

La mesure en continu des HAP par fluorescence

C. Bonhomme & A. Bressy

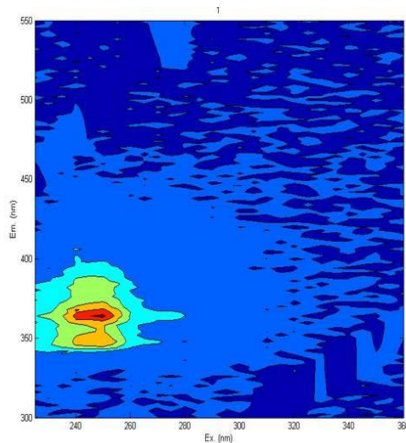
Séminaire thématique OPUR, 22 juin 2016

Micropolluants : devenir et méthodes innovantes de suivi

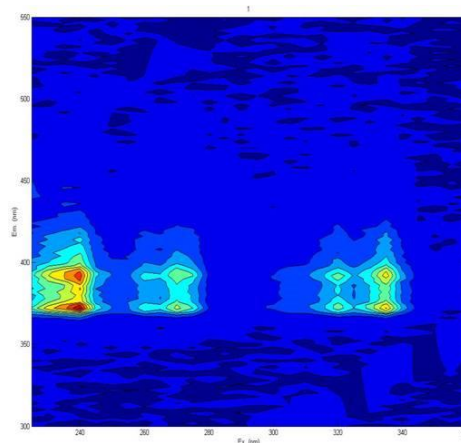
La fluorescence des HAP

- Une signature spectrale particulière pour chaque fluorophore

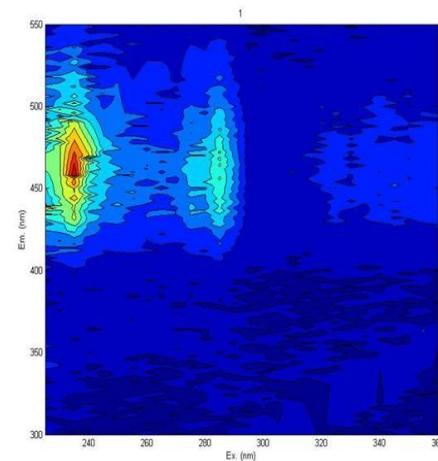
EEM du phénanthrène



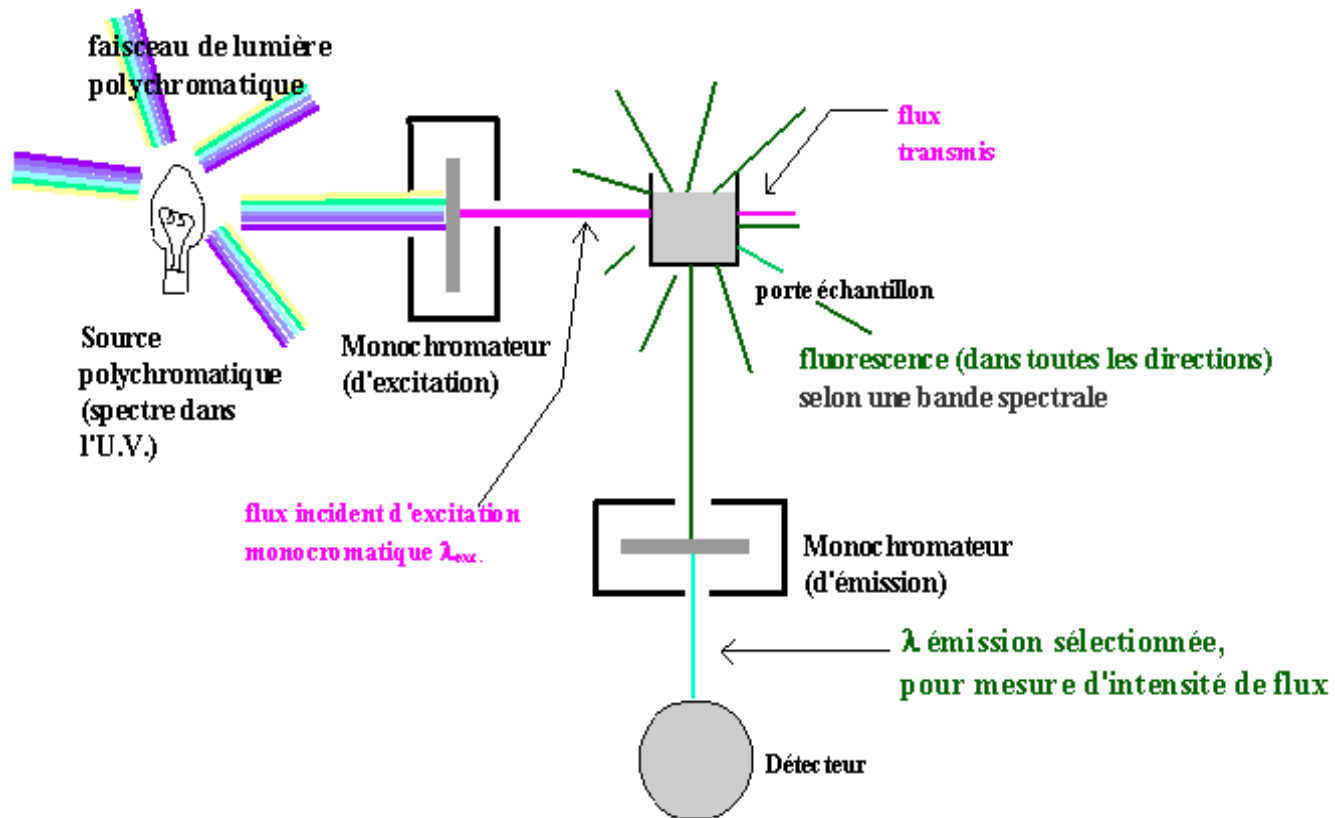
EEM du pyrène



EEM du fluorène



Principe de la spectrofluorimétrie



Les sondes à hydrocarbures



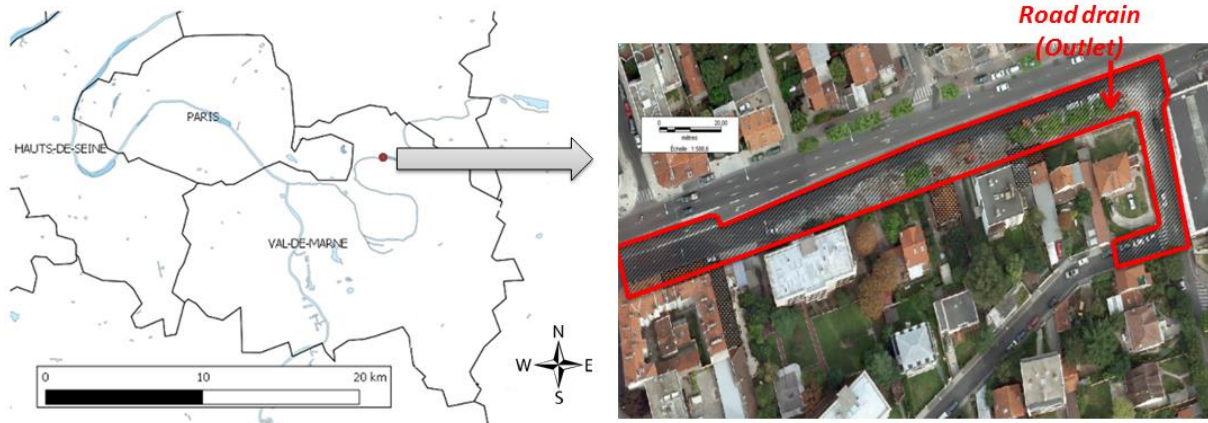
- Sonde Aqua MS
- $\lambda_{ex}=254\text{nm}$
- $\lambda_{em}=360\text{ nm}$

- Précision de l'ordre du $\mu\text{g/L!}$

- Les sondes à hydrocarbure n'ont pas la précision suffisante pour les eaux de ruissellement routière
- Elles ne peuvent pas prendre en compte les contaminants autre que les HAP.

La spectrofluorimétrie « en continu » pour l'étude des HAP à l'exutoire d'une chaussée expérimentale

- Présentation du bassin versant observé



- Présentation du dispositif retenu
 - Mesure classique des HAP sur prélèvements moyens
 - Réalisation des spectres de fluorescence à intervalle de temps régulier (3 minutes)

Équipement du site expérimental

- Débit : débitmètre Nivus à corrélation croisée d'échos Ultrasons
- Qualité (T°, conductivité, pH, turbidité) : sonde multi paramètres DS5 OTT
- Prélèvements : pompe péristaltique Watson-Marlow
- HAP : spectrofluorimètre Cary Eclipse d'AGILENT



- PC de commande : programme spécifique
- Chauffage thermostaté
- Alertes prélèvements : modem gprs

Les avantages d'un tel système d'observation

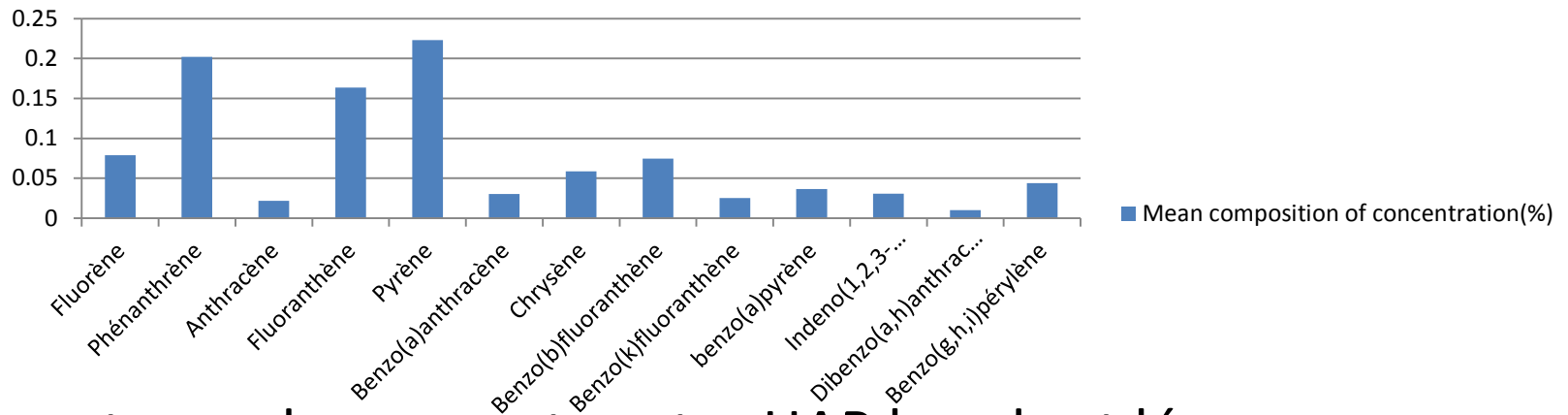
- Le spectrofluorimètre Cary Eclipse Agilent:
 - Un système compact
 - Un système qui n'a pas besoin de temps de chauffage pour mesurer (compatible avec les évènements pluvieux)
 - Un système qui peut fonctionner sur batteries pour quelques heures
 - Un système muni d'une fibre optique



Caractéristiques des eaux de ruissellement du projet Trafipollu

- Composition qui se rapproche des gaz d'échappement

Mean composition of concentration(%)



- Importance des rapports entre HAP lourds et légers

Sources	HAPM (%)	LMW/HMW	Fluo/Pyr	P/A	B(a)A/Chry
Asphalte	Chry (16 %)	0,52	1,0	24	0,3
Huile lubrifiante	P (27 %)	0,59	0,4	4,75	0,4
Pneu	N (28 %)	3,75	0,4	1,25	1,0
Carburant	P (15 %)	1,50	1,0	1,0	-
Poussière de rue	Fluo (17 %)	0,20	1,0	6,25	0,8
Aérosols urbains	B(b)F (16 %)	0,14	1,2	7,3	0,6
Gaz d'échappement	P (20 %)	0,83	1,0	11,2	0,7

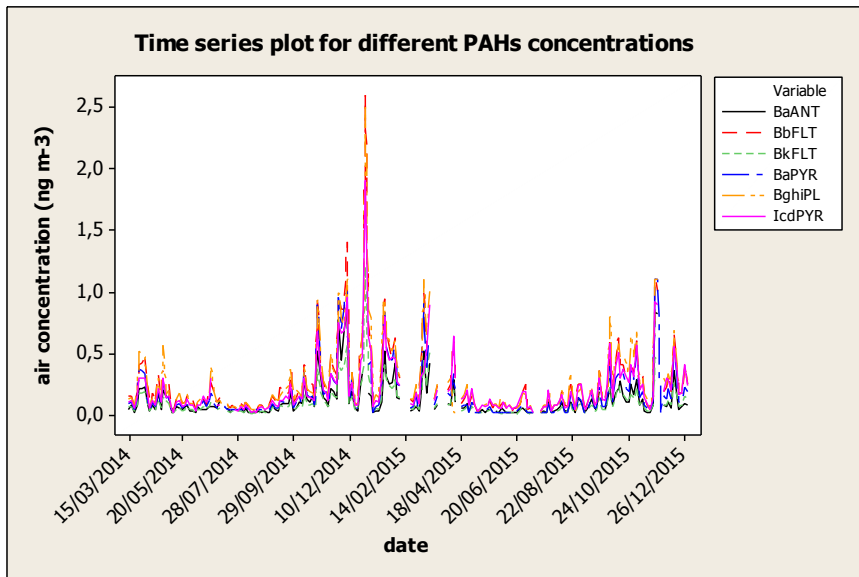
Références : Hoffman et al., 1984 ; Takada et al., 1990 ; Ngabe et al., 2000 ; Brown et Peake, 2006 ; Wang et al., 2000 ; Brandt et De Groot, 2001.

Un cycle saisonnier marqué pour les HAP

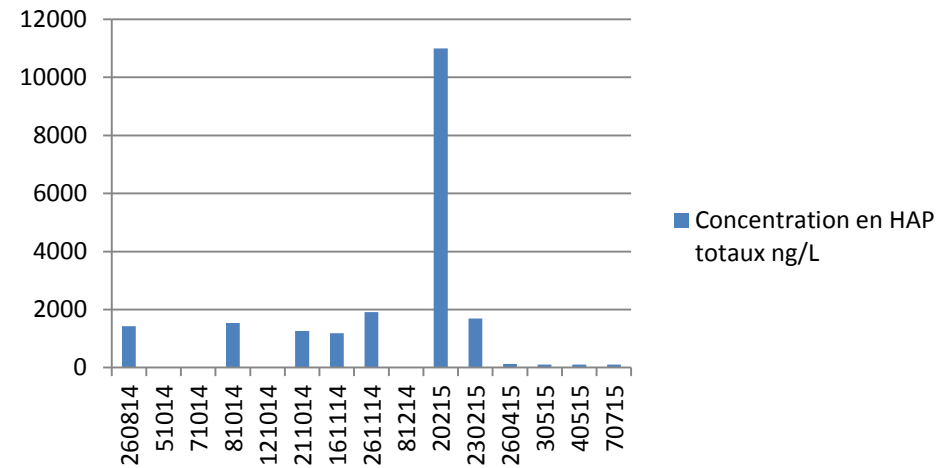
- Dans l'air

- Station Genevilliers
- Source Airparif

- Dans l'eau (prélèvements moyens du ruissellement de chaussées, projet Trafipollu)



Concentration en HAP totaux ng/L



**Peut-on mesurer en continu les
HAP dans des eaux de
ruissellement urbaines supposées
fortement chargées?**

La décomposition de type Parafac

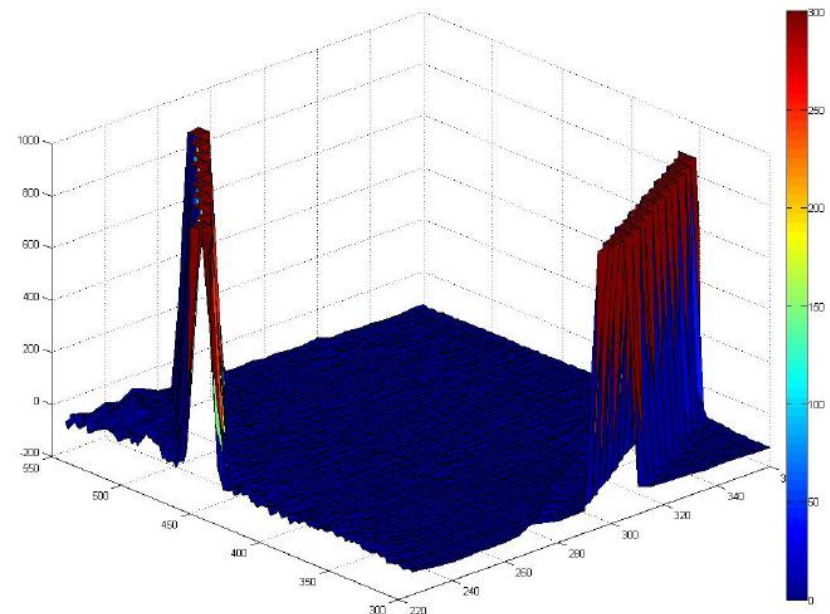
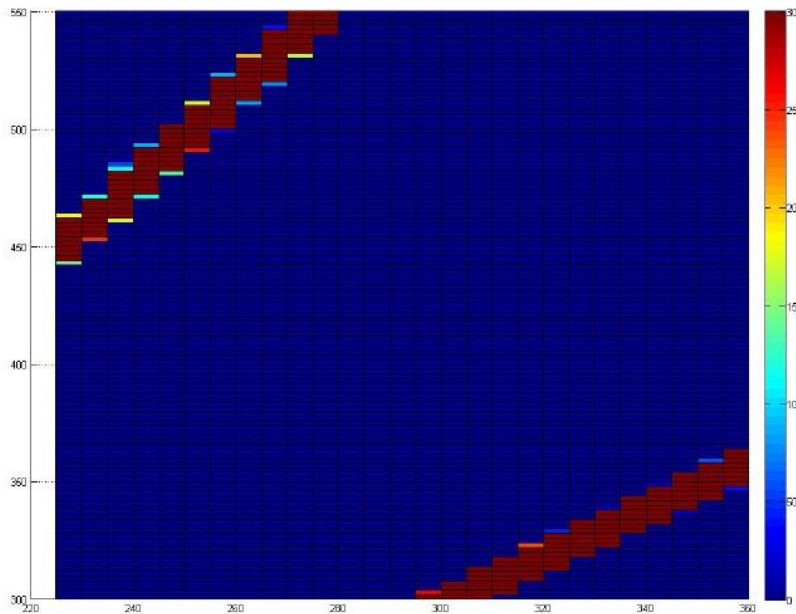
$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + \epsilon_{ijk} \quad (1)$$

pour $i=1\dots I$, $j=1\dots J$ et $k=1\dots K$ avec :

- i le numéro de l'échantillon ;
 - j l'indice de la longueur d'onde d'émission ;
 - k l'indice de la longueur d'onde d'excitation ;
 - F le nombre de composants.
-
- x_{ijk} correspond à un élément de la matrice de fluorescence 3D, c'est-à-dire ici à l'intensité de l'échantillon i , mesurée à la longueur d'onde d'émission j et à la longueur d'onde d'excitation k ;
 - ϵ_{ijk} correspond au signal résiduel contenant le bruit et la variation entre l'EEM réelle et la modélisation ;
 - a_{if} représente le poids du fluorophore sous-jacent f dans l'échantillon i ;
 - b_{jf} représente la contribution du fluorophore f à son spectre d'émission à la longueur d'onde d'émission j ;
 - c_{kf} représente la contribution du fluorophore f à son spectre d'excitation à la longueur d'onde d'excitation k .

Traitement du signal (½)

- Suppression des bandes de Rayleigh ($\lambda_{ex} = \lambda_{em}$) et de Raman (spectre réalisé sur le solvant seul)



Traitement du signal (2/2)

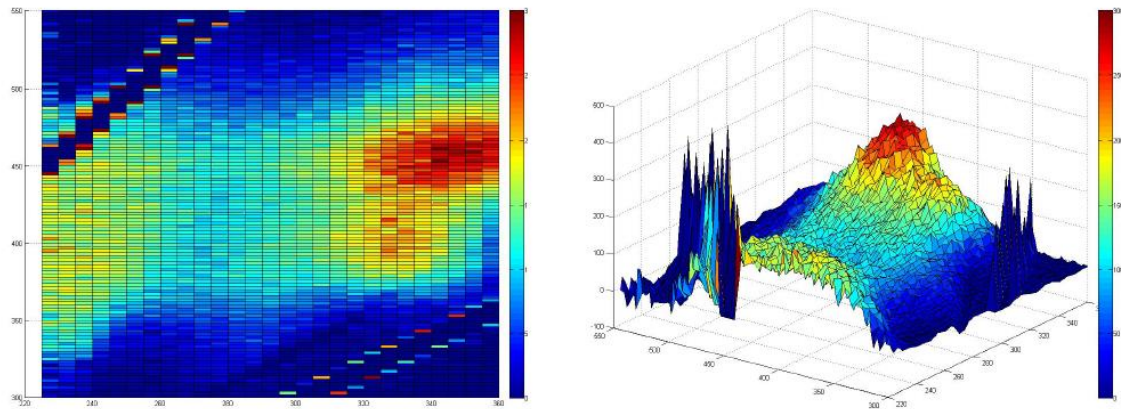


FIGURE 5.4 – *EEM d'un échantillon après soustraction du blanc*

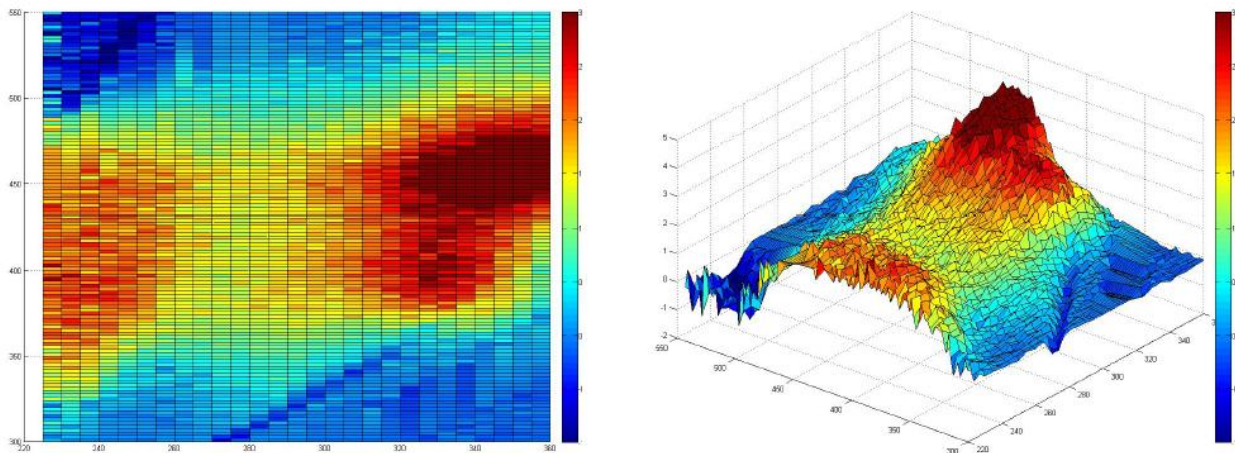


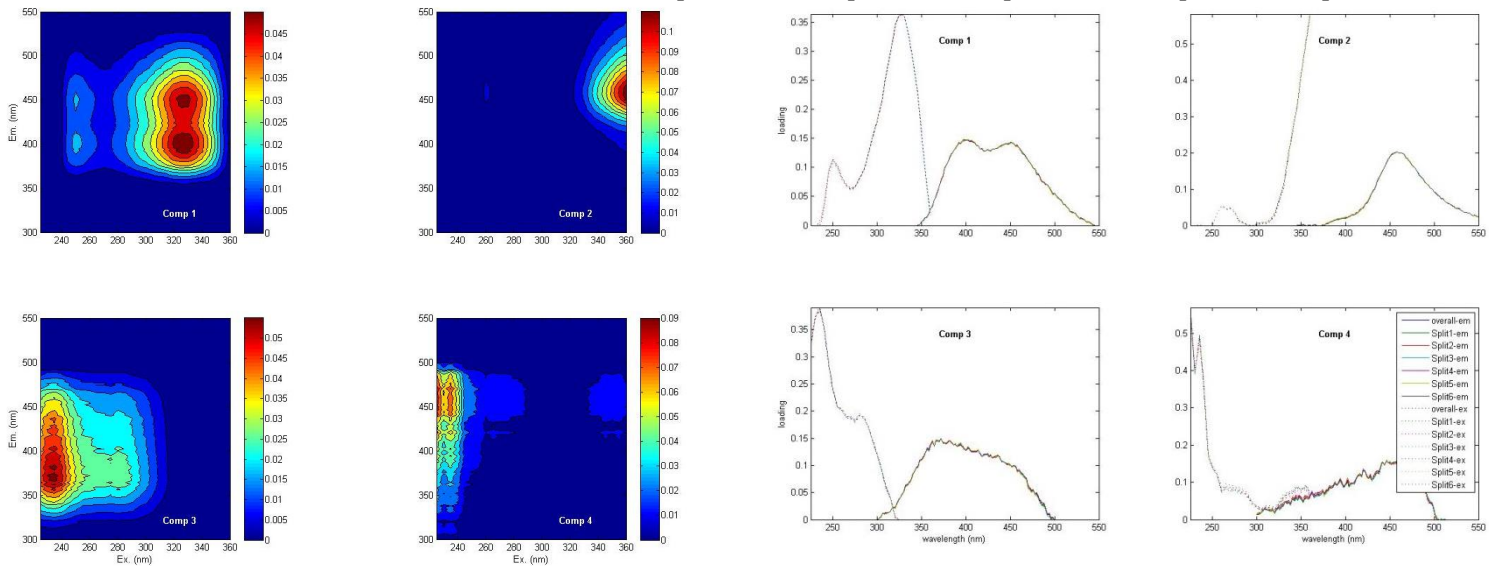
FIGURE 5.5 – *EEM d'un échantillon après interpolation linéaire*

Décomposition du pool de données sur une base appropriée PARAFAC

- Vérification de l'homogénéité des pools de spectres pendant les évènements pluvieux :

- Pool n°1 : 07/12/14 + 15/12/14
- Pool n°2 : 07/12/14 + 15/12/14 + 11/12/14

Validation d'un modèle à 4 composants pour le pool n°1 puis le pool n°2



- Vérification du statut des échantillons moyens (outliers ou pas) : 07/10/14, 09/10/14, 22/10/14, 17/11/14, 26/11/14, 09/12/14, 02/02/15, 27/04/15, 04/05/15

Recherche d'une relation linéaire entre composants PARAFAC et concentrations en HAP

	Composant 1	Composant 2	Composant 3	Composant 4	Concentration particulaire (ng/L)	Concentration dissous (ng/L)	Concentration totale (ng/L)
9/10/2014	1.55	2.26	1.82	-0.81	1412.32	128.29	1540.61
22/10/14	2.70	2.8	2.22	1.21	1163.78	102.50	1266.27
17/11/14	2.94	3.18	2.89	1.01	1041.04	148.31	1189.35
26/11/14	2.59	2.99	2.77	0.48	1735.49	171.82	1907.30

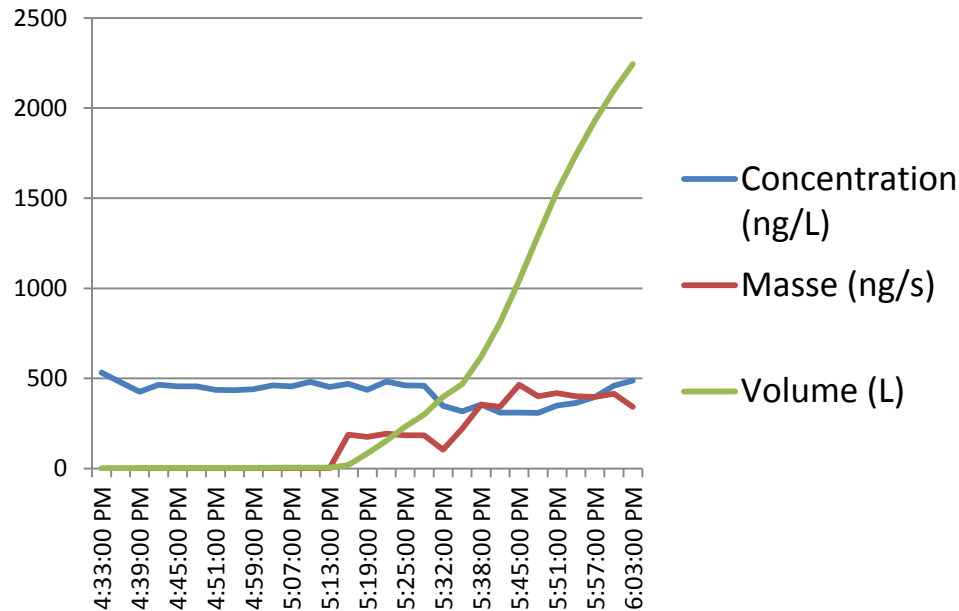
Recherche d'une **relation multilinéaire** entre les composantes :
 ⇒ corrélation avec Composant 2 et Composant 3 pour expliquer la concentration en HAP dissous

$$C_{HAP\ dissous} = 188.65 \text{ Composant 3} - 194.42 \text{ Composant 2} + 226.08$$

	C dissous mesurée	C dissous simulée
9/10/2014	128.29	130.98
22/10/14	102.50	101.68
17/11/14	148.31	154.36
26/11/14	171.82	168.58

$R^2=0.98$

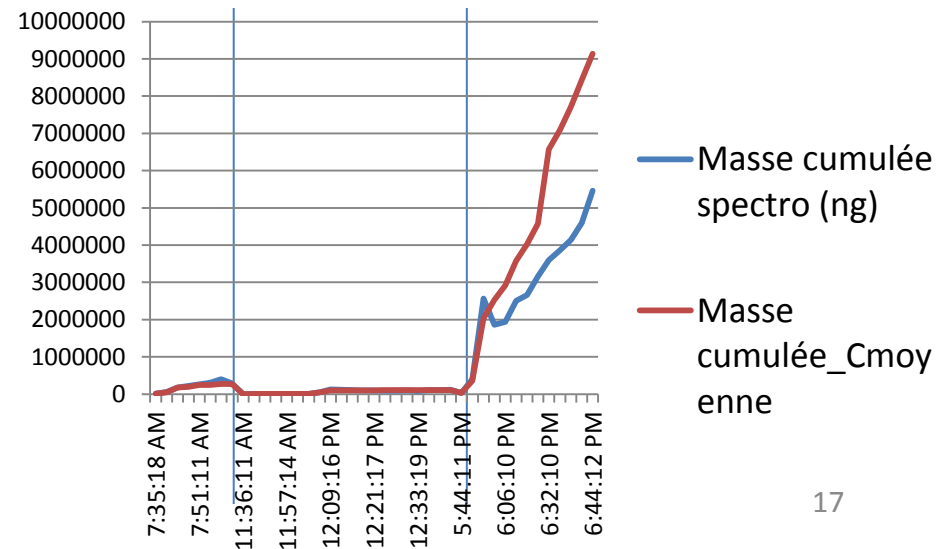
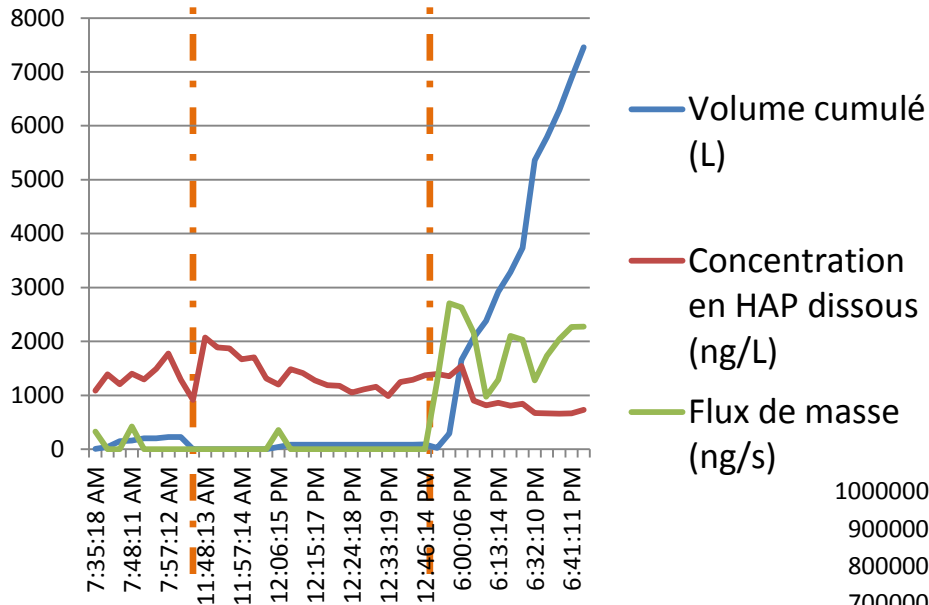
Application de la relation linéaire à la reconstitution de l'évènement du 07/12/2014



- Apparition d'un **phénomène de dilution** au moment du pic de débit
- Dans ce cas, une **approximation par concentration moyenne** convient

Un autre exemple : événements du 15/12/2014

3 événements successifs



- La concentration varie d'un facteur 2 selon le moment de l'évènement.
- Dans ce cas, l'approximation par une concentration moyenne peut être remise en cause.

Calcul du flux de HAP simulé et mesuré– évènement du 07/12/2015

- $[HAP]_{\text{dissous}} \text{ moyenne} = 408 \text{ ng/L}$ par la simulation PARAFAC
- Confrontation mesure – simulation.

Date	MES (mg/L)	HAP_dissous (ng/L)
8-Oct	111	138.333537
21-Oct	102	127.117304
16-Nov	72	89.7298618
26-Nov	140	174.474731
9-Dec	470	585.736598

$$HAP_{\text{dissous}} = 1.2462 * \text{MES}$$

$$R^2 = 0.90$$

Conclusion

- **Homogénéité des composants** détectés par PARAFAC sur des périodes temporelles proches et étendues
- Méthode de calcul du flux évènementiel en HAP dissous encore à valider
- Application aux spectres en continu prometteuse
 - Mais les HAP sont majoritairement particulaires...
 - Pas évident de trouver des relations claires entre composants PARAFAC et une molécule particulière.

Perspectives

- Multiplier les mesures et la réalisation de spectres moyens pour avoir un jeu de données important et fiabiliser la reconstruction des concentrations
- Étudier d'autres évènements pluvieux sur la base de données
- Étudier les processus en lien avec l'émission de ces polluants de manière dynamique
- Approfondir le lien dissous/particulaire
- S'intéresser à la prévision d'espèces de HAP particulières