

***Élucider le devenir des contaminants organiques dans
les sols et les eaux à l'aide de la composition
isotopique spécifique des espèces***

Violaine Ponsin
UQAM

30 janvier 2020

ponsin.violaine@uqam.ca

Pourquoi s'intéresser aux isotopes stables légers ?

► *Identifier des sources de contamination*

- Identifier le responsable d'une contamination aux solvants chlorés ou aux hydrocarbures pétroliers

► *Elucider le devenir des contaminants*

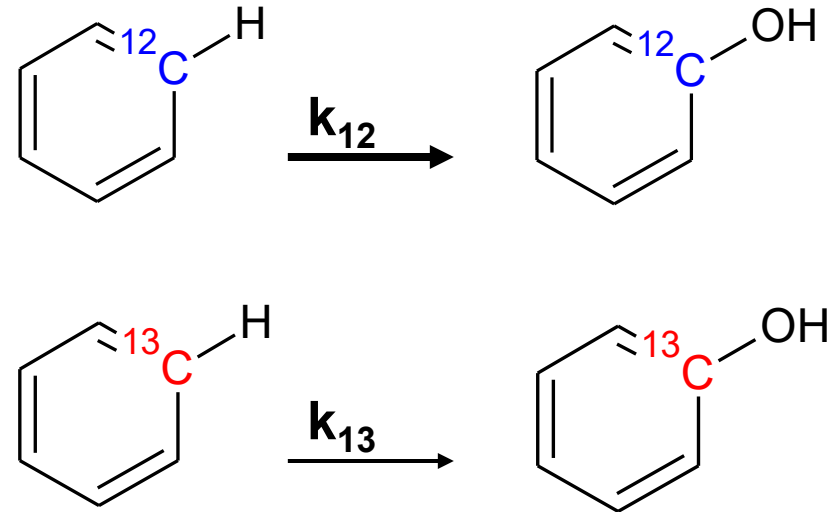
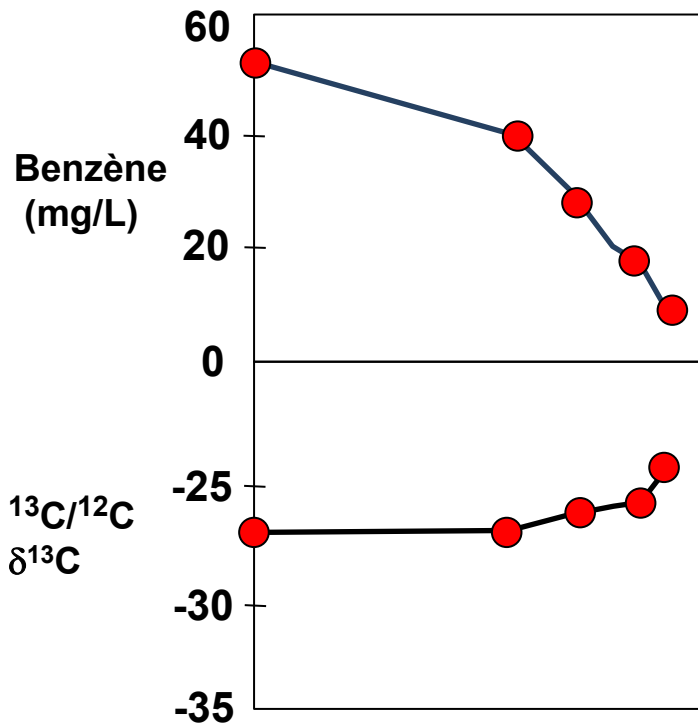
- Démontrer que la technique d'assainissement appliquée à un site contaminé est efficace pour éliminer les composés-cible
- Comprendre quels sont les processus d'atténuation des pesticides dans différents compartiments de l'environnement

Isotopes stables légers

<i>Élément</i>	<i>Isotopes stables</i>	<i>Ratio</i>	<i>Abondance naturelle (%)</i>	<i>Référence</i>
Hydrogène	^1H et ^2H	$^2\text{H}/^1\text{H}$	0.015	VSMOW ($1.5575 \cdot 10^{-4}$)
Carbone	^{12}C et ^{13}C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	1.11	VPDB ($1.1237 \cdot 10^{-2}$)
Azote	^{14}N et ^{15}N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	0.366	AIR N ₂ ($3.677 \cdot 10^{-3}$)
Chlore	^{35}Cl et ^{37}Cl	$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$	24.23	SMOC (0.324)
Oxygène	^{16}O et ^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.204	VSMOW ($2.052 \cdot 10^{-3}$) VPDB ($2.0672 \cdot 10^{-3}$)
Soufre	^{34}S et ^{32}S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	4.21	VCDT ($4.5005 \cdot 10^{-2}$)

VSMOW Vienna Standard Mean Ocean Water
 VPDB Vienna Pee Dee Belemnite
 VCDT Vienna Cañon Diablo Troilite (meteorite)
 SMOC Standard Mean Ocean Chloride

Dégradation et ratio isotopique



$$k_{12} > k_{13}$$

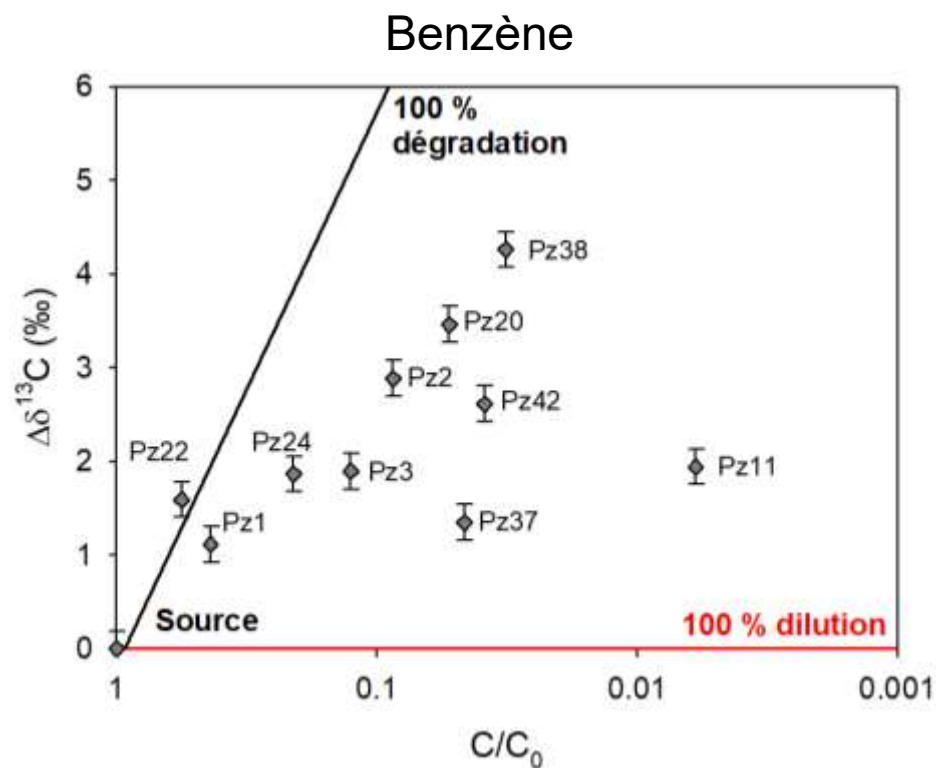
Effet isotopique cinétique

► $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ augmente

► $\delta^{13}\text{C}$ augmente

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{échantillon}}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{échantillon}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{référence}}} - 1 \right] \cdot 1000(\text{‰ VPDB})$$

Atténuation naturelle du pétrole brut dans l'aquifère de la plaine de la Crau

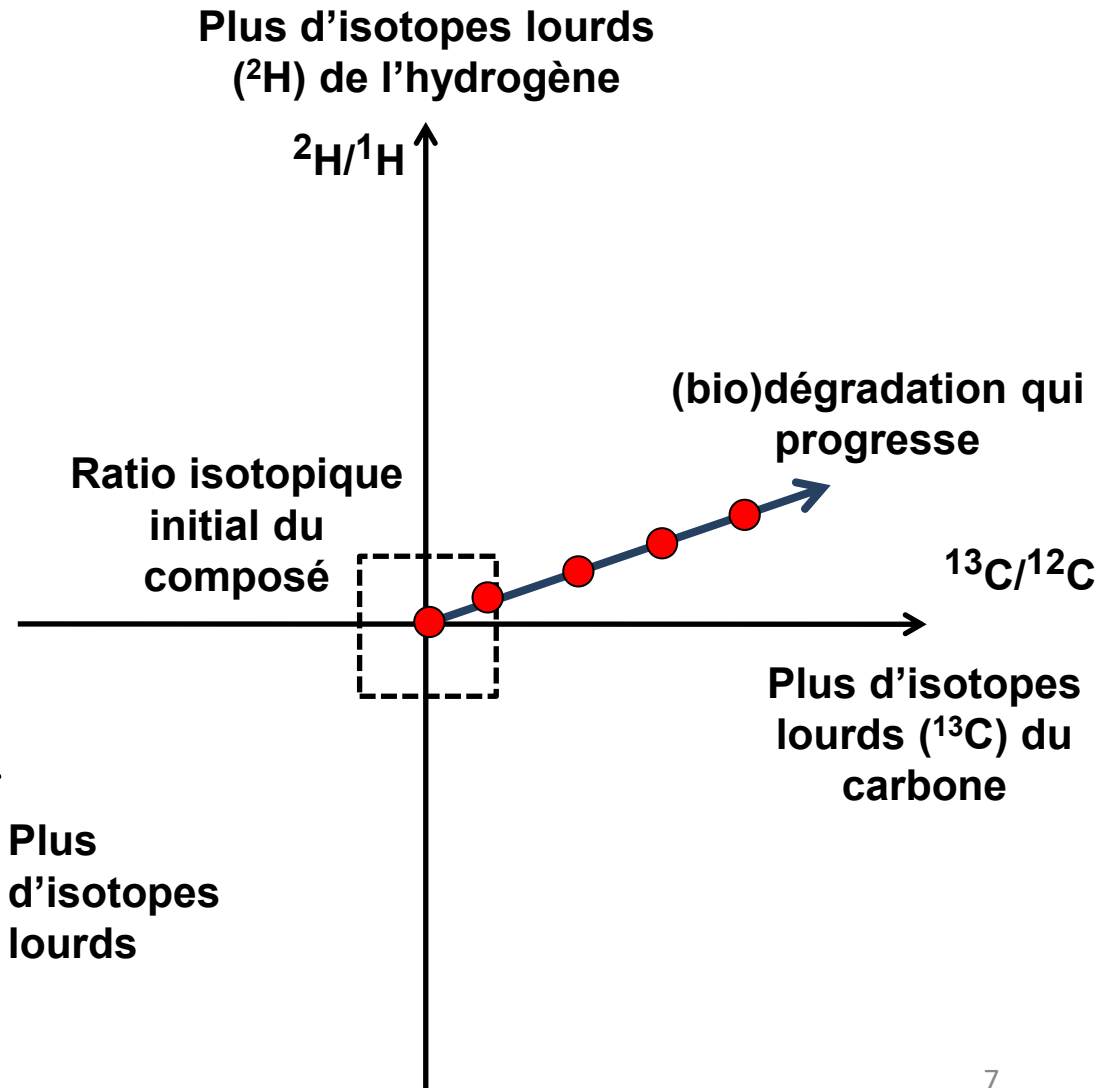
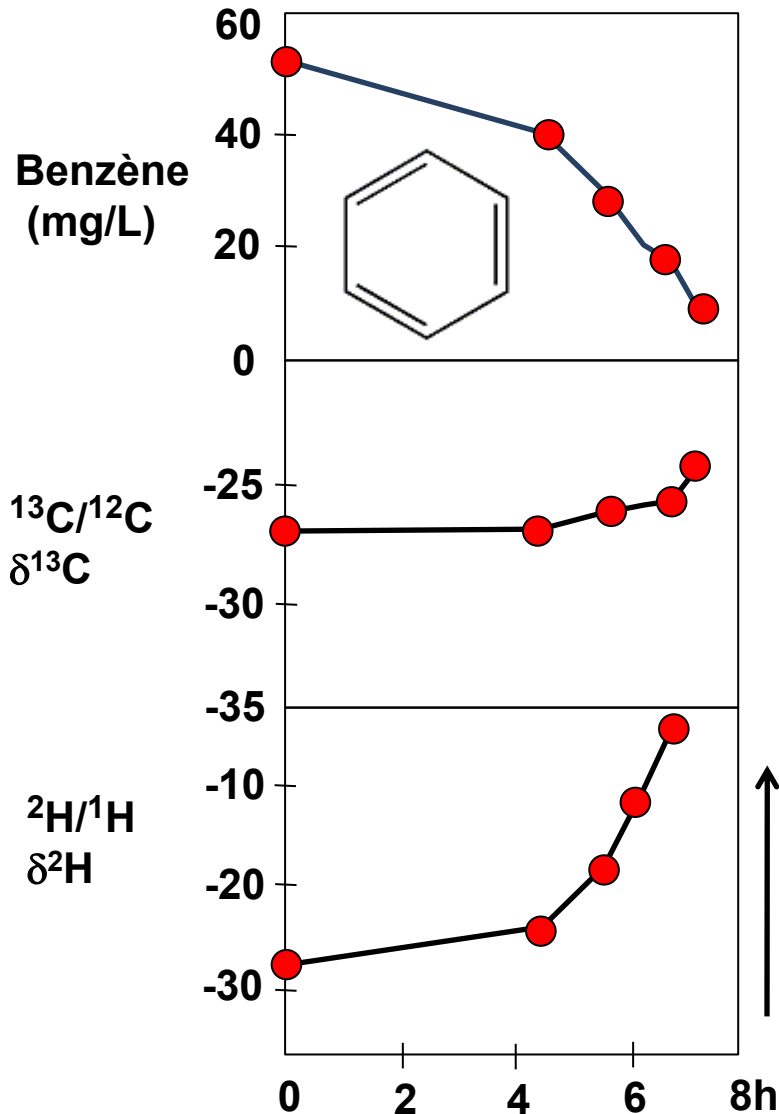


Ponsin et al. (2014), Journal of Contaminant Hydrology

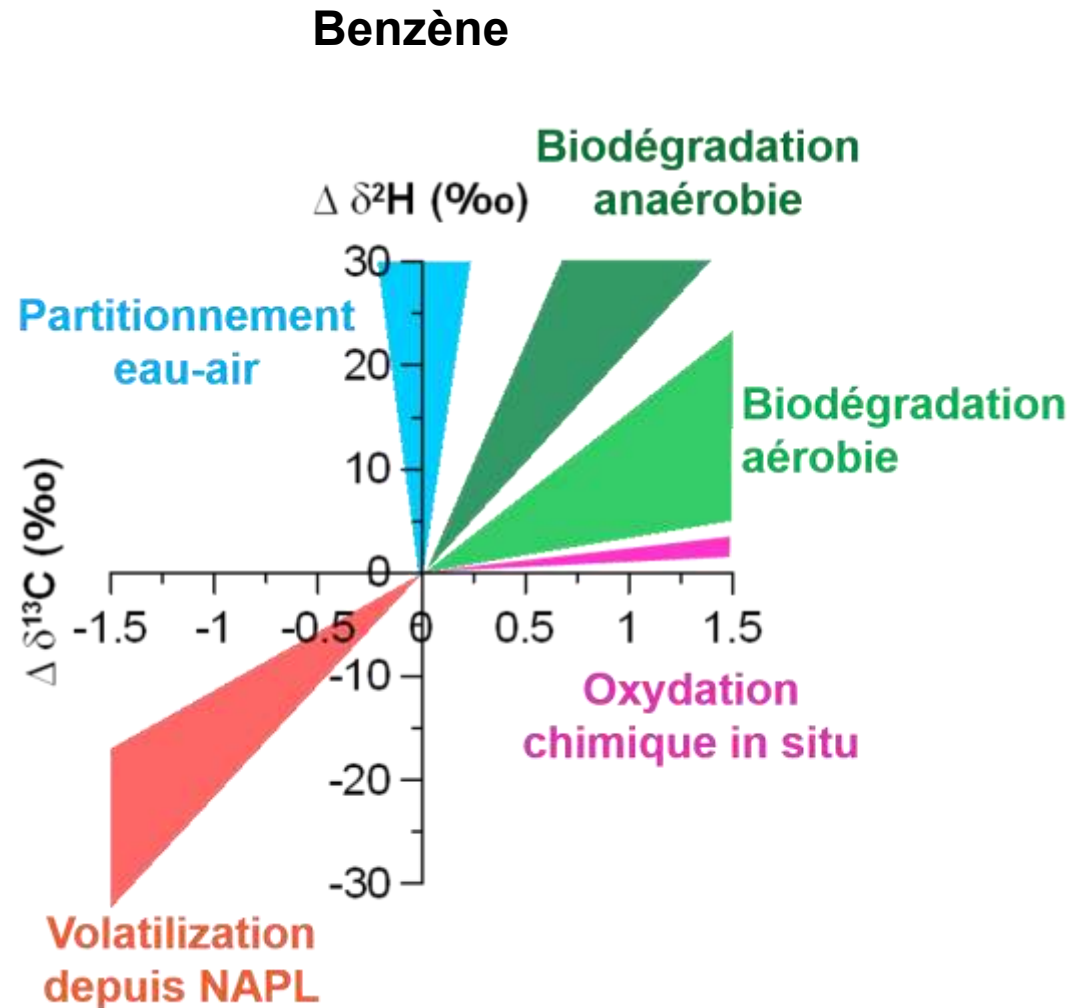
Ponsin et al. (2015), Groundwater Monitoring and Remediation

Ponsin et al. (2015), Science of the Total Environment

Dégradation et ratio isotopique

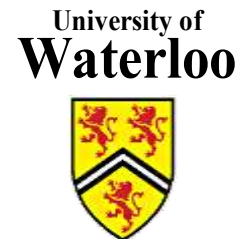


Application : dual isotope plot

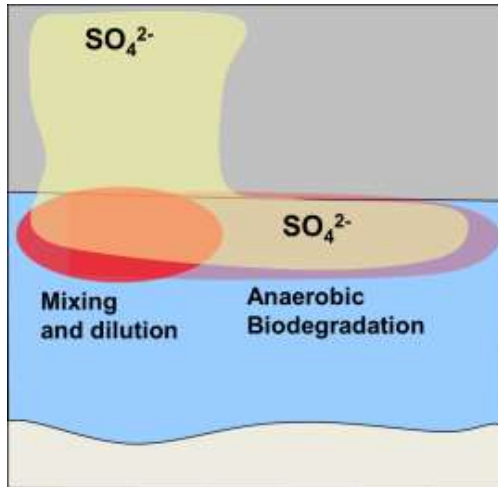


Efficacité des systèmes de remédiation sur des sites contaminés aux hydrocarbures pétroliers

- Les techniques d'assainissement visent généralement à stimuler un processus spécifique d'élimination des contaminants
 - Processus visé initié ? Vitesse ?
 - Contaminant cible atteint ?

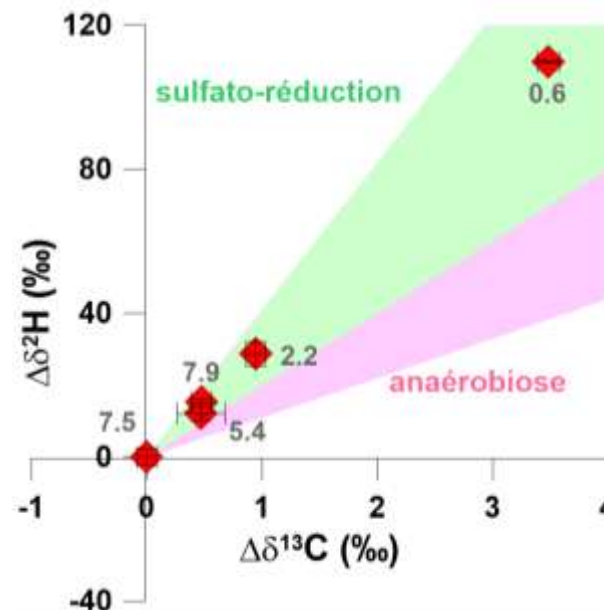


Application de sulfate en surface

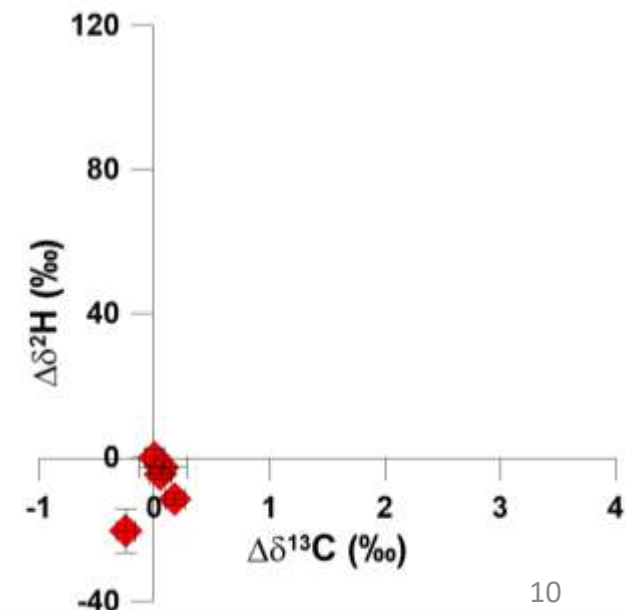


- Stratégie : stimuler la biodégradation en conditions sulfato-réductrices

Toluène



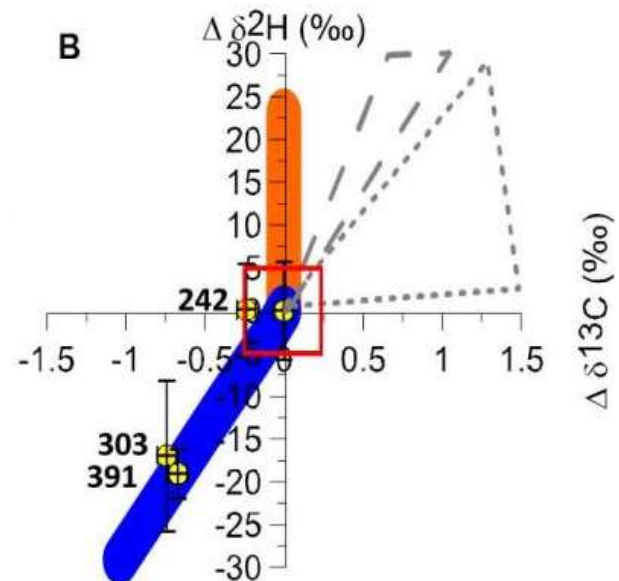
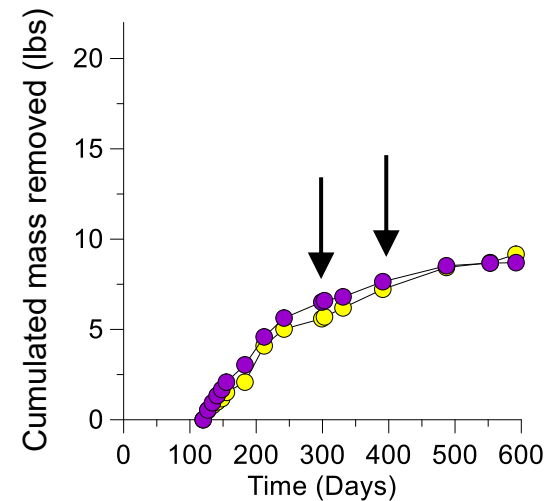
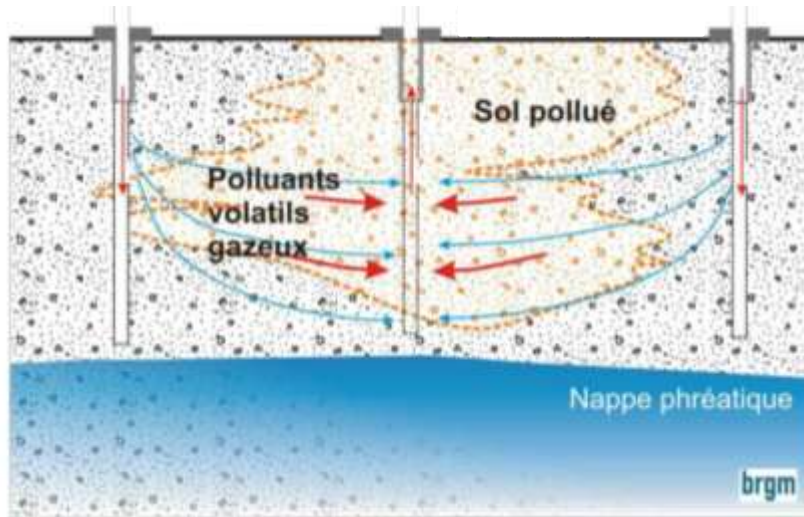
Benzène



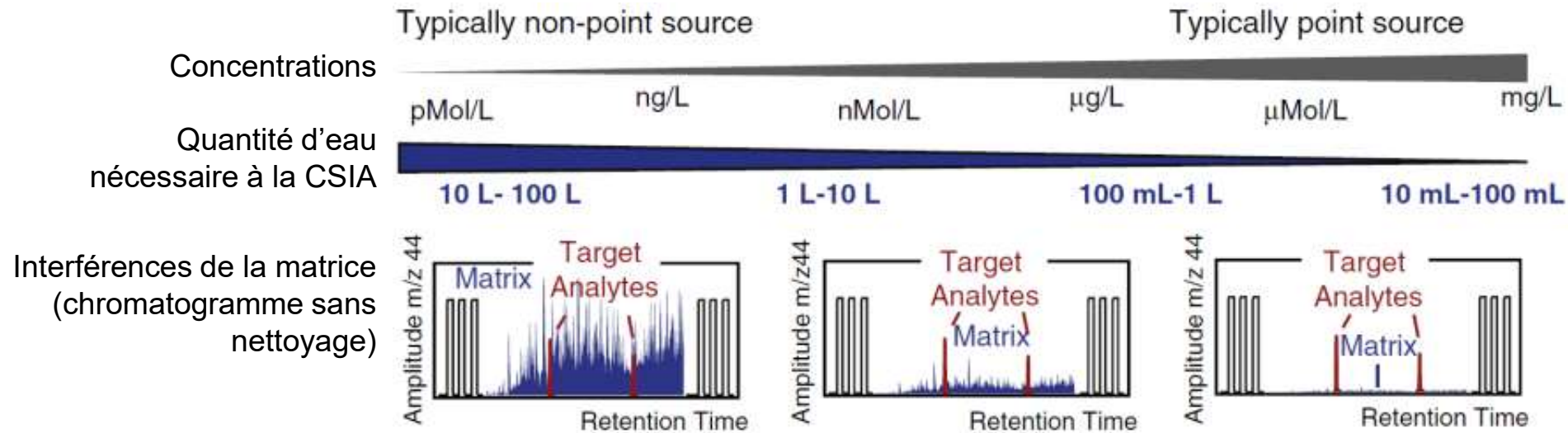
Ponsin et al., en préparation
Sra et al., en préparation

Soil Vapor Extraction (SVE)

- NAPL résiduel exposé après une importante chute du niveau piézométrique



Appliquer la CSIA aux micropolluants ?



Elsner and Imfeld (2016) Curr Opin Biotech

- Défis analytiques :
 - Préconcentration importante requise qui peut mener à un fractionnement isotopique
 - Molécules souvent polaires et pas analysables directement en GC-IRMS
- Défis pour l'interprétation des données :
 - Micropolluants dégradés par un ensemble varié de mécanismes pour lesquels l'amplitude et la variabilité du fractionnement isotopique sont encore inconnus

Développement analytique

Extraction en Phase Solide

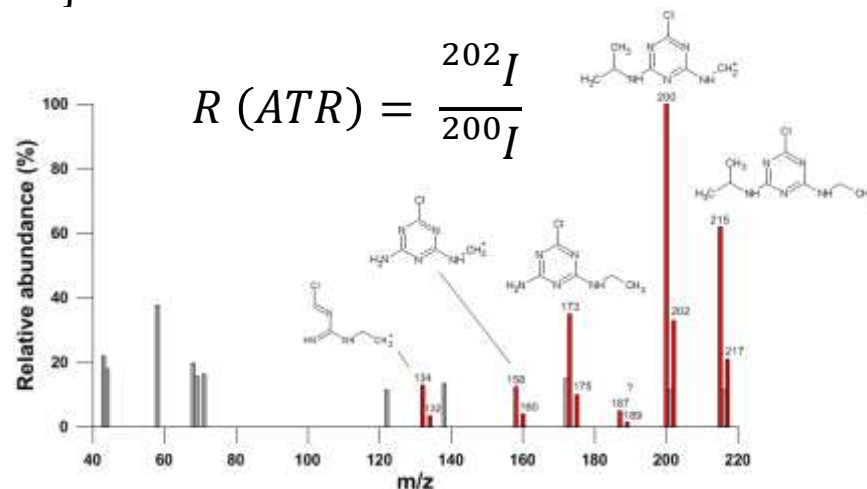


- Taux de recouvrement : 90-100%
- Pas de fractionnement isotopique
- Facteur de pré-concentration moyen : 125 000
- **SPE-CSIA (C/N) : 0.2 à 0.5 µg/L**

Torrentó et al., (2019) Analyst

Analyse des isotopes Cl par GC-qMS

- Un Cl pour au moins huit C ► Quantité à injecter ?



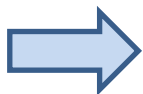
- Limite de quantification Cl-CSIA : 10 ng (atrazine, acétochlore), 5 ng (métolachlore)
- **SPE-CSIA (Cl) : 0.1 à 0.2 µg/L**

Ponsin et al., (2019) Analytical Chemistry

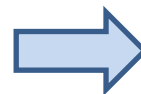
Extraction des herbicides et analyses



Échantillon 5 - 10L



Extraction Phase Solide



$\delta^{13}\text{C}$: GC-IRMS
ou LC-IRMS
 $\delta^{15}\text{N}$: GC-IRMS

$\delta^{37}\text{Cl}$: GC-qMS

Étude en lysimètres

Université **unine**
de Neuchâtel

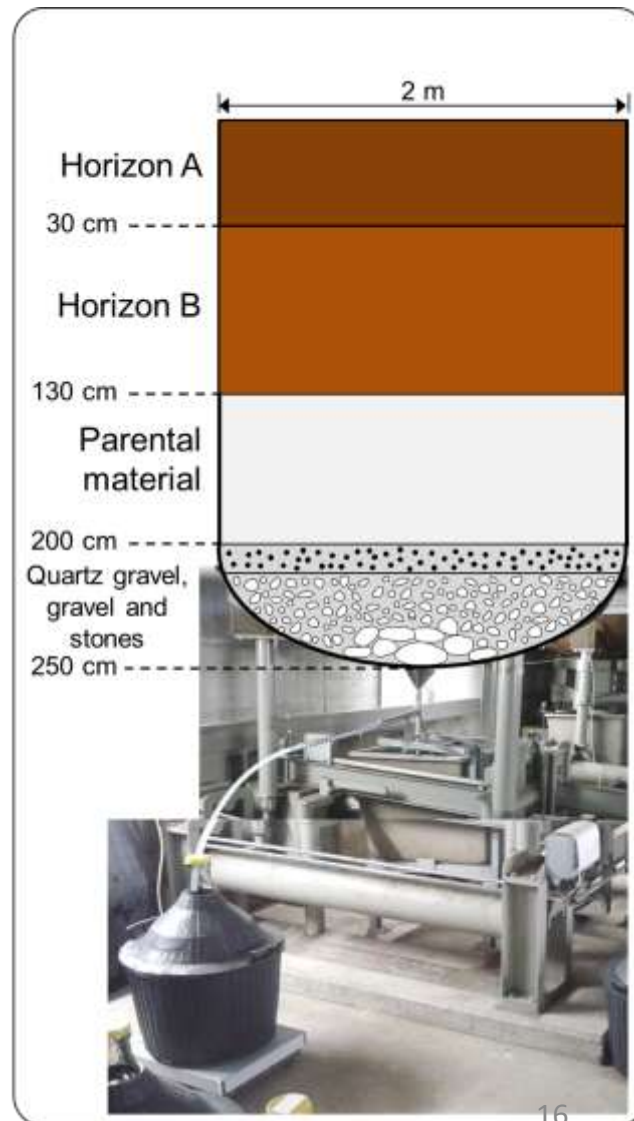
eawag
aquatic research ooo

HelmholtzZentrum münchen
German Research Center for Environmental Health

 Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

FNSNF

SWISS NATIONAL SCIENCE FOUNDATION



Herbicides sélectionnés



Application

Application en surface

Dans 4 lysimètres, herbicides appliqués en surface

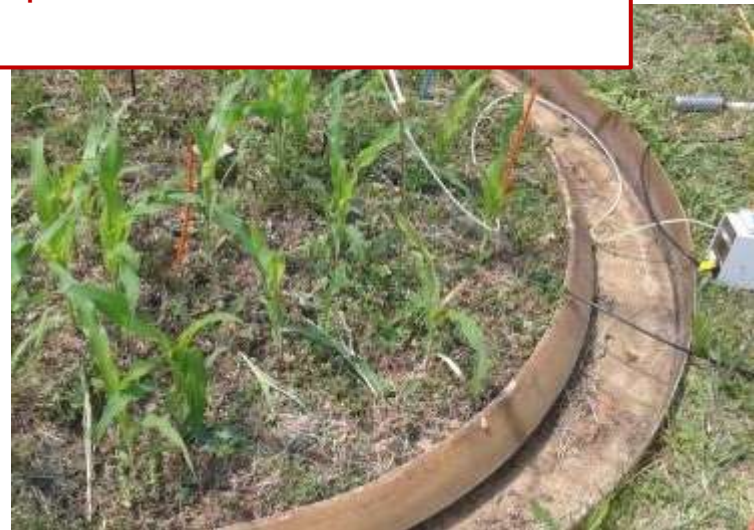
Injection en profondeur

Dans 4 autres lysimètres, applications à 40 cm de profondeur :

- Simuler le transport préférentiel à travers l'horizon A

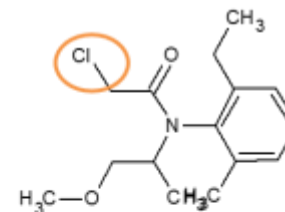
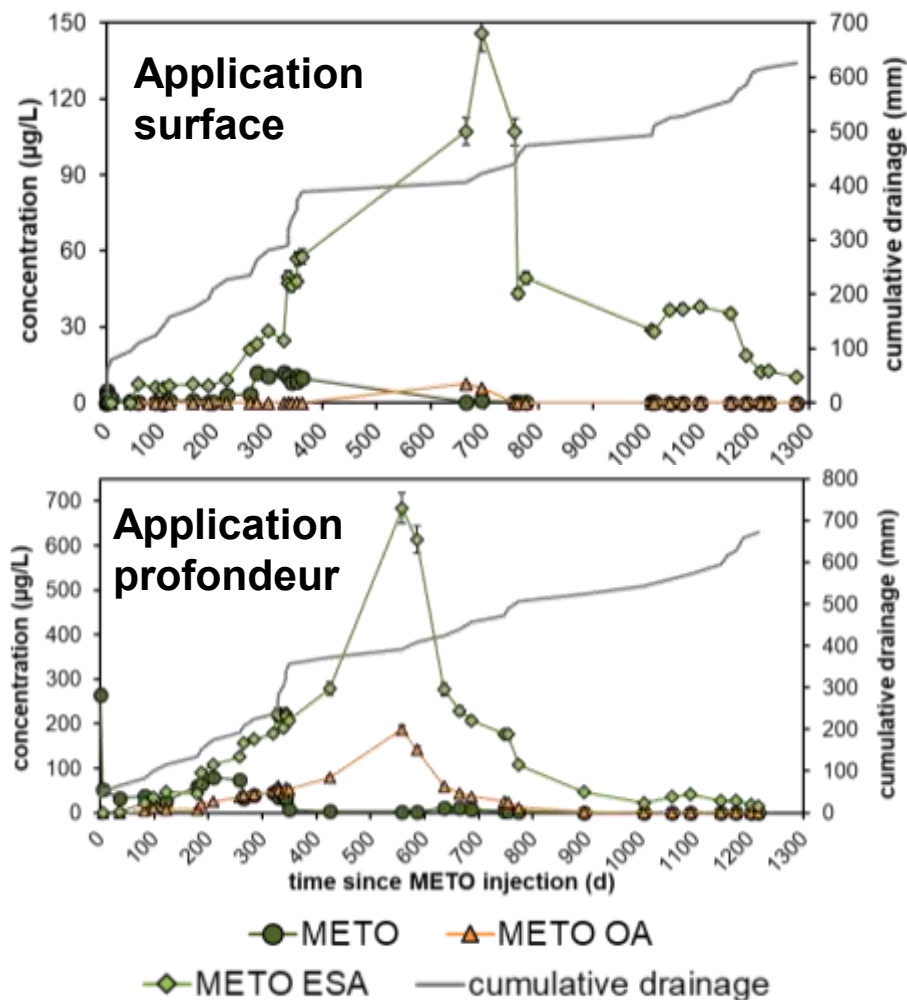
La CSIA peut-elle apporter des perspectives nouvelles sur la **dynamique de dégradation des pesticides** ?

Est-ce que la dégradation des pesticides conduit à des **patterns multi-éléments** permettant l'identification de voies de dégradation ?

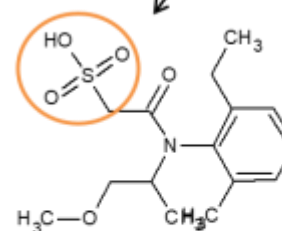
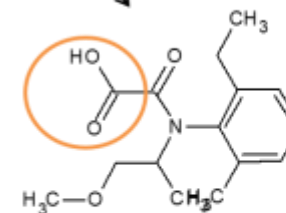


Concentrations en métolachlore et métabolites

Lysimètre "Moraine"



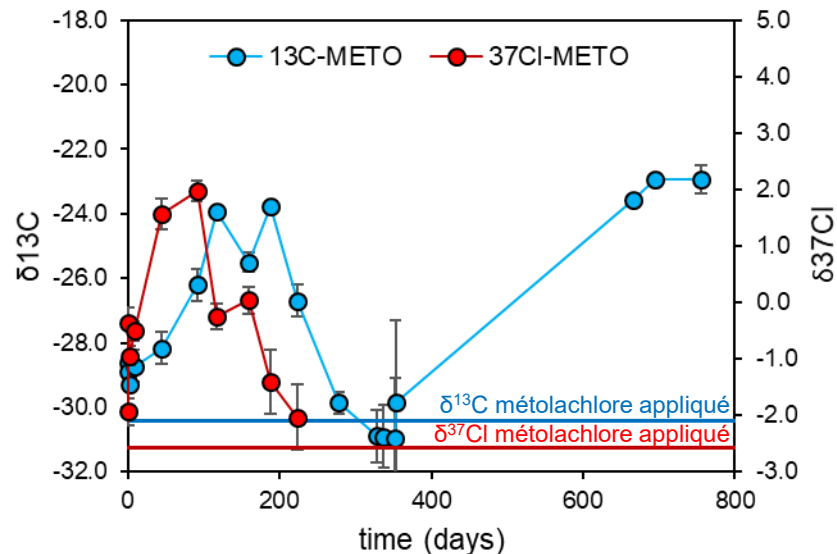
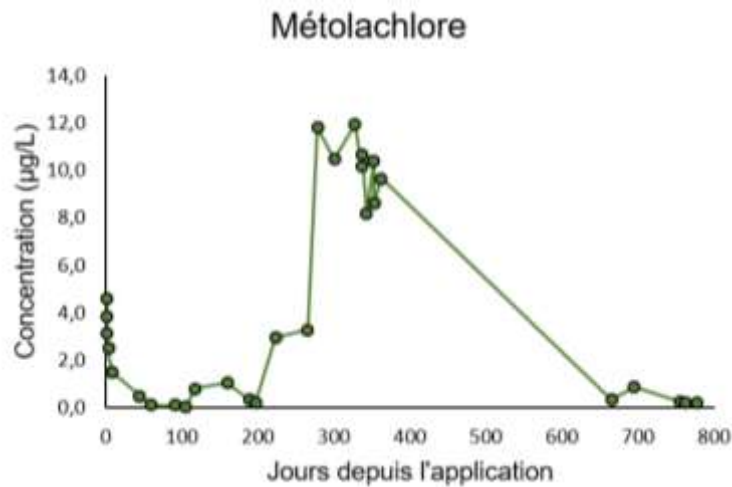
Métolachlore

 S_w : 530 mg/L K_{oc} : 200 mL/gdéchloration
thiolitiqueVoie de transformation
Glutathione-S-
transférase (GST)Métolachlore
Acide éthane sulfonique
(METO ESA) S_w : 212 000 mg/L
 K_{oc} : 9 mL/gMétolachlore
Acide oxanilique
(METO OA) S_w : 360 000 mg/L
 K_{oc} : 17 mL/g

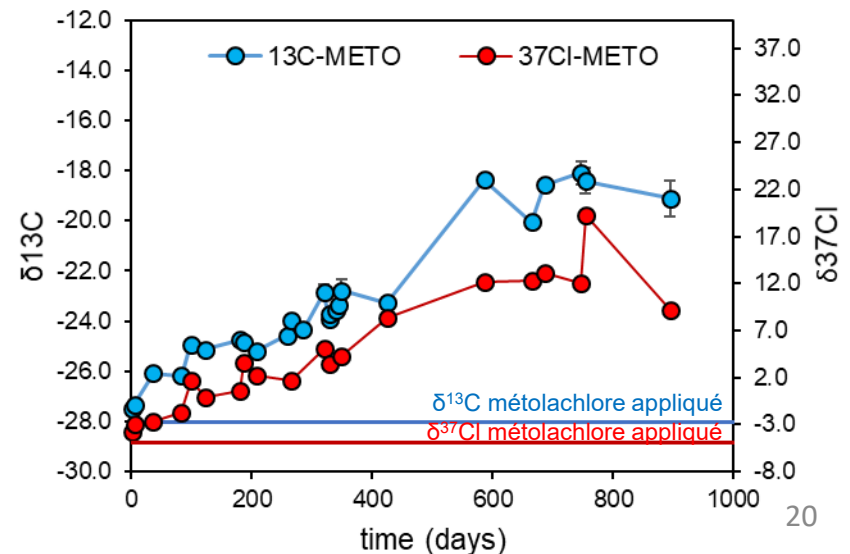
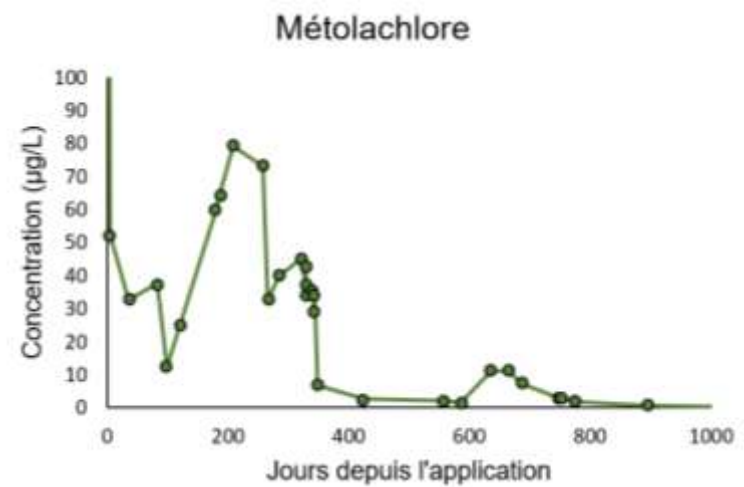
Isotopes du carbone et du chlore

Métolachlore - Moraine

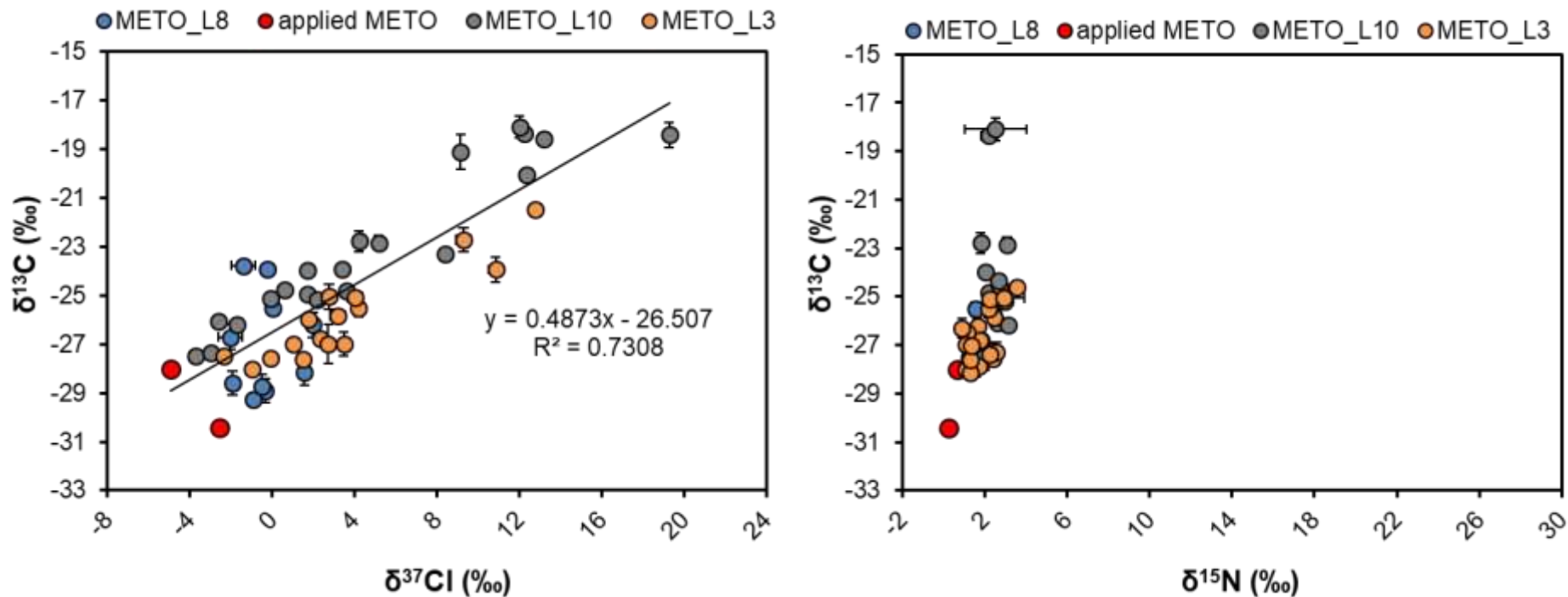
Moraine, application en surface



Moraine, injection en profondeur



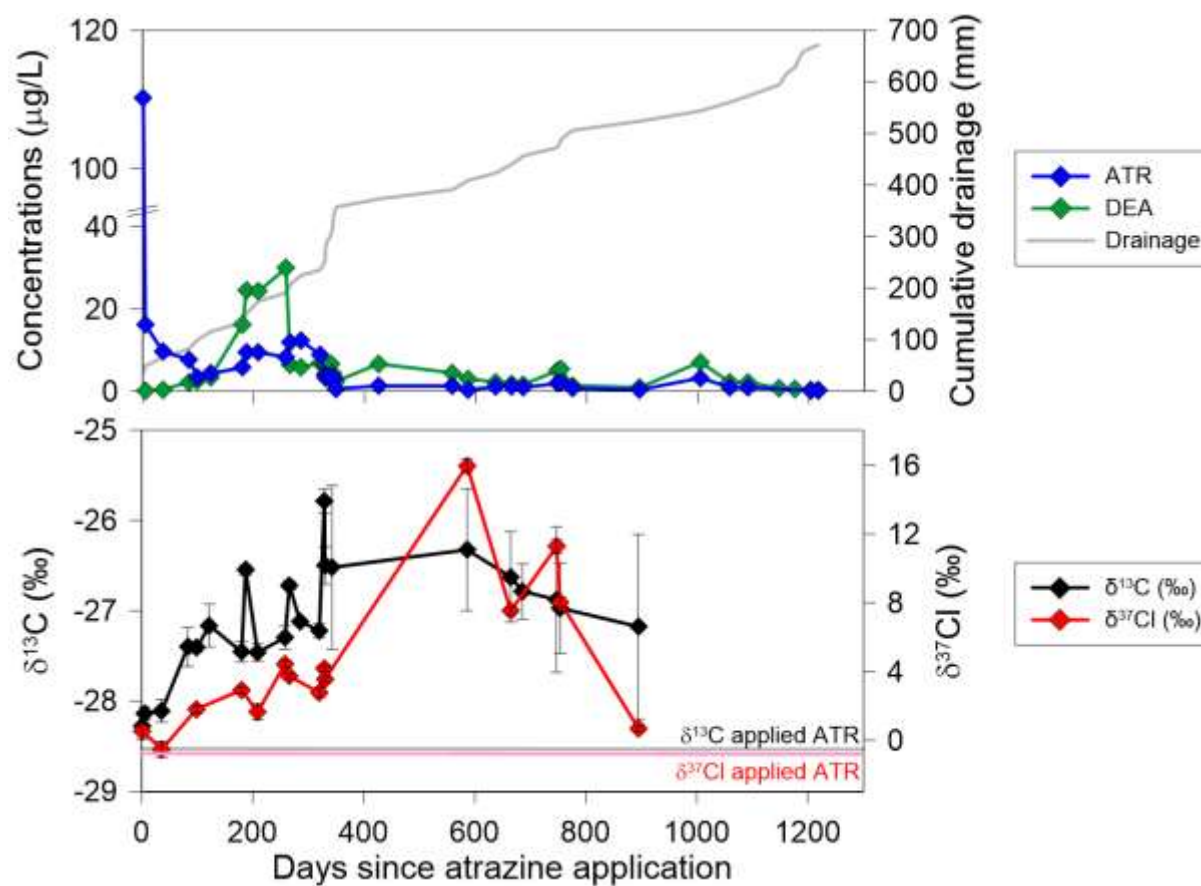
Dual isotope plot Métolachlore – Moraine et Gravel



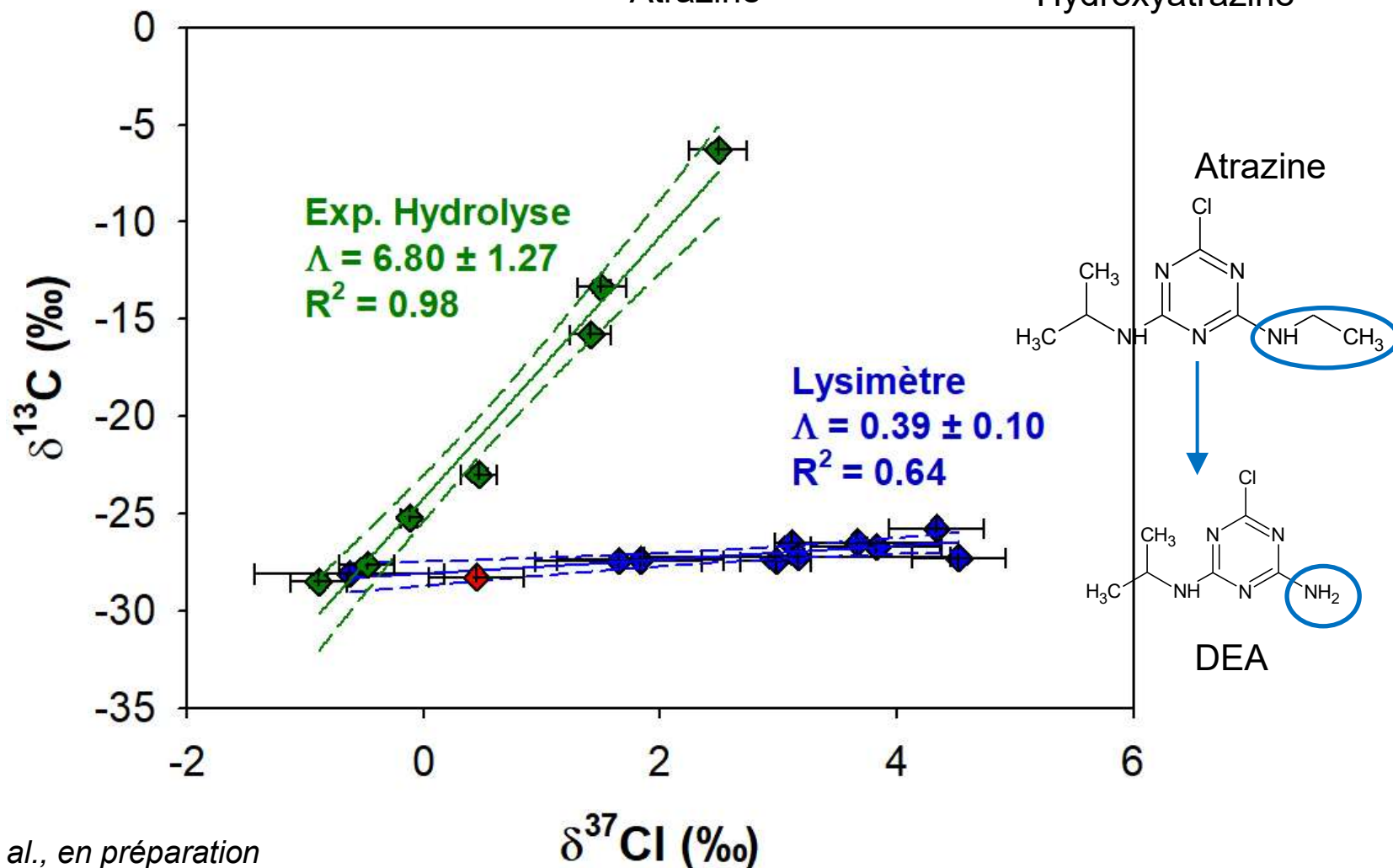
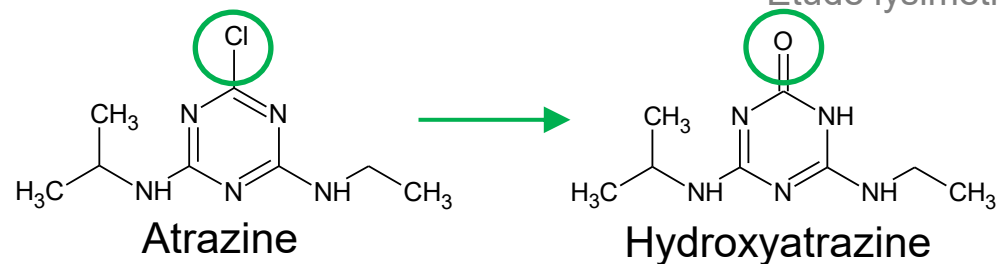
L8 : moraine, application en surface
 L10 : moraine, injection en profondeur
 L3 : gravier, injection en profondeur

Résultats : atrazine

Moraine, injection en profondeur (L10)

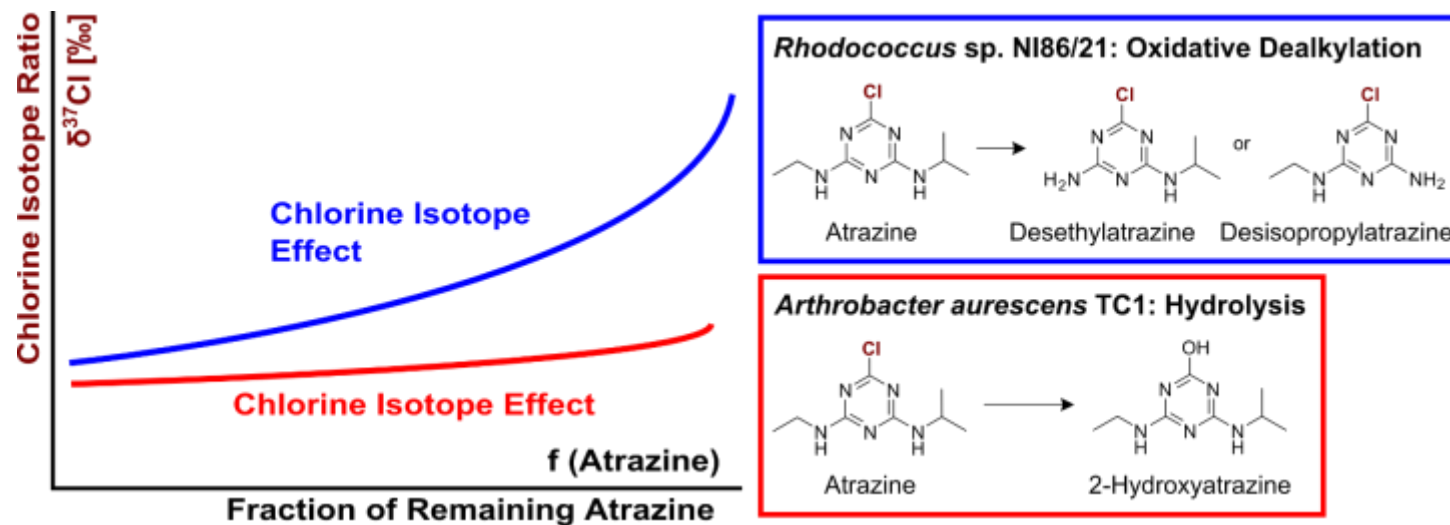


Résultats : atrazine



Torrentó et al., en préparation

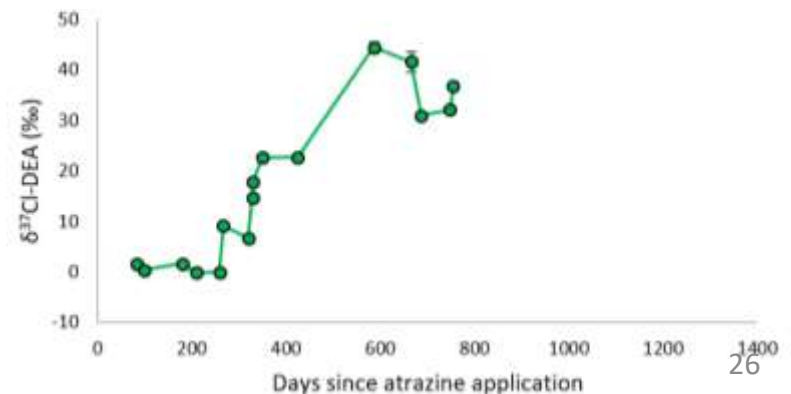
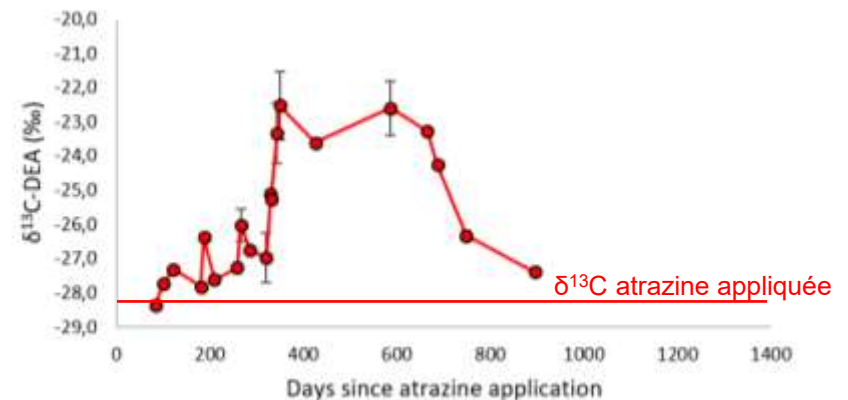
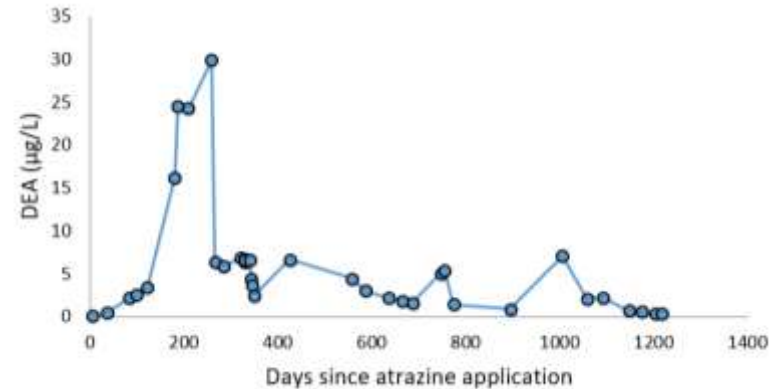
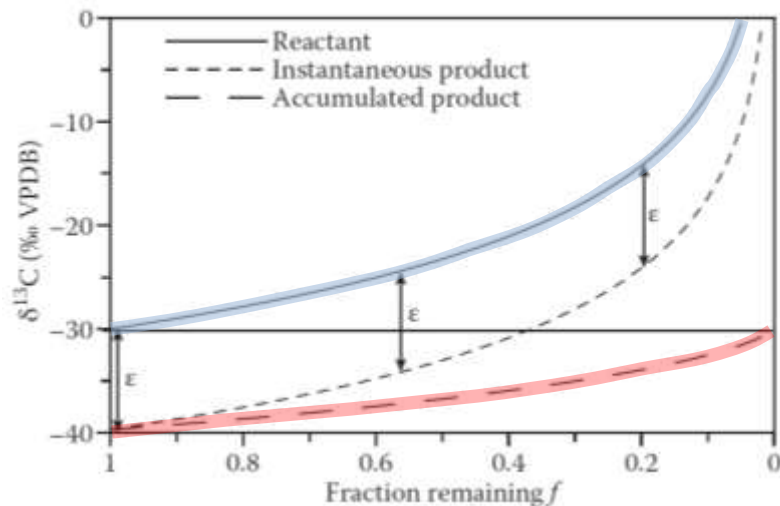
Résultats : atrazine



Lihl et al., soumis à Environmental Science: Processes and Impacts

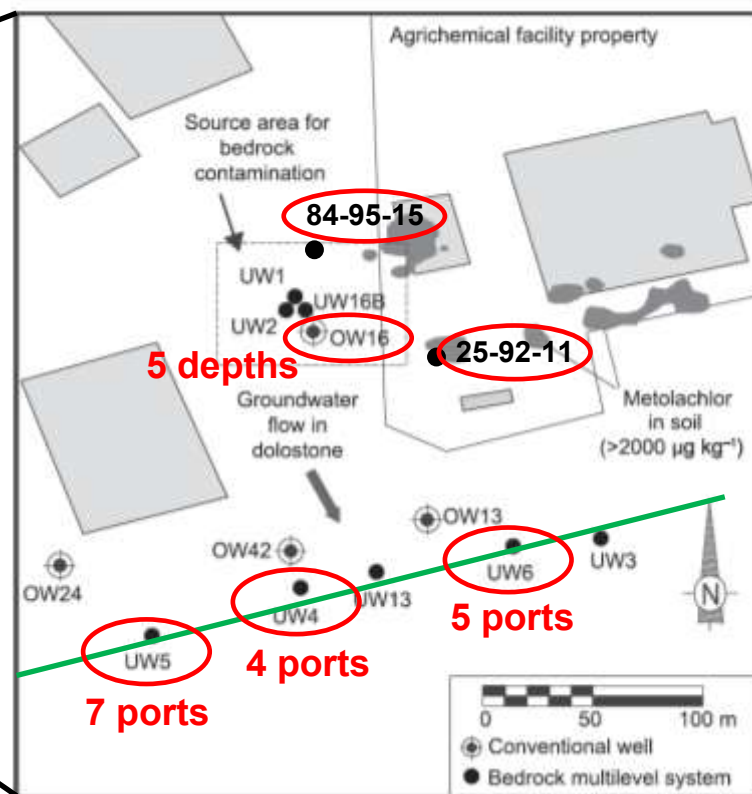
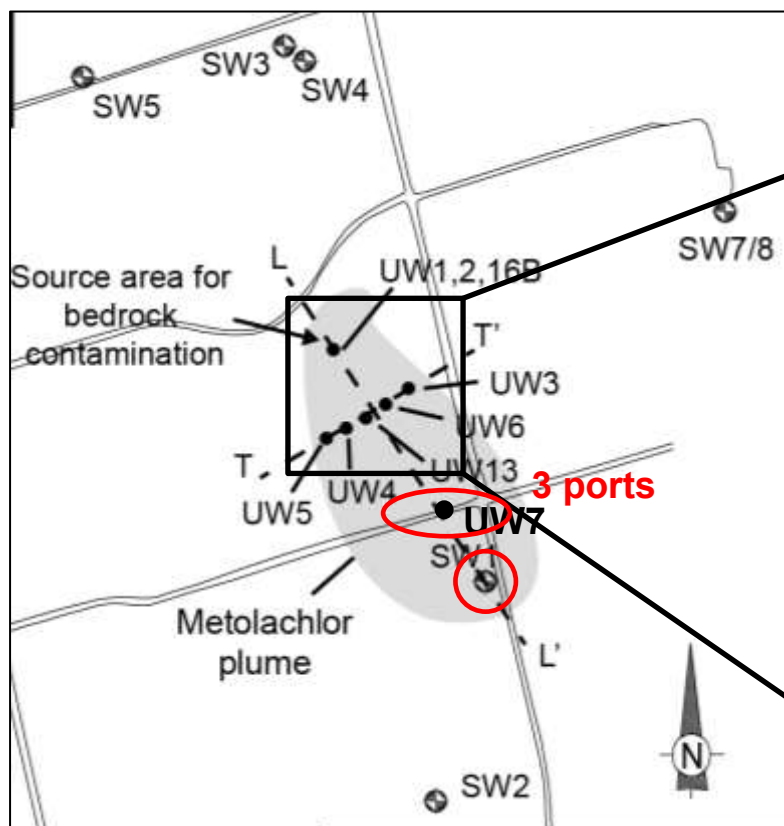
Résultats : desethylatrazine DEA (métabolite de l'atrazine)

Moraine, injection en profondeur (L10)



► Indication de dégradation du métabolite

Aquifère contaminé par du métolachlore



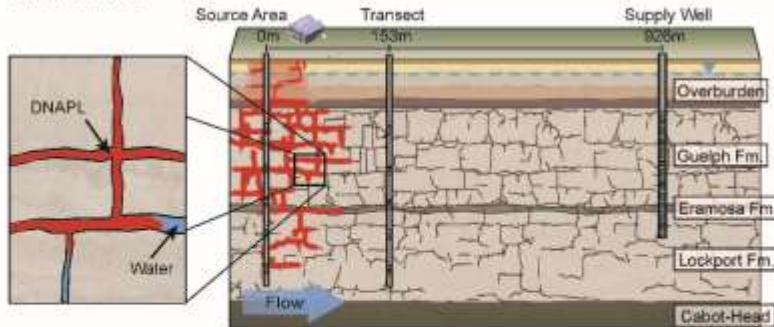
Modifié de Parker et al., 2018



$\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{37}\text{Cl}$ (Métolachlore)
 $\delta^{13}\text{C}$ (Métolachlore OA)

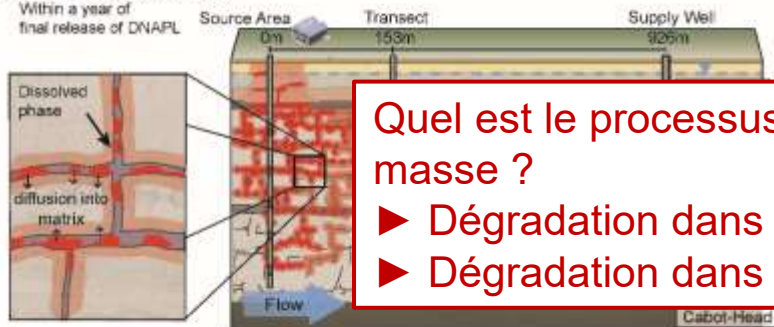
Modèle conceptuel du site

(a) Earliest Time (1978 - 1981)
DNAPL released



- Pénétration du DNAPL dans l'aquifère fracturé

(b) Intermediate Time (c. 1982)
Within a year of final release of DNAPL

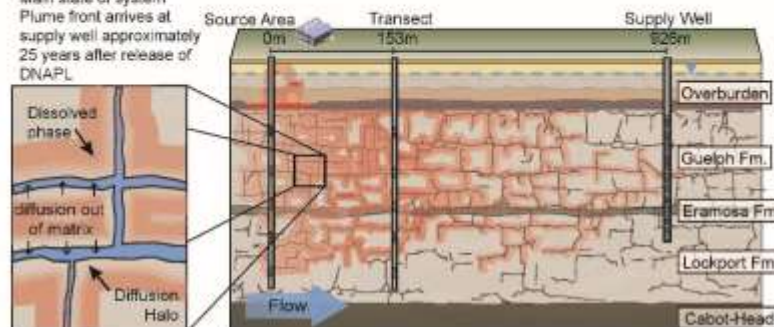


- Dissolution + diffusion dans la matrice

Quel est le processus responsable de la réduction de masse ?

- ▶ Dégradation dans la matrice de l'aquifère ?
- ▶ Dégradation dans la zone source (aquifère poreux) ?

(c) Late Time (c. 1982 - 2005)
Main state of system
Plume front arrives at supply well approximately 25 years after release of DNAPL

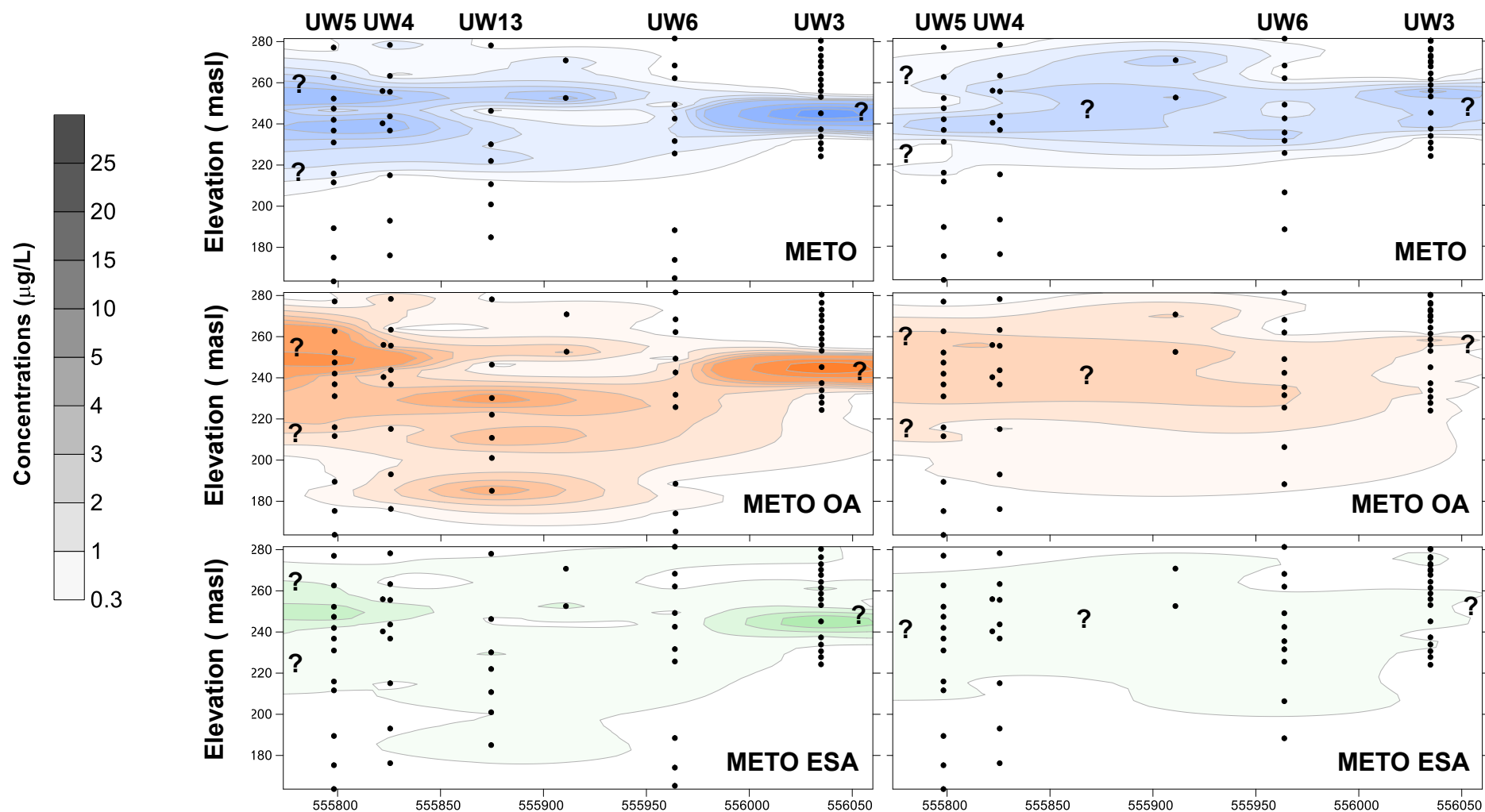


- Back-diffusion

Panache le long du transect

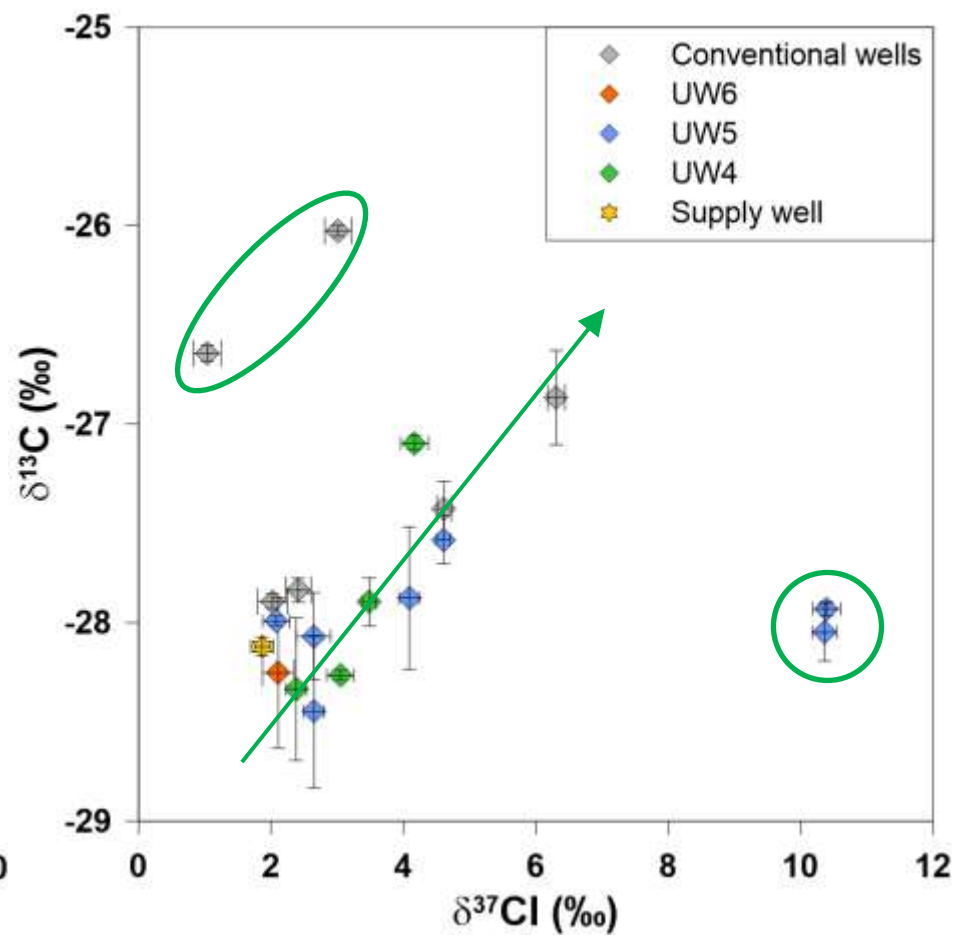
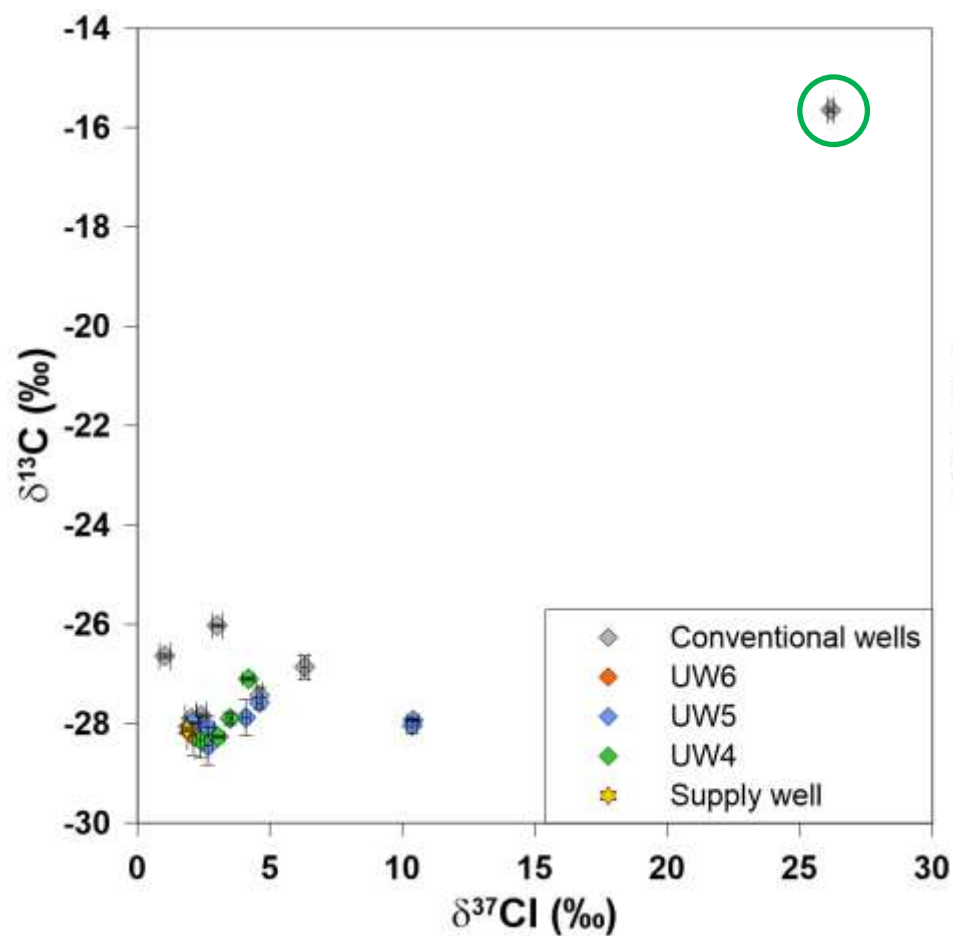
2011

2017

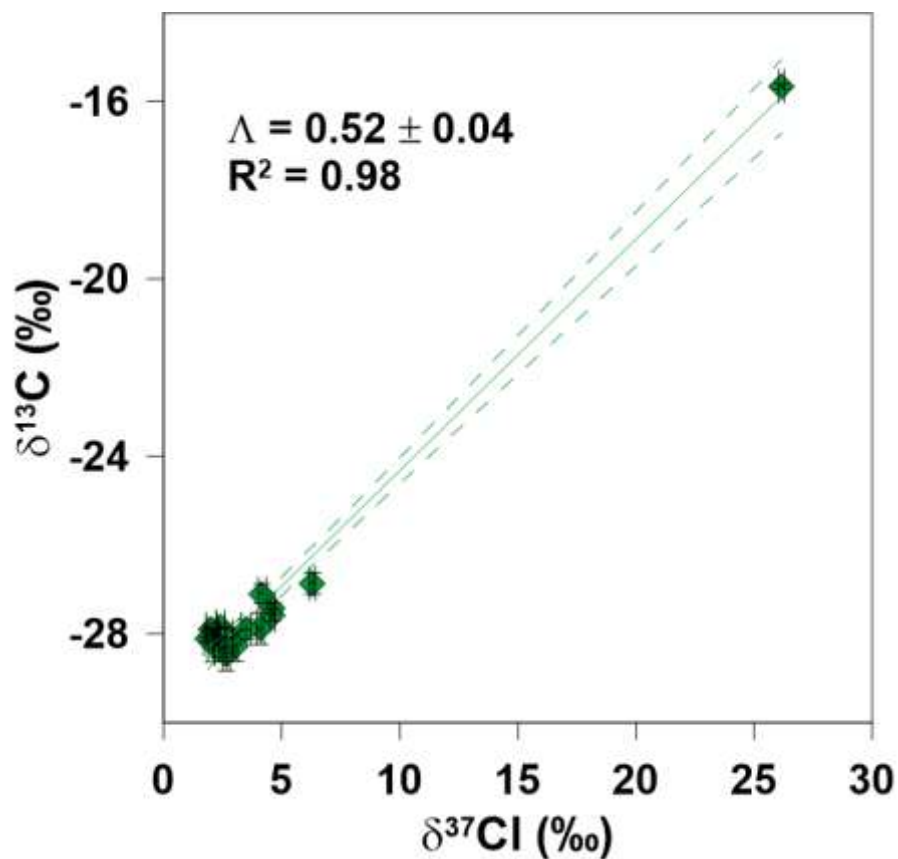


Kriging; anisotropy ratio 1:8

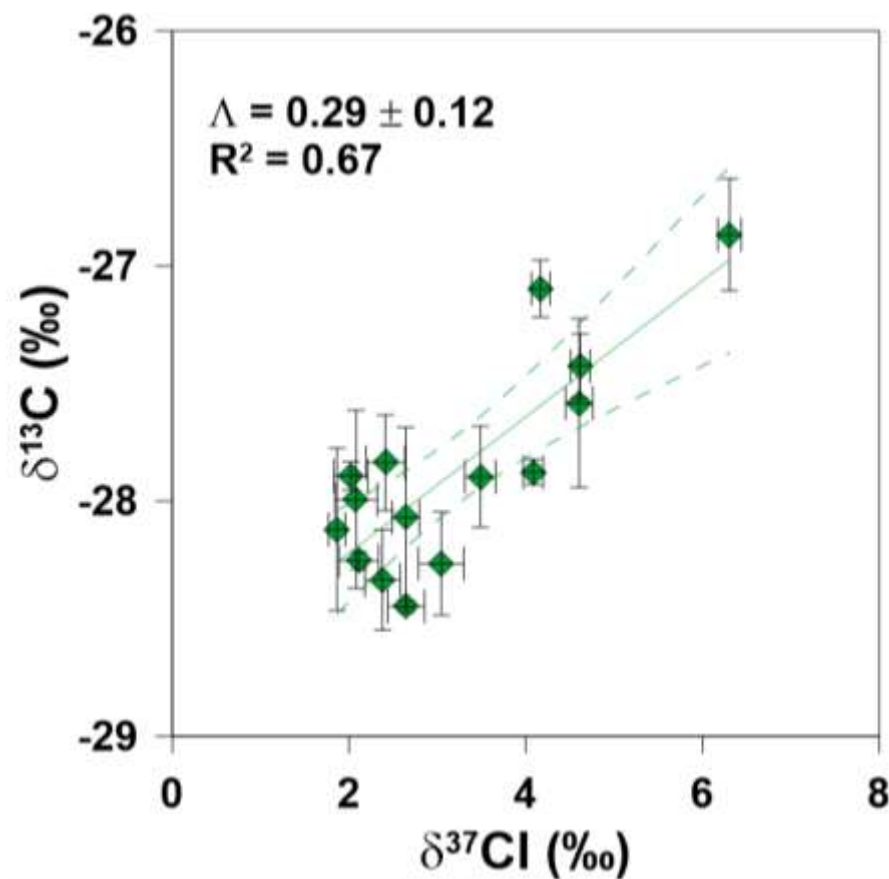
Dual isotope plot



Dual isotope plots

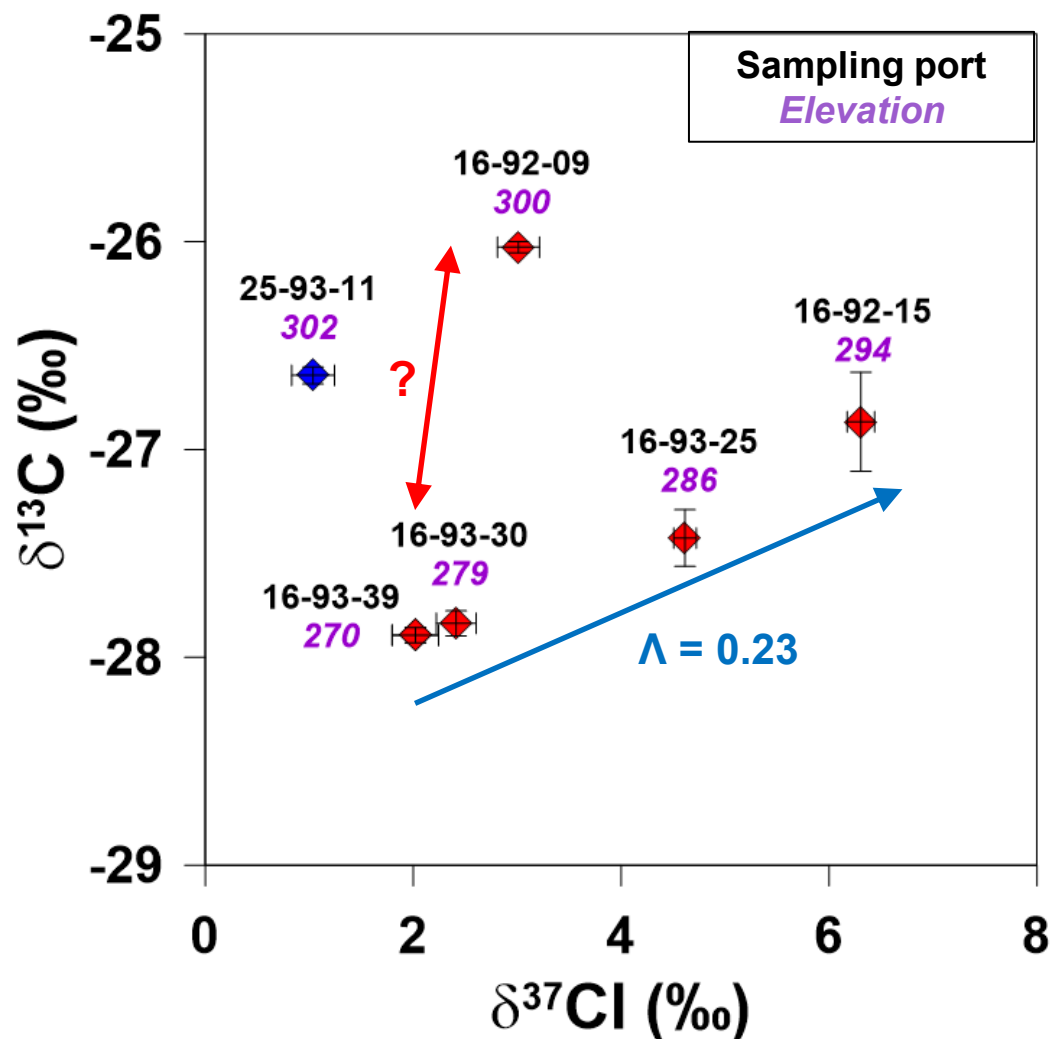


Lysimètre: $\Lambda = 0.52 \pm 0.07$

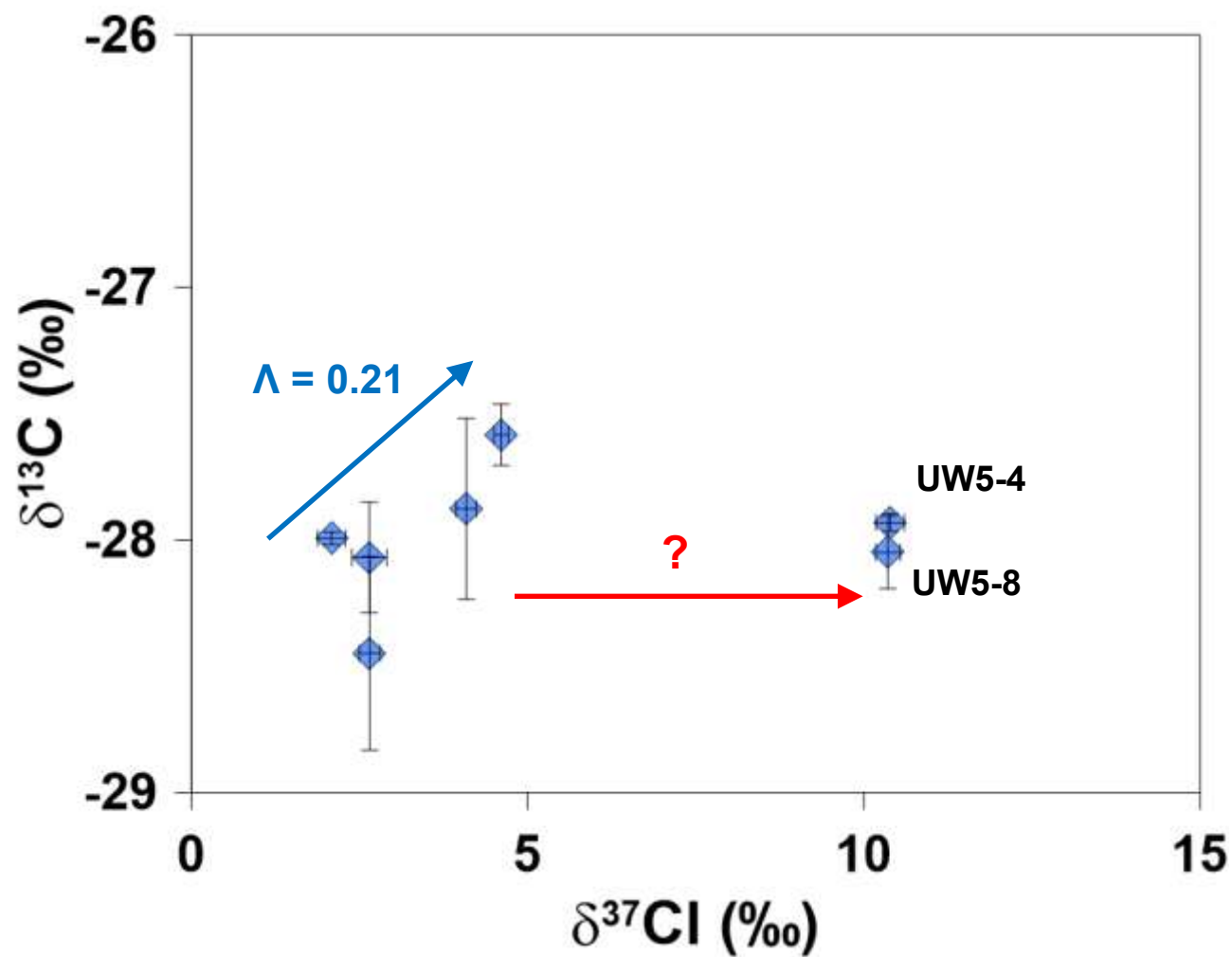


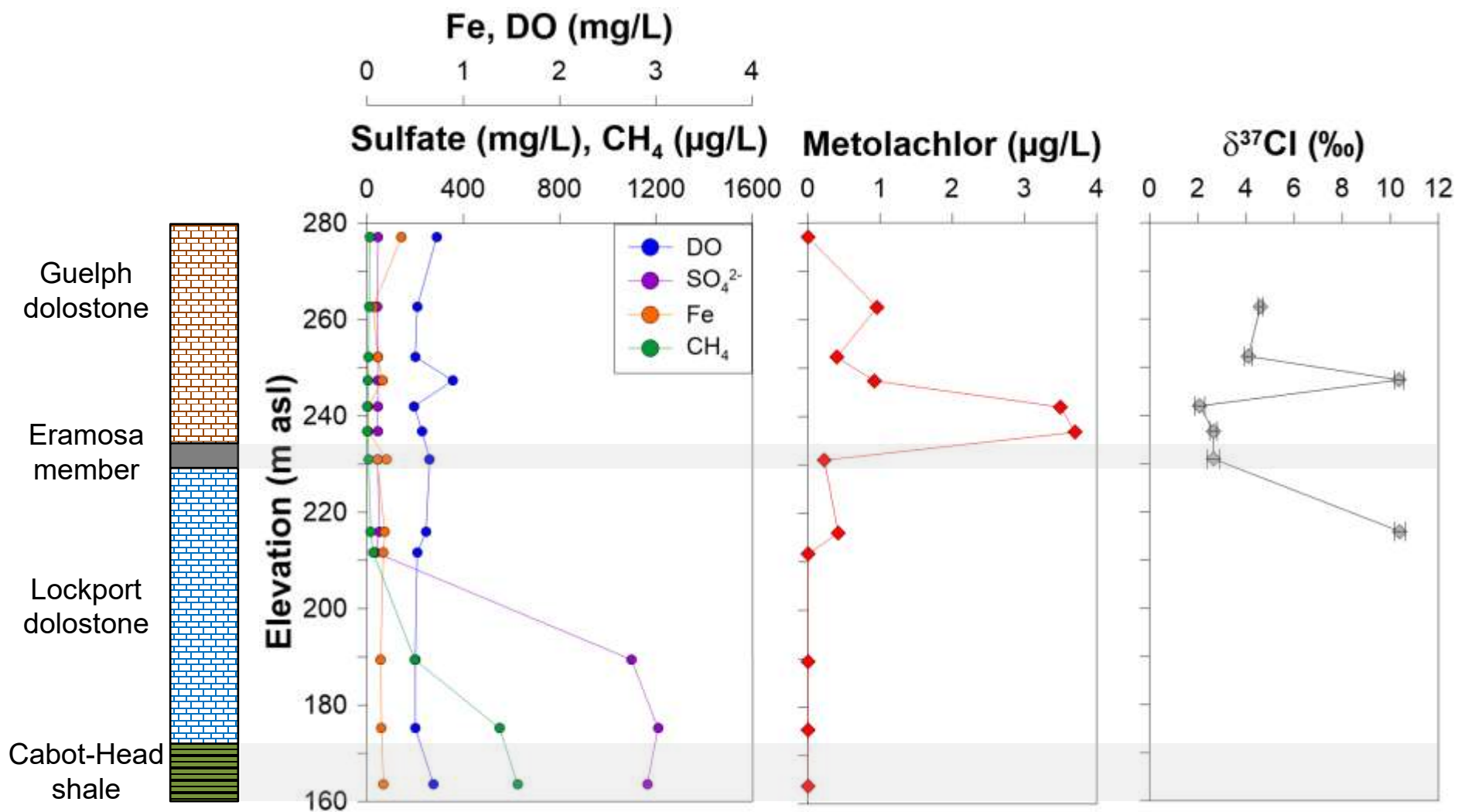
Zone source

- Série 16:
 - Corrélation inverse entre enrichissement et profondeur
- 16-92-09 et 25-93-11:
 - Points les moins profonds
 - Teneur en oxygène élevée
 - Concentrations en métolachlore les plus importantes

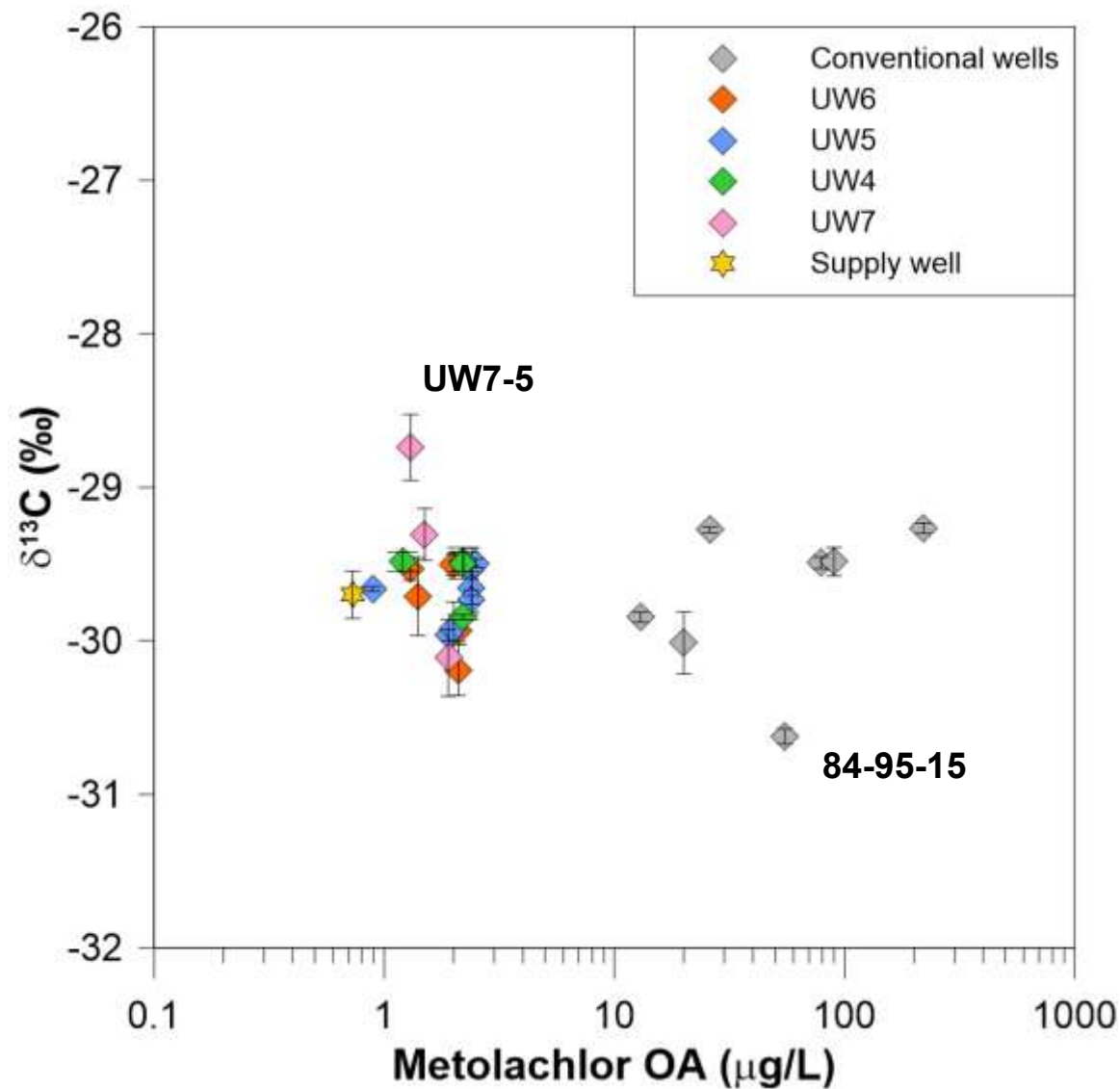


UW5



UW5

Métabolite Métolachlore OA



Travail futur – en cours

- Représentativité des échantillons ?
- Modélisation de la dégradation dans la matrice de l'aquifère



Article
pubs.acs.org/est

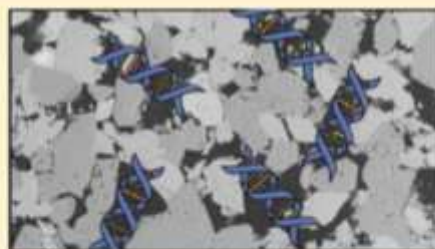
Dechlorinating Microorganisms in a Sedimentary Rock Matrix Contaminated with a Mixture of VOCs

Gláucia Lima,* Beth Parker, and Jessica Meyer

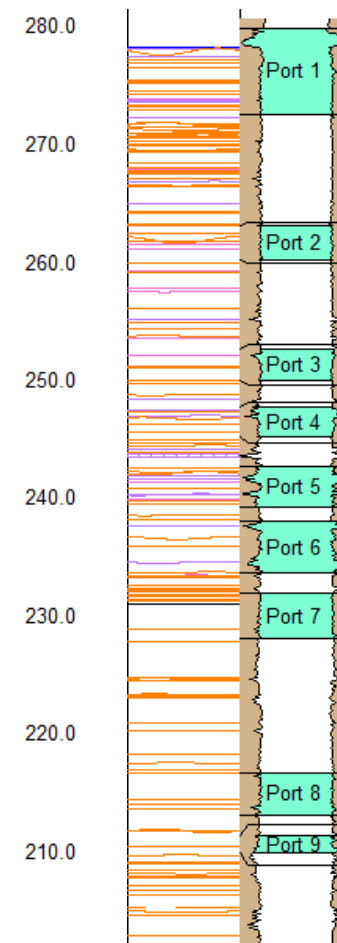
School of Engineering, University of Guelph, 50 Stone Road East, Guelph, Ontario, N1G 2W1, Canada

Supporting Information

ABSTRACT: Microbiological characterizations of contaminant biodegradation in fractured sedimentary rock have primarily focused on the biomass suspended in groundwater samples and disregarded the biomass attached to fractures and in matrix pores. In fractured sedimentary rock, diffusion causes nearly all contaminant mass to reside in porous, low-permeability matrix. Microorganisms capable of contaminant degradation can grow in the matrix pores if the pores and pore throats are sufficiently large. In this study, the presence of dechlorinating microorganisms in rock matrices was investigated at a site where a fractured, flat-lying, sandstone–dolomite sequence has been contaminated with a mixture of chlorinated and aromatic hydrocarbons for over 40 years. The profile of organic contaminants as well as the distribution and characterization of the microbial community spatial variability was obtained through depth-discrete, high-frequency sampling along a 98-m continuous rock core. Dechlorinating microorganisms, such as *Dehalococcoides* and *Dehalobacter*, were detected in the rock matrices away from fracture surfaces, indicating that biodegradation within the rock matrix blocks should be considered as an important component of the system when evaluating the potential for natural attenuation or remediation at similar sedimentary rock sites.



Altitude (m) Fractures



UW 5

Conclusions

- En général
 - Contaminants industriels : identification de processus
 - Herbicides : CSIA pour C, N et Cl possible pour des concentrations $< \mu\text{g/L}$
 - Cl indicateur sensible de dégradation pour le métolachlore
 - Besoin d'études laboratoire pour déterminer les facteurs d'enrichissement isotopiques associés à chaque voie de transformation
- Lysimètres
 - Biodégradation sous la zone racinaire
 - Malgré des conditions variables (spatiales, temporelles, nature du sol), pattern isotopique constant mesuré
- Aquifère de roc fracturé
 - Transformation du métolachlore dans la zone source et l'aquifère de roc fracturé

Merci de votre attention ! Questions ?

Tableau 6 - Paramètres concernant les substances organiques

Pesticides	Concentration maximale (µg/l)
Atrazine et ses métabolites	3,5
Carbaryl	70
Carbofurane	70
Chlorpyrifos	70
Diazinon	14
Dicamba	85
Dichloro-2,4-phénoxyacétique, acide(2,4-D)	70
Diquat	50
Diuron	110
Glyphosate	210
Métolachlore	35
Métribuzine	60
Paraquat (en dichlorures)	7
Piclorame	140
Simazine	9
Trifluraline	35

Règlement sur la qualité de l'eau potable,
gouvernement du Québec

Autres substances organiques	Concentration maximale (µg/l)
Benzène	0,5
Benzo (a) pyrène	0,01
Chlorure de vinyle	2
Dichloro-1,1-éthylène	10
Dichloro-1,2 benzène	150
Dichloro-1,4 benzène	5
Dichloro-1,2 éthane	5
Dichlorométhane	50
Dichloro-2,4 phénol	700
Monochlorobenzène	60
Pentachlorophénol	42
Tétrachloroéthylène	25
Tétrachloro-2,3,4,6 phénol	70
Tétrachlorure de carbone	5
Trichloro-2,4,6 phénol	5
Trichloroéthylène	5
Trihalométhanés totaux	80 (Concentration moyenne maximale calculée sur quatre trimestres consécutifs)

Règlement sur la qualité de l'eau potable,
gouvernement du Québec

Extraction en Phase Solide



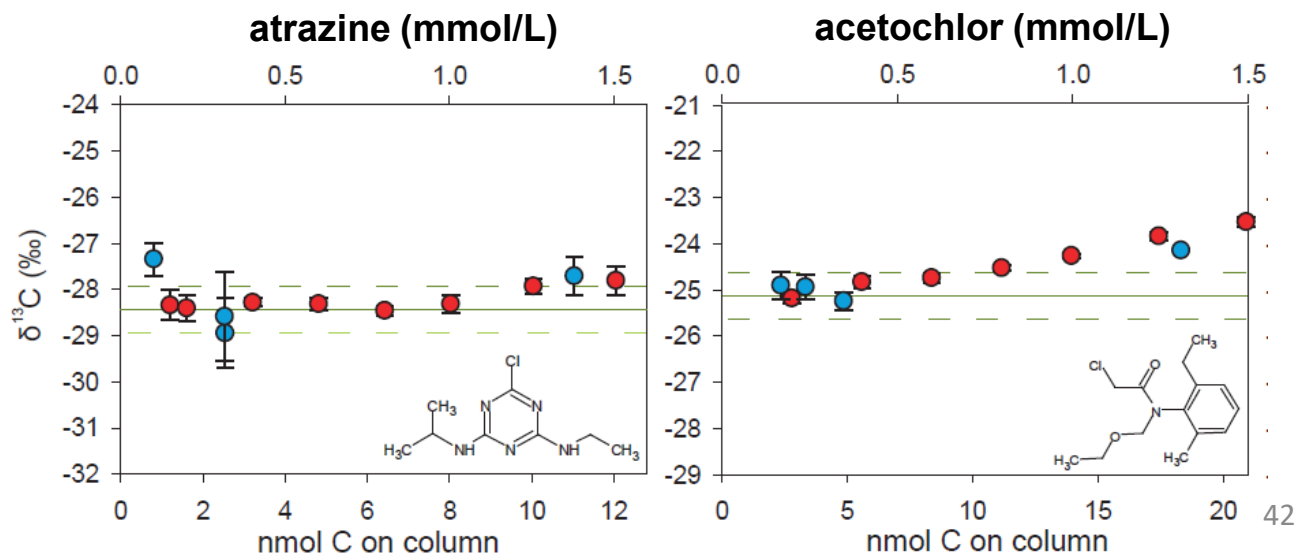
← Sepra ZT

← SDB-1



SPE sur 10L. Taux de recouvrement: 90-100% (DPC:40-60%)

Torrentó et al.
(2019) Analyst



Projet : évaluation de la dégradation de certains herbicides à l'aide de la CSIA multi-éléments

Objectifs

- Démontrer qu'il est possible d'appliquer la CSIA à des micropolluants fréquemment détectés, et à des concentrations représentatives de la réalité
 - Montrer qu'une approche multi-isotopes peut être utilisée pour mieux comprendre les voies de dégradation de ces micropolluants
- Développement d'une méthode d'extraction en phase solide (SPE) pour des volumes importants (10L)
- Développement de méthodes d'analyse du C, N, Cl pour les micropolluants sélectionnés
- Tester l'approche SPE-CSIA dans des expériences en lysimètres pour montrer la dégradation des pesticides et les mécanismes sous-jacents

Développement analytique

Extraction en Phase Solide



- Taux de recouvrement: 90-100%
(DPC : 40-60%)
- Pas de fractionnement isotopique
- **SPE-CSIA (C/N) : 0.2 à 0.5 µg/L**

Torrentó et al. (2019) Analyst

Analyse des isotopes C et N du DPC

- $\delta^{15}\text{N}$ déterminé par GC-IRMS après dérivation
• **SPE-CSIA (N) : 3 µg/L**
- $\delta^{13}\text{C}$ déterminé par LC-IRMS
• **SPE-CSIA (C) : 1 µg/L**

Melsbach, Ponsin et al. (2019)
Analytical Chemistry

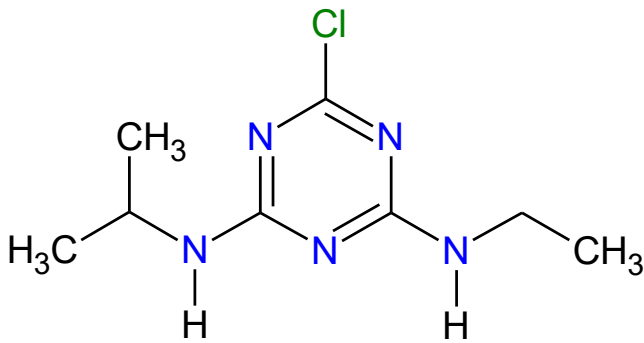
Herbicides

Analyse des isotopes Cl par GC-qMS

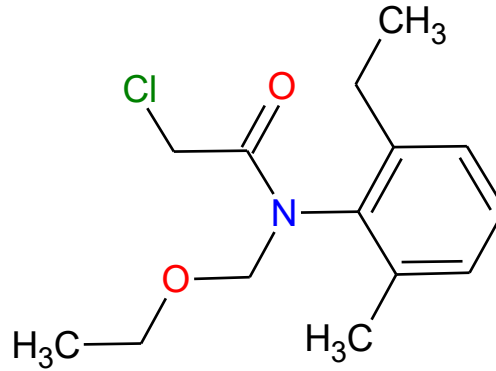
- Un Cl pour au moins huit C ► Quantité à injecter ?
- Limite de quantification Cl-CSIA : 10 ng (atrazine, acétochlore), 5 ng (métolachlore)
- **SPE-CSIA (Cl) : 0.1-0.2 µg/L**

Ponsin et al., (2019) Analytical Chemistry

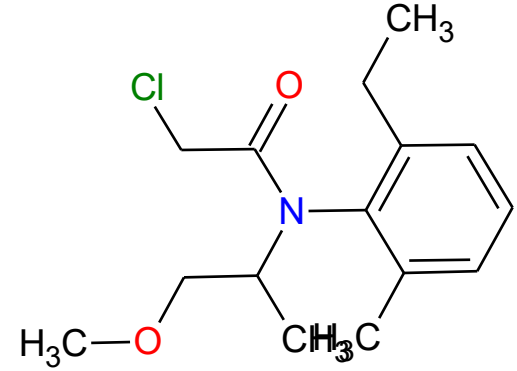
Herbicides sélectionnés



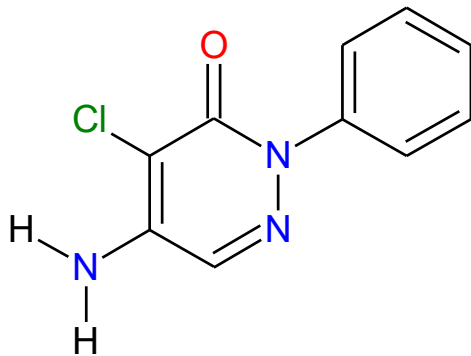
Atrazine
 $C_8H_{14}ClN_5$



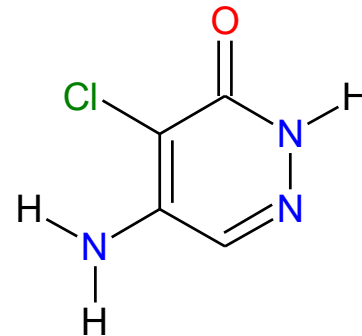
Acétochlore
 $C_{14}H_{19}NO_4$



Métolachlore
 $C_{15}H_{22}ClNO_2$

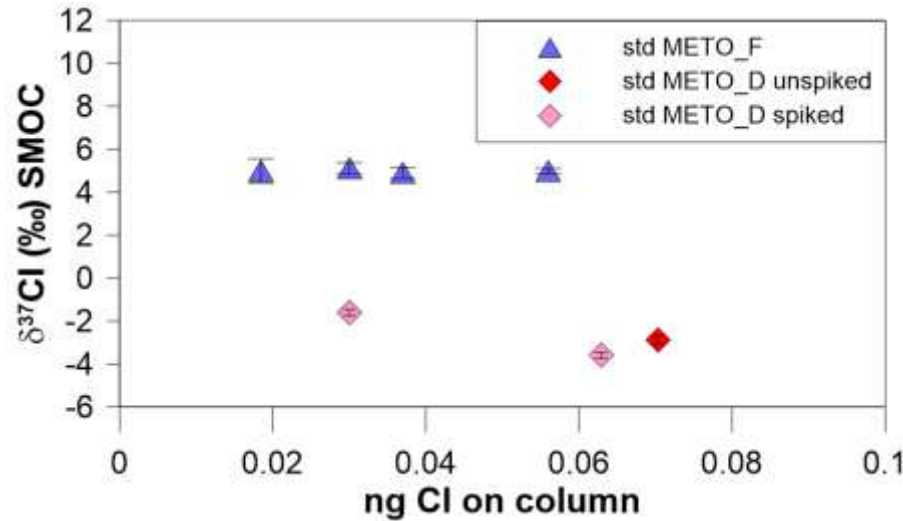


Chloridazone
 $C_{10}H_8ClN_3O$



Desphenyl-chloridazone (DPC)
 $C_4H_4ClN_3O$

METOLACHLOR PLUME: SPIKED SAMPLES



← Metolachlor

Metolachlor OA

