que la chronoampérométrie ou la voltampérométrie cyclique. Par exemple, à l'aide d'un système à 3 électrodes (par exemple Au/Pt/Ag/AgCl, $[KCl]=3M$) contrôlées par un potentiostat, des balayages de potentiel sont réalisés en voltammétrie cyclique (figure 7) de 0,2 à 0,7 V. Deux vagues d'oxydation (Mo^I / Mo^{III} et Mo^{III} / Mo^V) et deux vagues de réduction (Mo^V / Mo^{III} et Mo^{III} / Mo^I) sont directement quantifiables et permettent d'obtenir la concentration en orthophosphates dans le milieu aquatique après calibration. Ces méthodes électrochimiques sont rapides, peu onéreuses et adaptables en ligne sur le terrain. La limite de détection (par voltammétrie cyclique) est de 0,05 ppm soit $50 \mu g L^{-1}$.

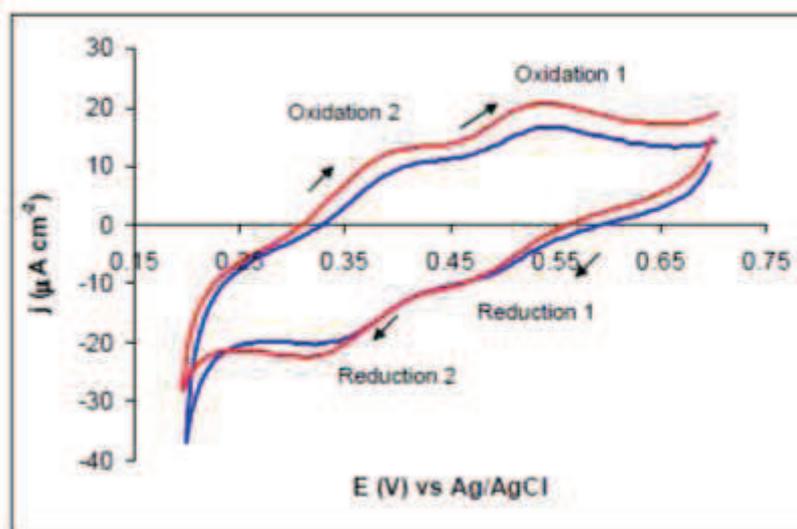


Figure 7 : Voltampérométrie cyclique enregistrée sur un potentiostat μ Autolab III à l'aide d'une électrode disque d'or (3 mm, 50 mV s^{-1}) pour $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de complexe phosphomolybdique (Jonca et al., 2012).

III - DGT : Capteur passif pour les phosphates en milieu aquatique

L'échantillonneur passif DGT (Diffusive Gradient in Thin films) a été développé par Davison et al (1991). Le principe de la technique DGT repose sur la diffusion des espèces provenant des eaux interstitielles au travers d'un gel diffusif en polyacrylamide d'épaisseur connue avant de se complexer à une résine. Ces deux gels sont recouverts d'un filtre en acétate de cellulose ($0,45 \mu\text{m}$) permettant de limiter l'effet abrasif du sédiment. Le tout est apposé sur un support en plastique (piston ou rectangulaire) prévu à cet effet et maintenu par une fenêtre, également en plastique. Le tableau 1 présente différentes résines utilisées pour diverses espèces analysées.

Tableau 1: Exemples des résines utilisées pour la technique DGT (¹Teasdale et al., 1999 ; ²Garmo et al., 2003 ; ³Zhang et al., 1998 ; ⁴Panther, 2010 ; ⁵Docekalova, 2004)

Espèces étudiées	Sulfures ¹	Métaux (As, Cd, Ni, Cr, Zn ..) ²	Phosphates ^{3,4}	Mercure ⁴
Résine	Agl	Chelex	FeOOH ou TiO ₂	Spheron-Diol

III - 1 - Théorie

La technique DGT est utilisée pour la mesure quantitative d'espèces labiles dans un système aquatique par accumulation *in situ*. Elle se base sur la diffusion en régime stationnaire de l'analyte au travers d'un gel diffusif en supposant qu'à la surface de la résine, sa concentration est nulle. Le calcul de la concentration dans les eaux interstitielles est ensuite réalisé en utilisant également la première loi de Fick (Figure 8).

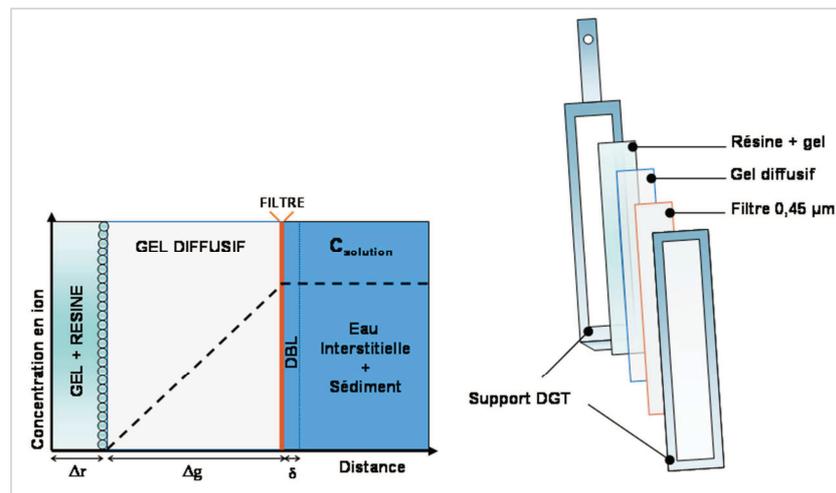


Figure 8 : Dispositif expérimental d'une sonde DGT pour le sédiment et représentation schématique du gradient de concentration en espèce libre étudiée obtenu à partir d'une sonde DGT dans une solution de concentration $C_{solution}$.

La sonde DGT se compose d'une couche de résine chélatante (ici la ferrihydrite ou TiO_2) d'épaisseur Δr , séparée de l'échantillon par une couche de gel perméable d'épaisseur Δg (Figure 8). Entre la couche de gel diffusif (incluant la membrane) et la solution, il existe une région appelée couche limite de diffusion (DBL, Diffusive Boundary Layer) d'épaisseur δ , où le transport des ions est uniquement lié à la diffusion moléculaire. Les phosphates présents dans la colonne d'eau ou dans les eaux interstitielles du sédiment vont diffuser à travers deux membranes, le filtre en acétate de cellulose (0,45 μm) puis le gel diffusif en polyacrylamide (d'épaisseur connue) avant de se complexer à la résine spécifique aux phosphates.

La résine ferrihydrite est un hydroxyde de fer ($FeOOH$), qui contient à sa surface des groupements OH très réactifs. Ces groupements OH peuvent complexer soit les cations soit les anions (Figure 9). Cette résine est spécifique pour plusieurs oxo-anions dont le degré de compétition et d'adsorption varie selon les affinités : $As(V) > PO_4^{3-} > As(III)$.

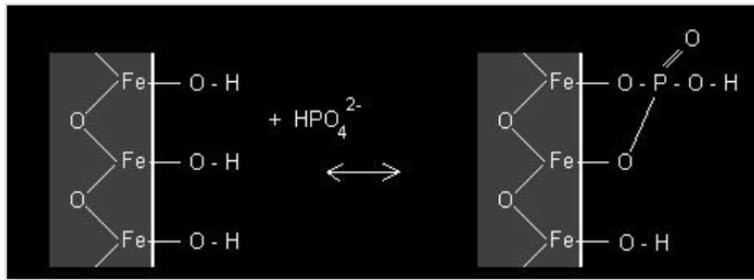


Figure 9: Schéma de la réaction entre les ions orthophosphates et la ferrihydrite (Thèse Ben Annan, 2002)

La résine Metsorb est composée de dioxyde de titane (TiO_2) dont la granulométrie est contrôlée. Elle est également spécifique aux mêmes oxo-anions cités précédemment (Panther, 2010).

III - 2 - Préparation et assemblage des sondes DGT

Les membranes et la résine peuvent être assemblées sur deux types de sondes DGT : le type piston (figure 10) qui peut être utilisé dans une colonne d'eau, et l'autre sous forme de sonde rectangulaire (figure 10) utilisé dans le sédiment. Au cours de cette étude, les deux géométries ont été utilisées. La figure 10 présente également une sonde DGT piston en vue éclatée.



Figure 10 : DGT piston pour colonne d'eau (a), DGT sonde pour sédiment (b) et montage de la résine, du gel diffusif, du filtre et de la fenêtre sur support DGT piston (c)

III - 2 - 1 - Fabrication du gel diffusif

Le **gel diffusif polyacrylamide** est préparé à partir de la solution de monomères appelée la **solution gel** (mélange de solution d'acrylamide 40%, solution Cross Linker, et eau mQ), d'**initiateur** (le TEMED à 10%) et de **catalyseur** (le Persulfate de Sodium à 10%). Le mélange est coulé entre deux plaques de verre (figure 12) puis placées à l'étuve pour polymérisation. Le gel est découpé en disques (diamètre 2,5 cm) pour l'utilisation des DGT pistons.



Figure 12 : Moule pour fabrication d'un gel diffusif (épaisseur 0,05 cm) et/ou d'une résine (épaisseur 0,025cm)

III - 2 - 2 - Fabrication des résines

Ferrihydrite – L'élaboration de la **résine ferrihydrite** commence par la fabrication du gel diffusif. Un gel diffusif en polyacrylamide est placé dans un bain de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ pendant 2 h afin que l'équilibre soit atteint. Ensuite le gel est trempé très rapidement dans de l'eau mQ afin d'éliminer les traces de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sur le gel. Puis le gel est placé dans un bain de tampon MESNa 0,05 M de pH 6,7 pendant 2 h (figure 12 a). Le pH 6,7 assure la formation de ferrihydrite et évite par voie de fait la formation d'autres précipités de fer (III). Le gel est agité de temps en temps à l'aide d'une pince afin de permettre une formation de précipité ferrihydrite homogène sur les surfaces du gel. Ensuite la résine ferrihydrite est laissée dans un bain d'hydratation (figure 12 b) pendant 24 h. Cette dernière est découpée (figure 12 c) en disques (diamètre 2,5 cm) pour l'utilisation des DGT piston. Le *Schéma A* (cf. *Annexe n° 1*) illustre plus en détail la chaîne de préparation du gel diffusif et de la résine.

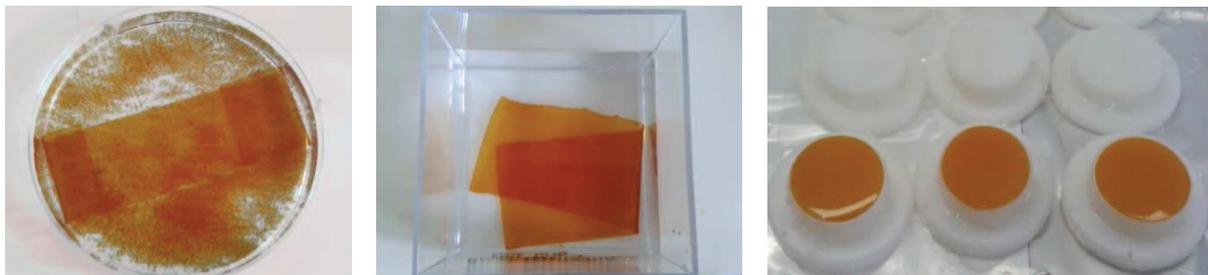


Figure 13 : (a) Précipitation de la ferrihydrite au sein d'un gel en polyacrylamide dans une solution tamponnée, (b) hydratation de la résine ferrihydrite pendant 24 h et (c) découpage de résines (diamètre 2,5 cm) pour support DGT piston.

Metsorb - La résine Metsorb suit le même protocole de préparation que la résine Chelex. Une poudre nano-cristalline de TiO_2 (Metsorb, Graver Technologies) est mélangée à la solution gel (1 g de poudre pour 10 mL de solution). Cette solution est ensuite coulée entre deux plaques de verre d'épaisseur connue après avoir ajouté l'initiateur et le catalyseur. La polymérisation de la résine s'effectue à 45°C pendant 40 minutes dans une étuve thermostatée. L'épaisseur finale de la résine après hydratation (24 h) est de 0,08 cm (Panther, 2010).

III - 2 - 3 - Elutions

A la fin du temps d'exposition, les pistons et/ou les sondes sédiments sont extraits du milieu, puis lavés à l'eau mQ. Chaque résine est délicatement prélevée et/ou découpée (avec une résolution prédéfinie) puis introduit dans un petit flacon en plastique contenant 10 mL H_2SO_4 0,25 M (figure 14) pour la résine ferrihydrite et 10 mL de NaOH 1 M pour la résine Metsorb. L'élution s'effectue pendant au moins 24 h afin de désorber toutes les espèces présentes dans chaque résine. La solution d'élution est ensuite analysée par spectrophotométrie. Notons que pour la résine Metsorb, une aliquote de cette solution d'élution est ramenée à pH acide par ajout d'acide nitrique.

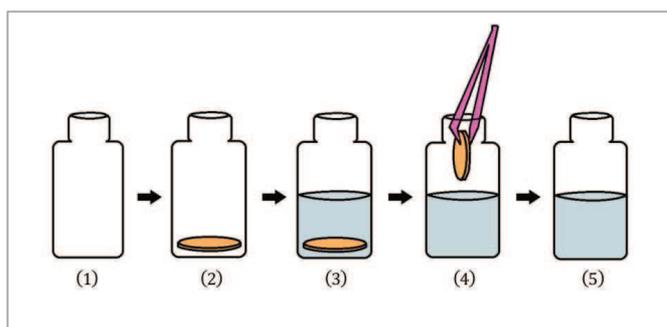


Figure 14 : Les étapes d'élution : (1) Flacon en plastique 25 mL à peser ; (2) Résine récupérée après 24h de déploiement à peser ; (3) Elution pendant 24h dans 10 mL de H_2SO_4 0,25 M avec agitation ; (4) Retrait de la résine ; (5) Echantillon prêt à être analysé.

La teneur en phosphate (C_{DGT}) est calculée à l'aide d'une formule générale (Zhang, 2003 ; Lesven, 2008) sachant que Le facteur d'élution f_e pour les résines ferrihydrite et Metsorb est égale 1 et 0,925 (Panther et al., 2010) respectivement (Equation 7).

$$C_{DGT} = [C_e (V_g + V_e) \Delta_g] / [f_e D A t] \quad \text{(Equation 7)}$$

Avec C_e , la concentration en phosphate mesurée dans la solution d'élution (en $\mu g/L$) ; V_g et V_e , les volumes (en cm^3) respectivement de la résine et d'élution ; Δ_g , l'épaisseur du gel diffusif (en cm) ; f_e , le facteur d'élution ; D , le coefficient de diffusion des phosphates (en cm^2/s) ; A , l'aire de la surface d'exposition de la résine (en cm^2) ; et t , le temps de déploiement de la sonde DGT dans le milieu d'étude.

III - 2 - 4 - Calibration et Optimisation

Une gamme d'étalonnage en phosphates est préparée (0 - 1 ppm) à partir d'une solution mère de phosphate d'ammonium monobasique $NH_4H_2PO_4$ à 500 ppm. Cette gamme sert de base pour des tests de linéarité des DGT-Ferrihydrite et DGT-Metsorb et est vérifiée par la technique classique spectrophotométrique. Deux mélanges de réactifs, pour la formation du complexe

phosphomolybdique bleu, doivent être préparés : l'un pour les solutions standards, et l'autre pour les solutions d'élution des résines DGT. Ces mélanges sont résumés tableaux 2 et 3.

Tableau 2 : Préparation des réactifs pour la formation du complexe phosphomolybdique bleu

Réactif	Nom	Quantité
A	Acide sulfurique H ₂ SO ₄ 2,5 M	34,73 mL dans 250 mL d'eau mQ
B	Molybdate d'ammonium	9,88 g dans 250 mL d'eau mQ
C	Antimonyltartrate de potassium	0,28 g dans 100 mL
D	Acide ascorbique	1,76 g dans 100 mL

Tableau 3 : Réactifs pour les solutions d'élution (résines DGT) et d'immersion (standards) pour dosage des phosphates

Réactif 1 Pour la solution d'immersion (sans H ₂ SO ₄)	Réactif 2 Pour la solution d'élution (avec H ₂ SO ₄ 0,25 M)
10 mL de A	10 mL d'eau mQ
3 mL de B	3 mL de B
1 mL de C	1 mL de C
6 mL de D	
Ajouter 2 mL de ce mélange dans 10 mL d'échantillon ou de solutions étalons	Ajouter 1,4 mL de ce mélange dans 10 mL de solution d'élution suivi par un ajout de 0,6 mL de réactif D
Attendre 15 à 20 minutes pour que la couleur bleue se développe puis mesurer l'absorbance	

Notons que ces mélanges ne se conservent qu'une journée et doivent donc être renouvelés pour chaque expérience.

Test de linéarité - Afin de réaliser des tests de linéarité des résines ferrihydrite et Metsorb, des pistons DGT ont été préparés en triplicats puis plongés dans des boîtes en plastiques (500 mL) contenant 6 solutions étalon de phosphate de 0 à 1 ppm (figure 15).

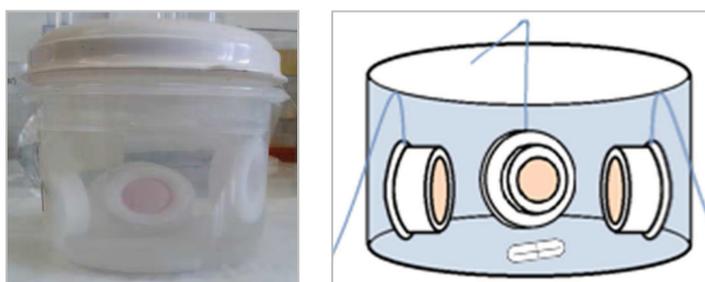


Figure 15 : Chaque boîte d'incubation contient trois DGT plongés dans une solution d'une concentration connue en phosphates. Pour éviter qu'un gradient de concentration ne se mette en place, la solution d'immersion est agitée très faiblement.

Chaque DGT a été déployé pendant 24 h avant d'être élué puis analysé par spectrophotométrie (figure 16). Les capacités adsorbantes des résines ferrihydrite et Metsorb se sont révélés être très concluantes à pH = 6,9 (tampon MES) et ont montré des linéarités présentant des coefficients de corrélation R^2 supérieurs à 0,99 (figure 17a et 17b).

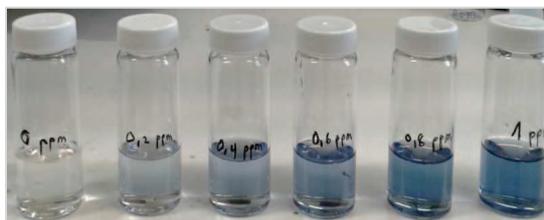


Figure 16 : Etalon d'orthophosphates (complexes bleus phosphomolybdique réduit) de 0 à 1 ppm

Concentration en PO_4^{3-} ($\mu\text{g/L}$)	Absorbance
0,2	0,0331
0,4	0,0672
0,6	0,0996
0,8	0,1323
1,0	0,1637

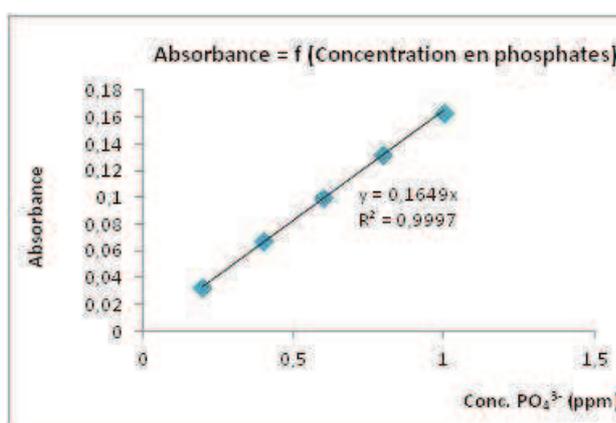


Figure 17: (a) Résultats de calibration (0 - 1 mg/L) pour la résine ferrihydrite à pH = 6,9 et (b) courbe d'absorbance en fonction de la concentration en phosphates. $R^2=0,999$ pour 24 h d'exposition à la température de 19 °C.

Remarque : Les concentrations en phosphates dans les solutions étalons ont été vérifiées au temps t_0 et t_{final} pour chaque série d'expérience afin de s'assurer qu'elles n'évoluaient pas au cours de l'expérience

Test de pH - Les effets du pH sur les capacités adsorbantes des résines ferrihydrite ont été évalués. Des triplicats de pistons DGT ont été préparés puis ont été plongés pendant un temps d'exposition de 24 h dans cinq solutions de phosphates à 1,5 ppm de pH « environnementaux » différents (de 5,5 à 8). Les pH ont été ajustés par ajout d'acide nitrique ou de soude diluée. La concentration DGT calculée pour chaque pH testé a été comparée à la concentration réelle (mesurée directement dans la solution étalon test). Un ratio $C_{\text{DGT}}/C_{\text{réelle}}$ a été calculé pour chaque pH. Les résultats sont présentés figure 18.

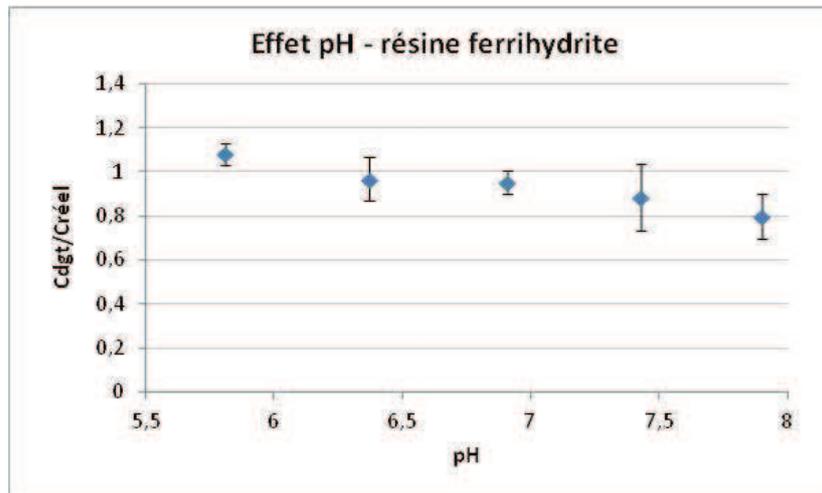


Figure 18 : Test des capacités adsorbantes de la ferrihydrite ($C_{DGT}/C_{réel}$) en fonction du pH (5,5 à 7,9). Les DGT pistons (en triplicat) ont été déployés pendant 24 h dans une solution étalon de 1,5 ppm ajusté par HNO_3 ou $NaOH$ dilué.

Les résultats montrent que le rapport $C_{DGT}/C_{réel}$ est proche de 1 pour les pH de 5,5 à 7, signe d'une adsorption maximale. Ce rapport est entre 0,8 et 0,9 pour les pH supérieurs situés entre 7,5 et 8 montrant des capacités adsorbantes de la ferrihydrite amoindries. Ces différences de capacité peuvent s'expliquer par le pH PZC (Point of Zero Charge) de la ferrihydrite. Le PZC, en physico-chimie, est un concept lié au phénomène d'adsorption, qui décrit la condition lorsque la charge de la densité électronique sur une surface est égale à zéro (Russel et al., 1989 ; Lyklema, 1995). Généralement, le PZC est fonction du pH de l'électrolyte et est propre à un substrat donné. Autrement dit, le PZC est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre à la surface. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide, et inversement. La valeur du pH n'est utilisée pour décrire le PZC que pour les systèmes dans les quelles H^+/OH^- sont les ions potentiellement déterminées (cas commun).

Lorsque le pH est inférieur à la valeur de PZC, le système est dit « en dessous de PZC ». Dans ce cas, l'eau fournit plus de protons que de groupements hydroxydes, donc la surface d'adsorbant est chargée positivement et attire les anions. A l'opposé, la surface est chargée négativement et attire les cations au dessus de PZC.

Brièvement, dans le cas du test pH réalisé au laboratoire, la résine ferrihydrite adsorbe mieux les phosphates lorsque le pH est acide, sachant que le PZC de la ferrihydrite se situe entre 7,8 et 7,9. En générale le PZC des (hydr)oxydes de fer se situe entre 7 et 9 (Dzombak and Morel 1990). Si le pH du milieu avoisine la valeur du PZC, la surface de la ferrihydrite commence à acquérir une charge négative, en créant un environnement électrostatique défavorable pour une importante adsorption des phosphates sur la surface.

Les capacités adsorbantes de la résine Metsorb n'ont pas été testées en laboratoire. Mais selon la littérature, le pH PZC de la Metsorb avoisine les 6,5 (Hutchins et al., 2012) assurant des capacités d'adsorption voisines de la ferrihydrite dans les pH environnementaux classiquement observés. Toutefois, cette résine Metsorb présente une capacité d'adsorption (due aux nombres de sites actifs à sa surface) 2,6 fois plus élevée que la ferrihydrite (Panther et al., 2011) ce qui laisse présager un meilleur comportement vis-à-vis de l'accumulation des phosphates pour des pH inférieurs au pH PZC.

IV - Application

IV - 1 - Présentation du site d'étude : L'Escaut canalisé

Le site d'étude choisi est une halte nautique qui se situe à 240 m en amont de l'écluse de Fresnes, rive gauche, sur l'Escaut canalisé (figure 19). Le trafic fluvial est fréquent dû aux passages réguliers des péniches de marchandises, en moyenne 13 fois par jour. Ce site a été choisi comme point de prélèvement puisque l'Agence de l'Eau Artois-Picardie y a installé une station de monitoring qui va nous permettre de comparer les résultats obtenus à l'aide des capteurs passifs DGT.

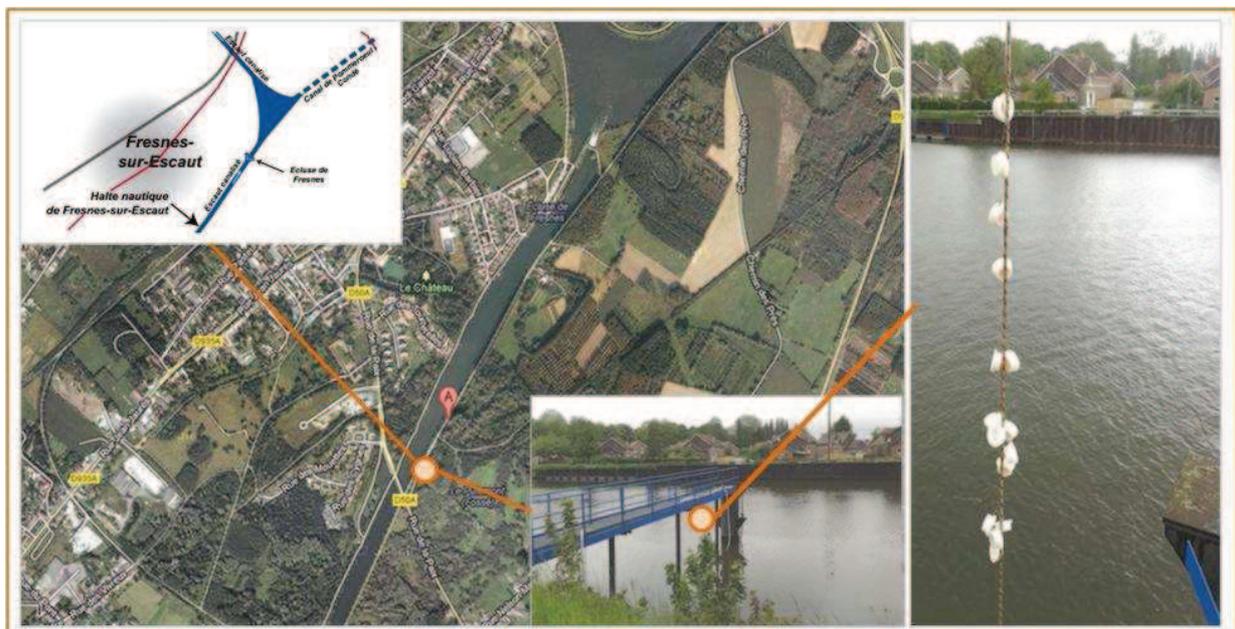


Figure 19: Localisation du point de prélèvement sur le site de la Halte Nautique de Fresnes-Sur-Escaut. A droite, photo du déploiement des DGT pistons (triplicat) munis de résines ferrihydrite et Metsorb.

Cette station de monitoring (figure 20) fait partie du parc analytique de l'AEAP et permet de mesurer par pas de temps de 10 minutes les principaux paramètres de la qualité de l'eau (température, pH, conductivité, turbidité, nitrates, nitrites, ammonium et carbone organique total). Dans cette étude, les mesures de phosphates en haute fréquence (toutes les 10 min) ont été comparées aux mesures réalisées à l'aide des capteurs passifs DGT déployés plusieurs jours.



Figure 20 : photo de la station de monitoring AEAP basée à Fresnes-sur-Escaut en juin 2013

IV - 2 - Etude de la colonne d'eau

Des pistons DGT-ferrihydrate et DGT-Metsorb ont été déployés dans la colonne d'eau pendant à peu près 48 h (deux séries). Les pistons DGT en quadruplet pour chaque résine testée, sont reliés (Figure 18) à un câble attaché au pont permettant de les immerger totalement, et de plus de s'affranchir des problèmes de vandalisme. Après 48 h d'exposition, les DGT sont enlevés du milieu aquatique avant traitement puis analyse des phosphates en laboratoire. Les quantités de phosphates adsorbées sur les résines sont extraites par élution pendant 24h. Elles sont ensuite analysées par spectrophotométrie UV-visible après formation du complexe phosphomolybdique réduit bleu. Les résultats obtenus à partir des deux types de résines (ferrihydrate et Metsorb) sont présentés tableau 4 et figure 21. La première série d'échantillonnage des phosphates par DGT a été entreprise du 21 mai 2013 au 23 mai 2013 pour un temps d'exposition de 46,5 heures et une température moyenne de 18 °C, et du 4 juin au 5 juin 2013 pour un temps d'exposition de 25,5 heures et une température moyenne de 19°C. Les calculs de concentration en phosphate ont été réalisés pour les deux types de résine puis comparés aux concentrations moyennes mesurées par la station de monitoring. Pour la première série, les concentrations en phosphates pour la résine ferrihydrate, Metsorb et pour la station de monitoring étaient respectivement de 0.43, 0.51 et 0.53 µg/L. La valeur moyenne des concentrations en phosphates intégrée sur 46,5 h est cohérente avec les valeurs obtenues par la

station de monitoring de l'AEAP. Toutefois, l'erreur relative est plus importante pour la résine ferrihydrite (environ 18% d'erreur) que pour la résine Metsorb (environ 4%).

Tableau 4. Comparaison des résultats obtenus au laboratoire et par la station de monitoring de l'Agence de l'Eau

Equipe d'analyse	Méthode d'échantillonnage	Date et heure		Concentration en PO_4^{3-} ($\mu\text{g/L}$)
AEAP	Pompage/monitoring	21/05/2013	13 h	$\pm 0,42$
Géosystèmes	Bouteille	21/05/2013	13 h	$\pm 0,38$
AEAP	Pompage/monitoring	23/05/2013	11 h 30	$\pm 0,58$
Géosystèmes	Bouteille	23/05/2013	11 h 30	$\pm 0,41$
AEAP	Pompage/monitoring	Moyenne entre 21/05/2013 à 13 h et 23/05/2013 à 11 h 30 exposition : 46,5h		$\pm 0,53$
Géosystèmes	DGT-Ferrihydrite			$\pm 0,43$
Géosystèmes	DGT-Metsorb			$\pm 0,51$
Géosystèmes	Bouteille	04/06/2013	15 h	$\pm 0,39$
Géosystèmes	Bouteille	05/06/2013	17 h 30	$\pm 0,39$
Géosystèmes	DGT-Ferrihydrite	Moyenne entre 04/06/2013 à 17 h et 05/06/2013 à 17 h 30 exposition : 25,5h		$\pm 0,45$
Géosystèmes	DGT-Metsorb			$\pm 0,55$

Pour expliquer une telle différence de comportement entre les deux résines, il faut prendre en compte le pH de l'eau de la rivière au moment du déploiement des pistons, qui était en moyenne de 7,6 pendant la période des analyses. Le PZC de la ferrihydrite se situe entre pH 7,8 (Cornell, 1996) et 7,9. Le pH ayant une influence significative dans le processus d'adsorption, le pH peut en donc changer la nature de la surface des groupements de la résine acrylamide-ferrihydrite mais également des espèces dans la solution étudiée (figure 21).

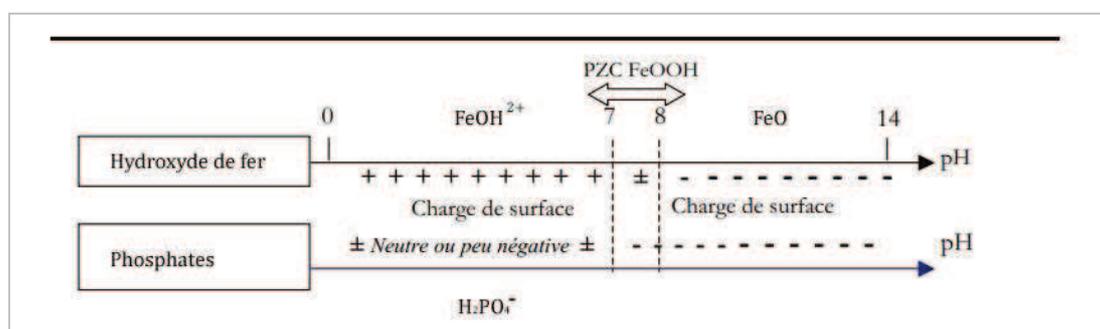


Figure 21 : Schéma simplifié de la distribution de charge sur la surface de ferrihydrite et des phosphates en fonction du pH

Le pH optimum pour l'adsorption des phosphates se situe vers pH 5 (Rumhayati, 2012) car en dessous de PZC, la ferrihydrite possède la charge positive de l'ion FeOH^{2+} alors qu'au dessus de PZC, le groupement FeOO^- sera prédominant à la surface de la ferrihydrite. A pH 5, les phosphates sont majoritairement sous forme de H_2PO_4^- qui a donc une grande affinité avec les sites hydroxycationiques de la ferrihydrite grâce à l'interaction électrostatique, ce qui implique un plus grand pourcentage d'adsorption au pH en dessous de PZC.

Pendant cette période d'analyse, le pH de l'eau de rivière a montré clairement qu'au dessus du pH PZC, les capacités d'adsorption des phosphates à la surface de la ferrihydrite sont amoindries ce qui ne permet pas de valider ce choix de résine pour l'échantillonnage des phosphates en milieu naturel. En revanche, le pH PZC de la Metsorb, bien que situé autour de 6,5 (Hutchins et al., 2012), semble convenir parfaitement aux mesures intégratives des phosphates dans l'écosystème aquatique sans déséquilibre trop important. Cette résine, présente des capacités d'adsorption 2,6 fois plus importante que la résine ferrihydrite ce qui explique sûrement ces résultats (Panther et al., 2011).

La figure 22 montre la superposition des données haute fréquence (toutes les 10 minutes) obtenues par la station de monitoring pour le paramètre phosphate et des valeurs moyennes DGT (ferrihydrite et Metsorb). La variabilité temporelle de la concentration en phosphate sur 48 heures est très importante. Ainsi, la concentration maximum mesurée atteint 1,5 mg/L alors que le minimum est situé à environ 0,35 mg/L. Cette forte variabilité, induite par des paramètres forçants extérieurs tels que les remises en suspension du sédiment (trafic fluvial), les temps de pluies (dilution, ruissellement des eaux...) ou les rejets ponctuels, montre bien l'importance de moyenner les valeurs d'un paramètre mesuré pour avoir une meilleure représentativité des résultats. Un prélèvement ponctuel (effectué une fois par mois dans chaque point du réseau par l'AEAP) peut facilement conduire à des classements erronés (exemple prélèvement journalier, figure 22). L'utilisation des capteurs passifs, type DGT-Metsorb, montre bien l'intérêt d'intégrer les concentrations mesurées pour avoir une meilleure représentativité des résultats et une meilleure robustesse des classements.

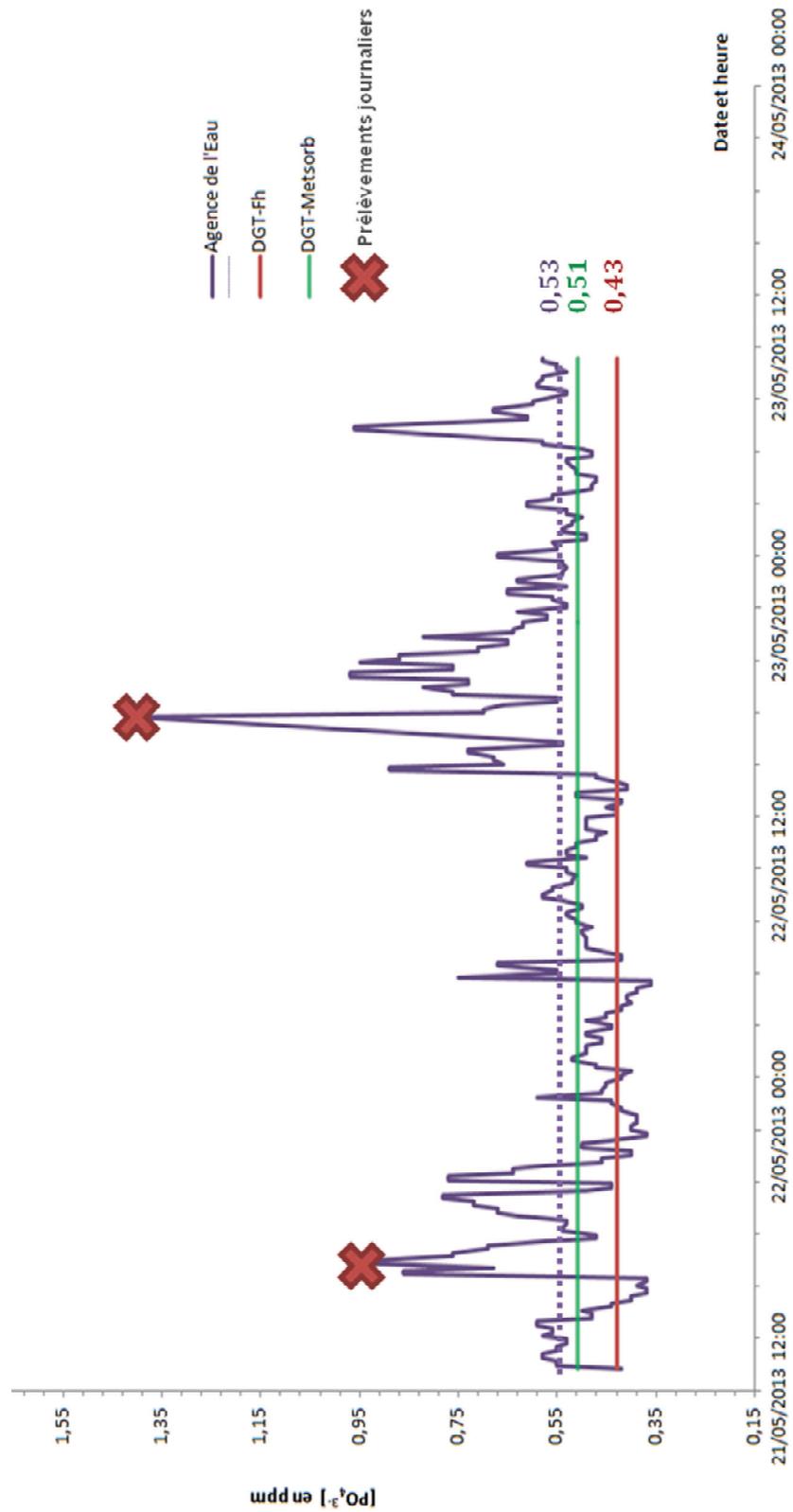


Figure 22 : Comparaison des concentrations en phosphates mesurées par la station de monitoring de l'Agence de l'Eau Artois Picardie (48 h toutes les 10 min) et par la technique DGT (48 h d'exposition) dans l'Escaut (Halte Nautique Fresnes-sur-Escaut)

IV - 3 - Etude du compartiment sédimentaire

Des carottages ont également été réalisés (figure 23) afin de pouvoir étudier le sédiment de l'Escaut. Deux carottes ont été ramenées au laboratoire et deux sondes DGT rectangulaires (Ferrihydrite et Metsorb) y sont déployées pendant 24 h (figure 23) afin de réaliser une étude de comparaison des échantillonnages classiques et des échantillonnages passifs (DGT).

Brièvement, les sondes ont été exposées au sédiment pour un temps de contact de 24 h puis les résines ont été découpées tous les 0,5 cm (figure 23) puis éluées dans l'acide sulfurique pour la ferrihydrite et dans la soude pour la Metsorb. Les profils (haute résolution) de concentration en phosphates (ppb) en fonction de la profondeur sont présentés figure 24. Les deux profils montrent des variabilités similaires en fonction de la profondeur. Les concentrations mesurées s'échelonnent de 350 à 1850 $\mu\text{g/L}$ (en ppb sur le graphique) pour la résine ferrihydrite et de 330 à 1250 $\mu\text{g/L}$ pour la Metsorb. Les concentrations mesurées à l'interface eau-sédiment sont en adéquation avec celle mesurées dans la colonne d'eau par les DGT pistons, c'est-à-dire environ 0,4 mg/L. Un maximum de phosphate est atteint vers -10 cm de profondeur signe d'une réduction des oxydes de fer (III) et/ou des sulfates.

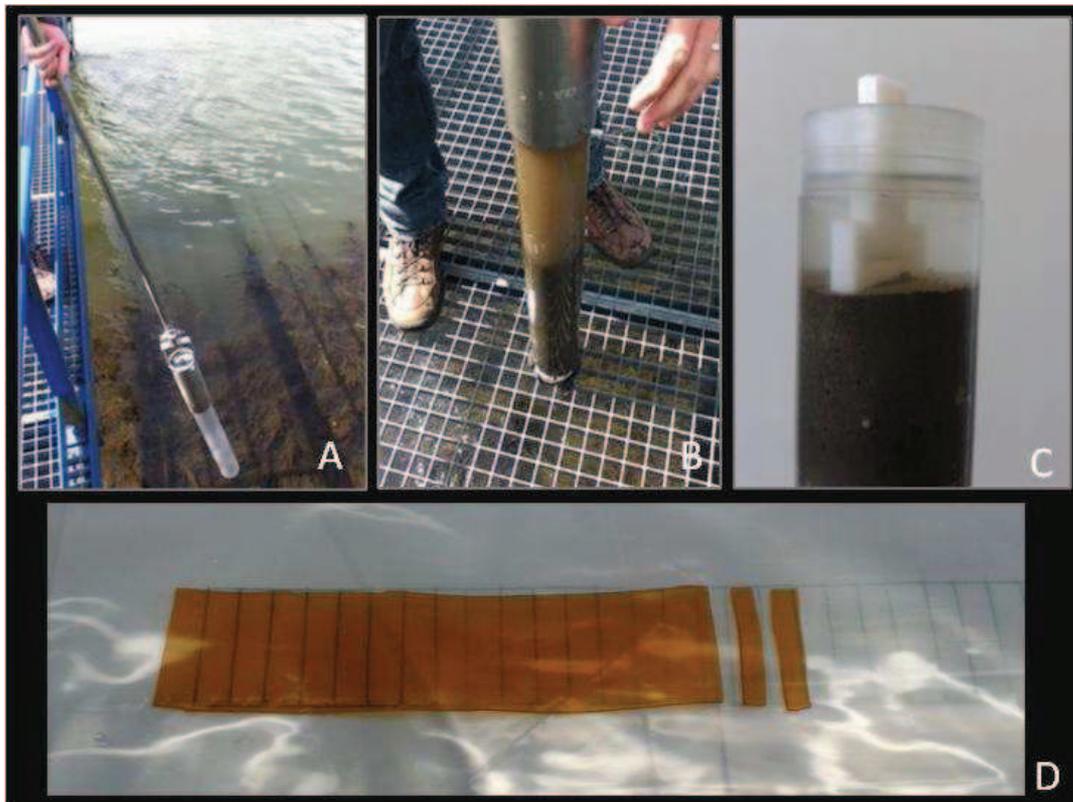


Figure 23 : Carottage et déploiement des sondes DGT (ferrihydrite et Metsorb) dans la carotte sédimentaire en back to back ?? (a, b et c) et découpage d'une résine ferrihydrite après exposition avec une résolution de 0,5 cm (d).

La comparaison des profils obtenus par méthode DGT avec celui obtenu par la méthode classique (figure 24) montre une bonne similitude quant à la variation des teneurs en phosphates dans les eaux interstitielles du sédiment. Les résines DGT (Metsorb et ferrihydrite) ont montré leurs capacités d'adsorption des phosphates dans le compartiment sédimentaire. Le temps d'exposition de 24 h, relativement court, a permis d'atteindre un état dit de « steady-state » c'est-à-dire un état d'équilibre où l'appauvrissement des phosphates dans l'eau interstitielle est contre-balançé par une désorption solide-liquide. Finalement, le pH des eaux interstitielles, s'échelonne ici de 6,3 à 7,1. Ces pH permettent d'utiliser la résine ferrihydrite sans que cette dernière ne « voit » ses sites actifs se réduire. Les avantages d'utiliser des capteurs passifs dans le sédiment sont principalement les suivants : lorsque les sondes DGT peuvent être déployées directement in situ, le nombre d'étape, du prélèvement à l'analyse se réduit considérablement. De plus, les erreurs dues à une mauvaise conservation (modification de l'anoxie du sédiment) ou un compactage pendant le transport sont évitées par l'utilisation de ces sondes. Finalement la résine Metsorb semble donc être la mieux adaptée pour l'échantillonnage passif des phosphates dans le milieu aquatique. En effet, cette résine donne de très bons résultats pour les eaux interstitielles (tout comme la résine ferrihydrite) mais aussi et surtout pour la colonne d'eau.

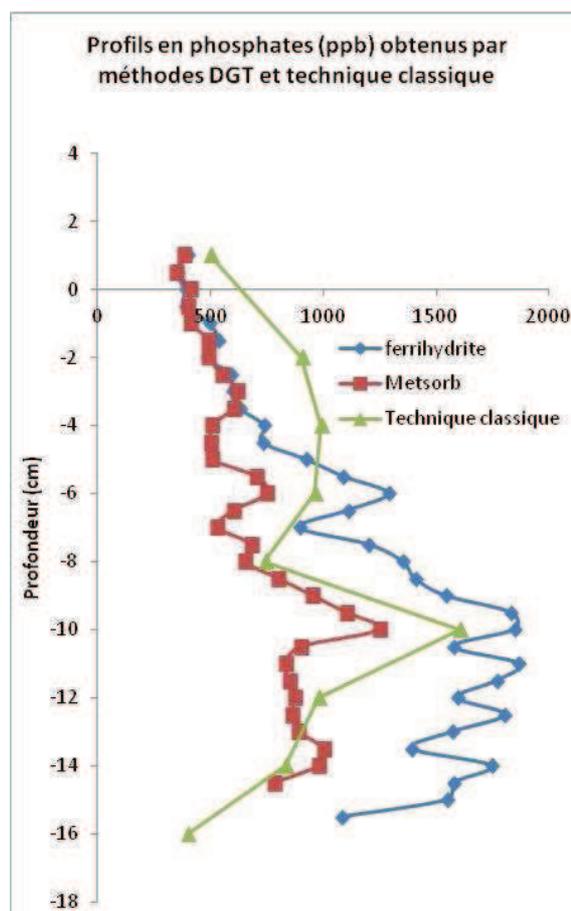


Figure 24 : Intercomparaison des profils DGT ferrihydrite et Metsorb dans le compartiment sédimentaire à Fresnes-sur-Escaut avec profil des concentrations en phosphates dans les des eaux interstitielles obtenu par carottage/découpage/centrifugation/filtration.

CONCLUSIONS

La détermination des phosphates dans l'eau représente une clé importante pour comprendre les processus d'eutrophisation. L'abondance du phosphore (et d'autres nutriments tel que l'azote) dans le milieu aquatique est à l'origine de la prolifération d'algues. Plusieurs méthodes d'analyse des phosphates existent dans la littérature telles que la chromatographie ionique, les méthodes spectroscopiques, la voltampérométrie ou encore la spectrophotométrie UV-Visible. Néanmoins, la plupart ne sont pas adaptées pour des analyses simples en routine et seule la spectrophotométrie a été considérée dans cette étude. Des capteurs DGT ont été testés pour l'échantillonnage passif des phosphates en milieu aquatique. Plus précisément, deux résines spécifiques aux phosphates ont été choisies pour mener à bien cette étude : la résine Ferrihydrite et la résine Metsorb (dioxyde de titane). Après avoir montré leur applicabilité en testant leurs domaines de linéarité et leurs comportements à différents pH environnementaux, ces deux types de DGT ont été déployés *in situ* (Fresnes-sur-Escaut) pour comparer leurs capacités vis-à-vis d'une mesure haute fréquence. Dans la colonne d'eau, la résine Metsorb s'est révélée être la plus adaptée aux mesures intégratives des phosphates même si son pH PZC était supérieur aux pH rencontrés dans le milieu (tout comme pour la résine ferrihydrite). Toutefois, ses capacités d'accumulation des phosphates sont 2,6 fois plus élevées que celles de la ferrihydrite. Les valeurs moyennes enregistrées par la station de monitoring (0,53 mg/L) étaient proches de la valeur DGT-Metsorb (0,51 mg/L). Ces mêmes résines ont également été testées pour l'échantillonnage passif des phosphates dans les eaux interstitielles des sédiments de l'Escaut (à Fresnes-sur-Escaut). Ces deux résines se sont révélées être parfaitement adaptées à la mesure « haute résolution spatiale » des phosphates dans le compartiment sédimentaire puisque les profils obtenus à partir de ces techniques étaient similaires aux profils obtenus par la technique classique d'échantillonnage.

Cette étude sur les capteurs passifs DGT pour phosphate a montré l'importance de considérer un échantillonnage qui tient compte des variabilités spatio-temporelles induites par des forçages extérieurs tels que les remises en suspension du sédiment ou encore le ruissellement des eaux de pluie. L'utilisation de capteurs passifs type DGT permet de s'affranchir de ces variabilités par une mesure intégrative de la concentration de l'espèce, ici les phosphates. Ces capteurs ont l'avantage de pré-concentrer les espèces et d'intégrer ces variabilités conférant une plus grande représentativité

des résultats. Ils semblent donc être plus adaptés aux mesures dans les réseaux de surveillance des masses d'eau du bassin Artois-Picardie puisqu'ils permettent d'obtenir des résultats plus proches de ce qu'il se passe en moyenne dans le milieu. Il est donc plus aisé de classer sans risque d'erreurs d'appréciation, l'état chimique des masses d'eau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

<http://www.eau-artois-picardie.fr/>

Ben Annan, 2002, Thèse de Doctorat. Applying the Methods of Chemical Extraction and DGT to Measure Available Sediment Phosphorus. The University of Western Australia. pp. 241.

Cornell, R.M., and Schwertmann., 1996. The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Wiley-VCH, New York.

Davison, W., 1991 The solubility of iron sulfides in synthetic and natural waters at ambient temperature. *Aquat. Sci.*, 53, 300-329

Docekalova, H., and Divis, P. 2004. Application of diffusive gradients in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems, *Talanta* 65, 1174-1178.

Donaghay, P.L. & Klos, E., 1985. Physical, chemical and biological responses to simulated wind and tidal mixing experimental marine ecosystems. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 26 : 35-45.

Dzombak, D.A and Morel, F.M.M. 1990. Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, Wiley-Interscience, New York, 393 pp

Frau F., Addari D., Atzei D., Biddau R., Cidu R., Rossi A., *Water Air Soil Pollution*. 205, 2010, pp. 25

Garmo A., Royset O., Steinnes E. and Flaten T. P., 2003. Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements. *Anal. Chem.*, 75, 3573-3580.

Hutchins M. C., Panther J. G., Teasdale P. R., Wang F., Stewart R. R., Bennett W. W., Zhao H., 2012. Evaluation of a titanium dioxide-based DGT technique for measuring inorganic uranium species in fresh and marine waters, *Talanta*, 97, 550-556.

Jonca 2012. Thèse de Doctorat. Méthodes électrochimiques pour la surveillance autonome des espèces chimiques (oxygène et phosphate) dans l'eau de mer : Application aux Zones de Minimum d'Oxygène. pp 270

Jonca J, Barus C., Giraud W., Thouron D., Garçon V., Comtat M., 2012. Electrochemical Behaviour of Isopoly- and Heteropolyoxomolybdates Formed During Anodic Oxidation of Molybdenum in Seawater. *nt. J. Electrochem. Sci.*, 7 7325 - 7348

Krom, M.D. & Berner, R. A., 1980. Adsorption of phosphate in anoxic marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45 : 207-266.

Lehtoranta J., Ekholm P. et Pitkänen H., 2009. Coastal eutrophication threshold : a matter of sediment Microbial processes, *Ambio*, 38(6) 303 - 307

Lesven 2008. Thèse de Doctorat. Devenir des ETM au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. pp. 250

Lyklema, J., 1995. Fundamentals of Interface and Colloid Science. Academic Press.

Mentzer H. and Graham F. Peaslee G. F., 2004. Analysis of Soluble Reactive Phosphorus by Diffusive Gradient in Thin-films (DGT) and Application to the Resuspension of Sedimentary Phosphorus. American Chemical Society. The 227th ACS National Meeting, Anaheim, Division of Chemical Education CHED 359

Miege C., Mazzella N., Schiavone S., Dabrin A., Berho C., Ghestem J. -P., Gonzalez C., Gonzalez J. L., Lalere B., Lardy-Fontan S., Lepot B., Munaron Dominique, Tixier Celine, Togola A., Coquery M. (2012). An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *Trac-trends In Analytical Chemistry*, 36, 128-143.

Murphy J. and J.P. Riley, 1962. A modified simple solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27, 31-36.

Panther J. G., Teasdale P. R., Bennett W. W., Welsh D. T., and Zhao H., 2010. Titanium Dioxide-Based DGT Technique for In Situ Measurement of Dissolved Reactive Phosphorus in Fresh and Marine Waters, *Environmental Science & Technology* 44 (24), 9419-9424.

Panther J. G., Teasdale P. R., Bennett W. W., Welsh D. T., and Zhao H., 2011. Comparing dissolved reactive phosphorus measured by DGT with ferrihydrite and titanium dioxide adsorbents: Anionic interferences, adsorbent capacity and deployment time. *Analytica Chimica Acta* 698, pp. 20- 26

Petr T., 1976. Bioturbation and exchange of chemicals in the mud-water interface. Interactions between sediments and freshwater. Proceeding of an international symposium. SIL/UNESCO, 6-10 septembre 1976. Amsterdam Netherlands.

Prygiel E., Lesven L., Billon G., 2012. Contrôle d'enquête sur l'Étang du Vignoble (Valenciennes) : Evaluation des échanges eau-sédiments pour le phosphore et les éléments traces métalliques. Rapport Agence de l'Eau Artois-Picardie.

Rao, P. S. C. & Davidson, J. M., 1982. Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil water systems : a critical review. *Environ. Research. Lab. Off. Research. Develop. U.S. Environ. Agency. Athens, Georgia* 30613. EPA 600/3-82-060. Grant n°R.805529-01. 341 p.

Rumhayati B., Bisri C., Kusumawati H., and Yasmin F., 2012. Phosphate and Nitrate Removal From Drinking Water Sources Using Acrylamide-Ferrihydrite Gel. *Indo. J. Chem.*, 12 (3), pp. 287 - 290

Russel, W.B., Saville, D.A., and Schowalter, W.R. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press 1989.

Teasdale P. R., Hayward S. & Davison W., In situ, high resolution measurement of dissolved sulfide using diffusive gradients in thin films (DGT) with computer-imaging densitometry. *Analytical Chemistry* 1999, 71, 2186-2191

Teasdale, P. R., Hayward, S., and Davison, W. 1999. In situ, High-Resolution Measurement of Dissolved Sulfide Using Diffusive Gradients in Thin Films with Computer-Imaging Densitometry, *Anal. Chem.* 71, 2186-2191.

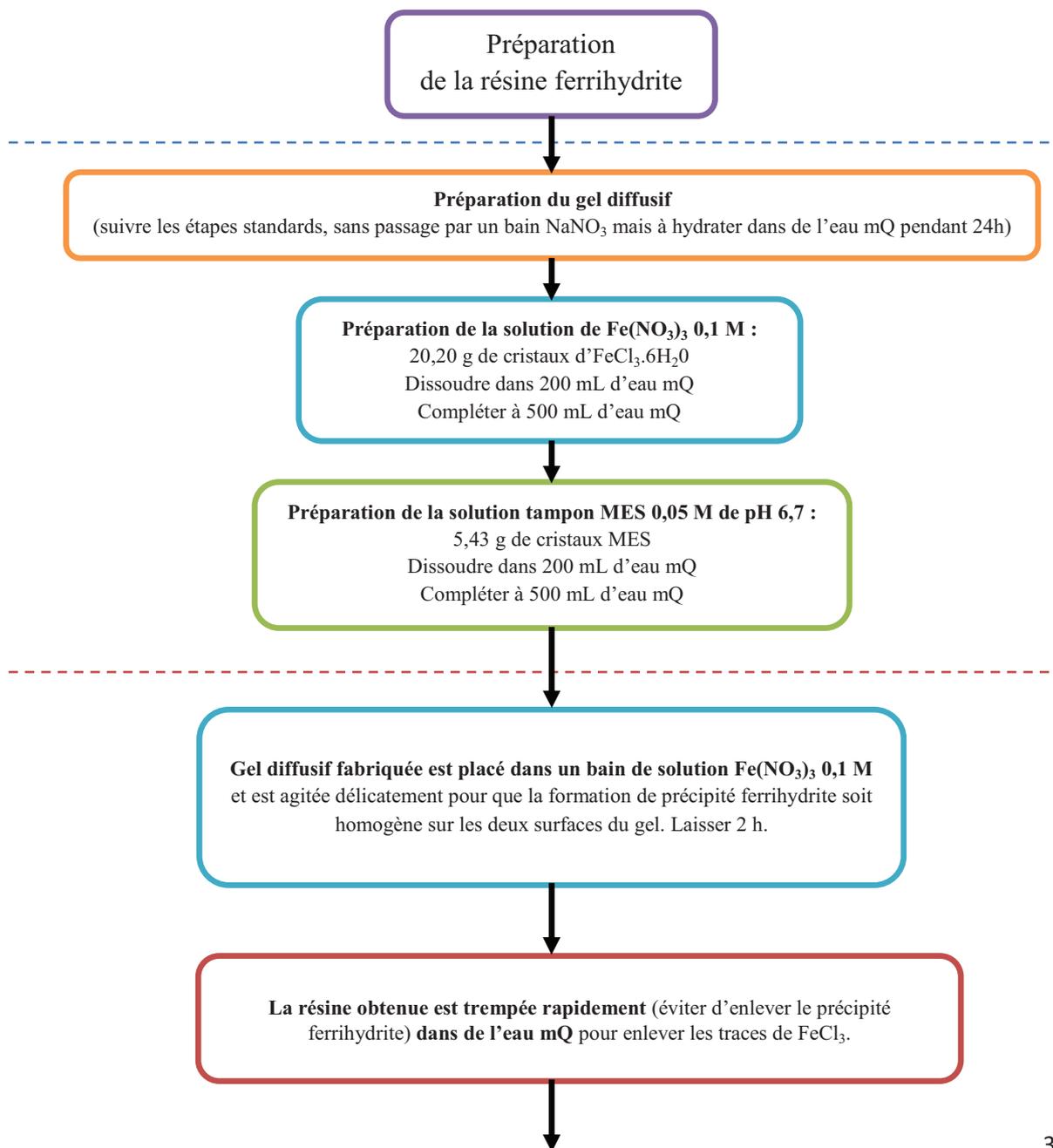
Zhang H., Davison W., Gadi R., Kobayashi T., 1998. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT, *Analytica Chimica Acta* 370 29-38.

Zhang H., Santner J., Thomas P., and Luo J. , 2010 Ferrihydrite Containing Gel for Chemical Imaging of Labile Phosphate Species in Sediments and Soils using DGT. *Analytical Chemistry*, 82, 7668-7674

Zhang Hao, 2003. Practical Guide to Using DGT for measuring phosphate in Waters. DGT Research Ltd, Skelmorlie, Quernmore, Lancaster LA2 0QJ, UK. pp. 24-26

ANNEXE N° 1

Préparation de la résine ferrihydrite



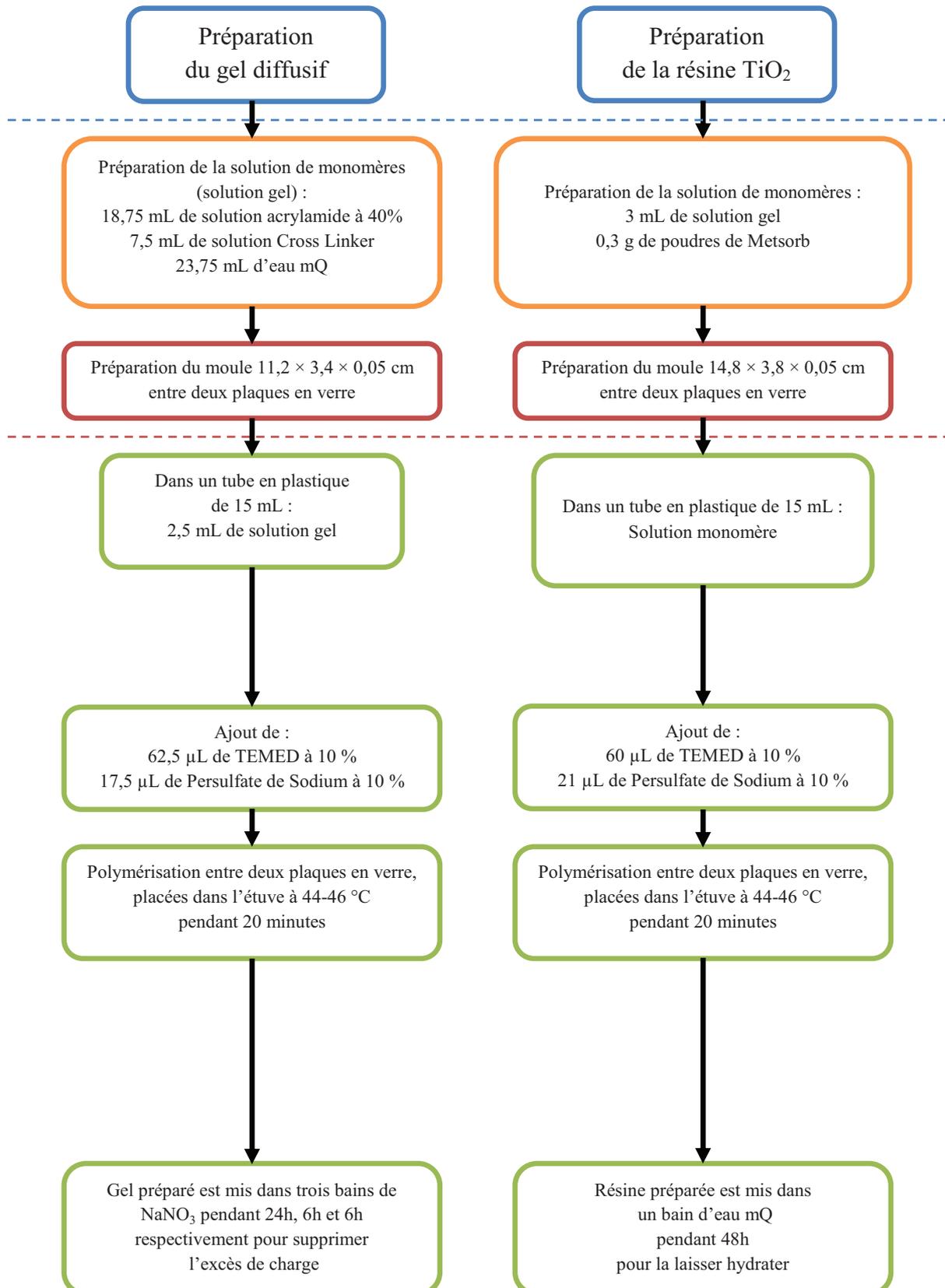
La résine est placée dans la solution tampon
MES 0,05 M de pH 6,7 pendant 2 h.



Résine préparée est mis dans un bain d'eau mQ
pendant 24h pour la laisser hydrater.

ANNEXE N° 2

Préparation du gel diffusif et de la résine Metsorb (TiO₂)



ANNEXE N° 3

Découpage de la carotte sédimentaire



Table à découper



La carotte est soulevée tous les 2 cm à l'aide d'un cric hydraulique



Découpage de la carotte dans un sac à gant sous N₂

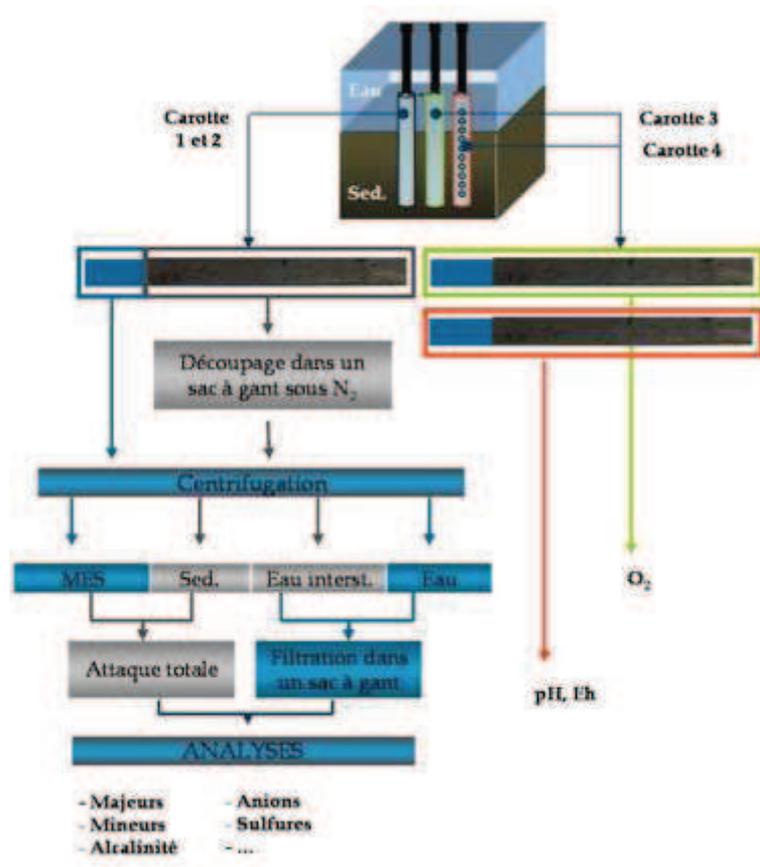


Schéma conceptuel de l'échantillonnage et du traitement d'un sédiment

Résumé

Sa forme gazeuse étant peu présente dans les milieux naturels, le phosphore est un élément qui dans les systèmes aquatiques, reste sous forme dissoute et particulaire. L'utilisation d'engrais, de détergents... contribue alors à enrichir progressivement les cours d'eau et les plans d'eau en phosphore qui peu soluble, se retrouve alors quantitativement dans les particules en suspension et les sédiments. Le cycle du phosphore est complexe et dépend notamment de la production primaire et des cycles du fer et du calcium. Par ailleurs, sa faible solubilité et sa concentration souvent élevée dans la phase solide rend sa concentration soluble extrêmement variable.

Dans le cadre de la caractérisation de l'état des masses d'eau imposée par la DCE, l'Agence de l'Eau Artois-Picardie réalise des suivis ponctuels (au maximum 1 fois par mois) en phosphates dissous dans son bassin mais ce suivi s'avère finalement peu performant en raison des fortes hétérogénéités temporelles à l'échelle de la journée. Pour pallier ce manque de justesse et de précision, l'utilisation de capteurs passifs (ou DGT : Diffusive Gradient in Thin films) installés *in situ* permet d'intégrer la mesure sur plusieurs jours et de tenir compte des fluctuations de concentration.

Deux résines accumulatrices des phosphates ont été testées dans ce rapport : la ferrihydrite (FeOOH) et la Metsorb (TiO_2). Les résultats montrent que ces deux résines sont performantes pour la mesure des phosphates dans les eaux surnageantes et les eaux interstitielles des sédiments. Cependant, la résine Metsorb possédant une capacité d'accumulation plus élevée que celle de la ferrihydrite (2,6 fois plus de sites actifs), cette dernière s'avérant toutefois plus performante pour des temps d'exposition plus importants à pH équivalent. De plus, l'élution de la résine ferrihydrite en milieu acide libère des quantités importantes de fer qui pourraient dans certains cas gêner l'analyse du phosphore (notamment par chromatographie ionique et ICP-MS). En conséquence, la résine Metsorb s'avère être la plus adaptée pour les analyses de phosphates dans les eaux du bassin Artois-Picardie.

L'application de ces résines a été réalisée sur l'Escaut dans les eaux surnageantes et les sédiments. Les teneurs en P mesurées dans l'Escaut à l'aide de la station de mesure automatique de l'Agence sont très variables mais la moyenne sur 2 jours correspond aux mesures DGT. Dans les sédiments, les DGT permettent d'obtenir des profils à l'échelle sub-centimétrique, tout en s'affranchissant du traitement des sédiments sous atmosphère inerte et du risque de réoxydation du fer ferreux pouvant entraîner la précipitation massive et rapide des phosphates dissous. Finalement, au vu de ces résultats, il apparaît que ce travail préliminaire se devrait d'être poursuivi avec des moyens plus conséquents pour finalement mieux appréhender la dynamique du phosphore dans les eaux de surface, les sédiments et à l'interface eau-sédiment.