

Rôle du sol et de ses constituants sur le devenir des polluants organiques émergents (antibiotiques)

Etude des effets couplés des métaux sur le Sulfamethoxazole

Morel Marie-Christine^{1,2}, Spadini L¹., Martins J¹, Khaled B¹.

1 Laboratoire LTHE, CNRS/Université de Grenoble, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 1, France.

2 CNAM Paris- Laboratoire d 'Analyse chimique et Bioanalyse

correspondance : marie-christine.morel@ujf-grenoble.fr



Equipe TRANS-PORE LTHE

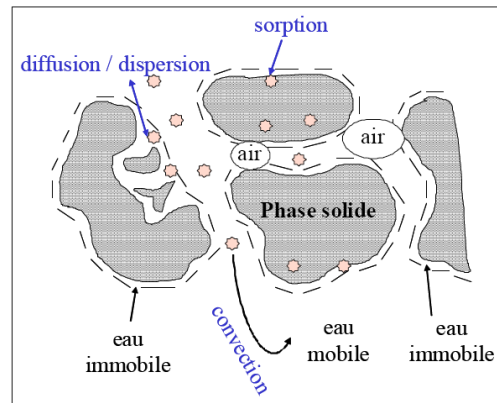
Exemple : Lessivage de sols contaminé en cuivre et zinc sous pluie artificielle



naturelle



Etude des Processus



Etudes d'Application

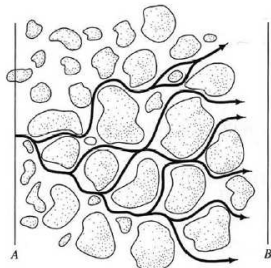
Circulation des fluides dans une décharge



Etanchéifier avec des Géosynthétiques

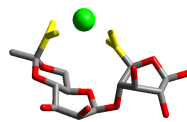
Identification des processus

Dispersion, Convection

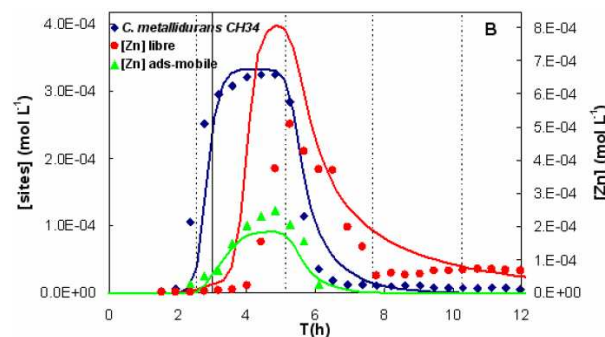


Modélisation

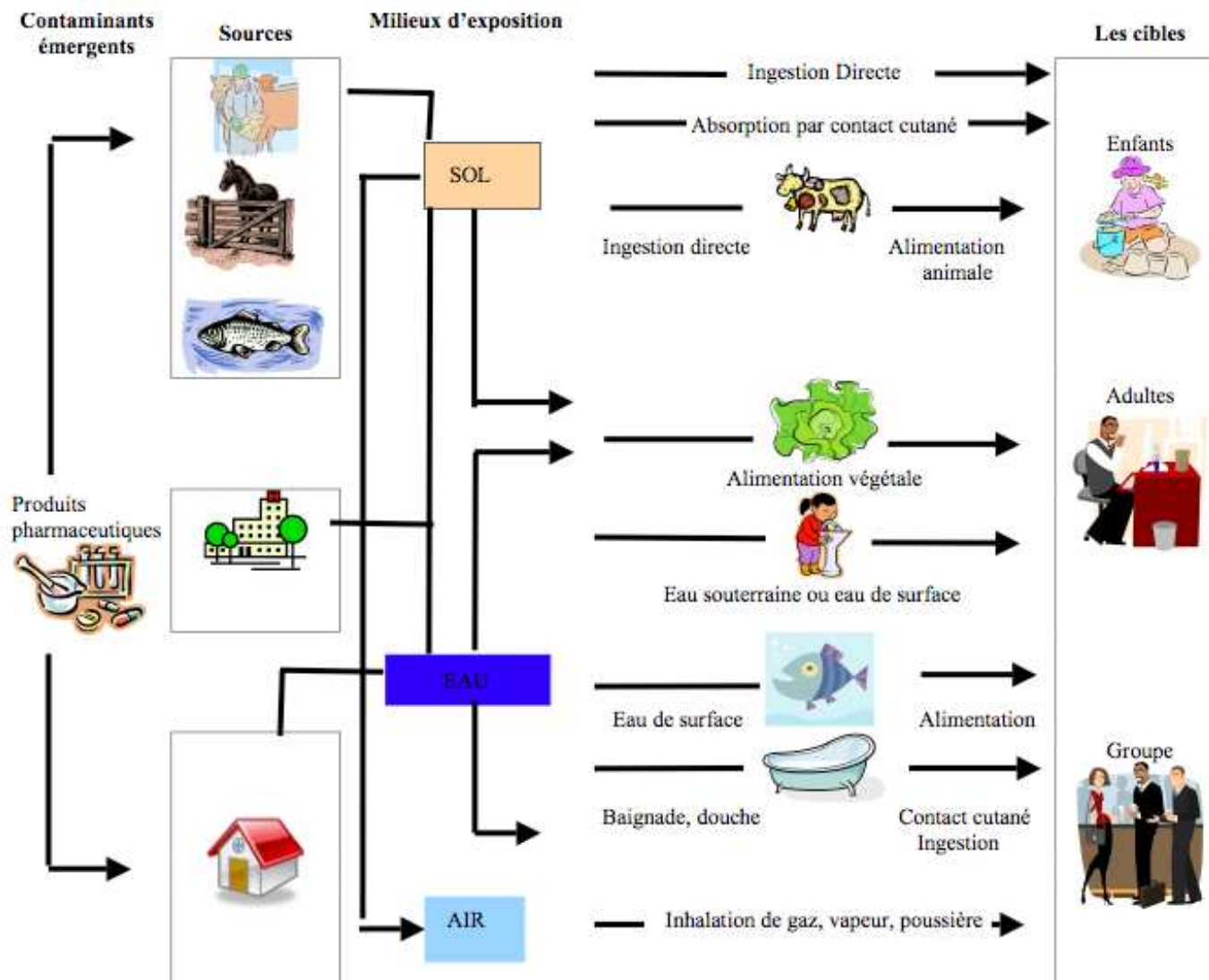
Rétention du cuivre



Sortie de Colonne



Contexte



Demande sociétale

- Quantification des produits aux concentrations rencontrées dans les milieux
- Connaître la toxicité en fonction des concentrations constatées des produits et des métabolites.
- Prédiction du devenir de ces espèces dans les eaux et les sols naturels
 - Rétention des polluants sur les phases solides et dissoutes des sols.
 - Modélisation du transfert en fonction de la nature/composition des eaux et des sols

Etat de l'art actuel

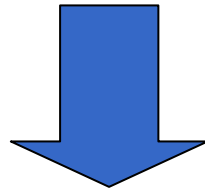
- Recherche, détection et quantification des polluants et de leurs métabolites dans les sols à des taux de dilution importants grâce à des moyens analytiques performants.
- Détermination des propriétés de rétention (typiquement K_d) et/ou des cinétiques de dégradation et des métabolites associés **spécifique au sol étudié**.
- Étude de la mobilité à l'échelle de la colonne **spécifique au sol étudié**

Objectif de notre étude

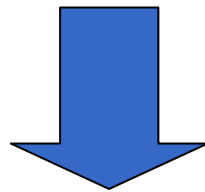
Les limites de l'approche actuelle:

Détermination de valeurs K_d spécifiques non généralisables.

L'infinie diversité des sols en Europe, leur variabilité dans le temps, ne permettent pas de transférer ces données d'un sol à l'autre.

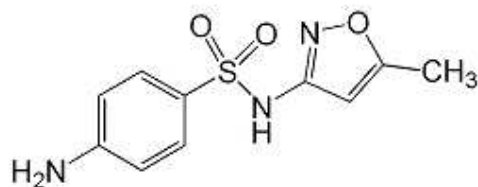


L'idée : Prendre en compte la synergie de l'ensemble des composés du sol qui sont susceptibles de réagir avec le composé cible pour être au plus proche de la réalité.



Objectif : Etablir un modèle prévisionnel, de lecture facile pour prédire le devenir de composés dans les sols en fonction de leur caractéristique physicochimique.

Choix des composés

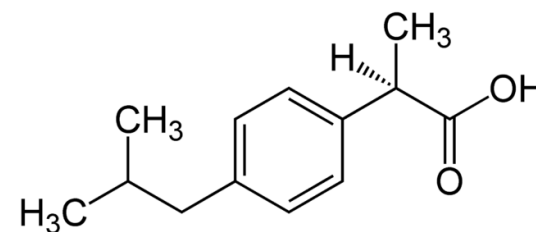


SMX Sulfamethoxazole

- * Antibiotique
- * Très répandu dans les Sols&Eaux
- * Applications agricoles ET médicales

Deux pK

- > Réactivité acide-base
- > Complexant moyen à fort
- > Effet $[\text{Ca}^{++}]$ sur rétention supposée
- > Effet pH sur rétention attendue



Ibuprofène

- * Anti-inflammatoires
- * Répandu

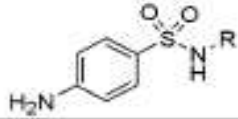
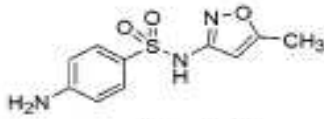
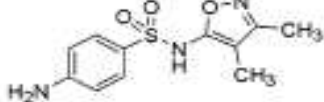
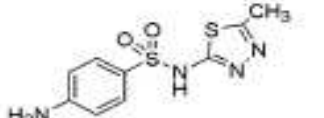
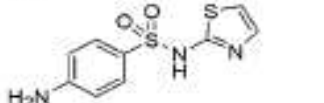
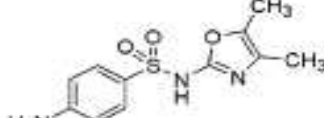
Un seul pK

- > Réactivité acide-base
- > Complexant a priori faible
- > Effet $[\text{Ca}^{++}]$ a priori faible, à étudier
- > Effet pH a priori faible, à étudier

Les sulfonamides

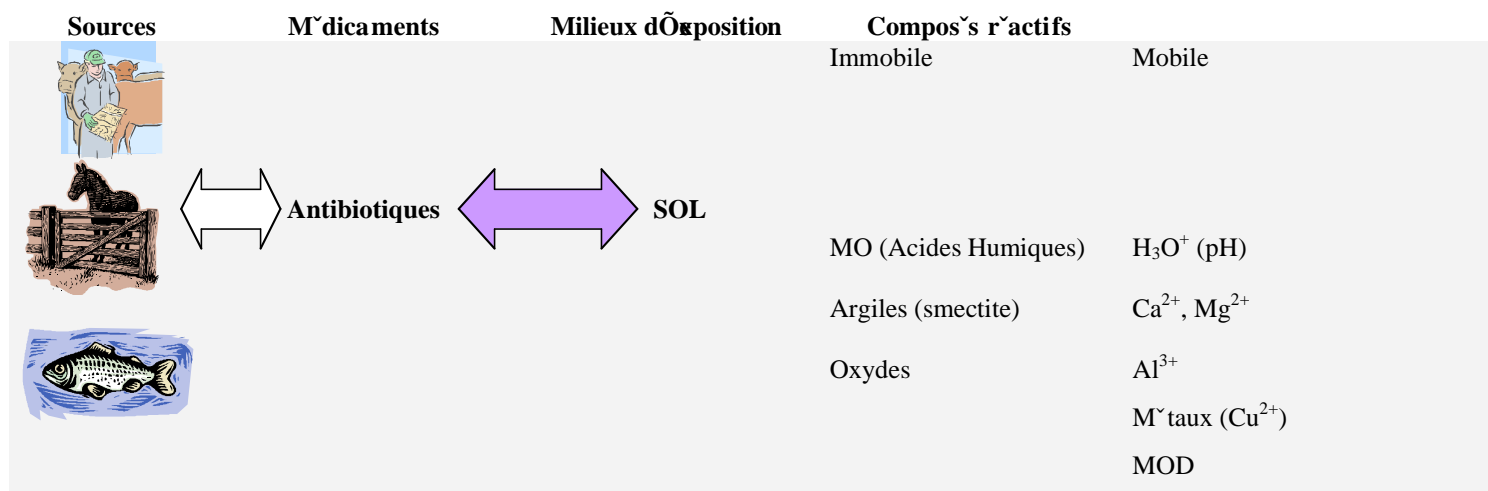
Borren et al, 2004

TABLE 1. General Structure of a Sulfa Drug and Structure of Five Sulfa Drugs Containing a Five-Membered Heterocyclic R Substituent and the Corresponding Measured pK_a Values

General Structure				
				
Compound	Structure	$pK_{a,1}^a$	$pK_{a,2}^a$	
1 Sulfamethoxazole		1.6 ± 0.2	5.7 ± 0.2	
2 Sulfisoxazole		1.5 ± 0.3	5.00 ± 0.07	
3 Sulfamethizole		2.1 ± 0.2	5.3 ± 0.2	
4 Sulfathiazole		2.2 ± 0.1	7.2 ± 0.4	
5 Sulfamoxole		nd ^b	7.4^c	

^a Errors represent the 95% confidence levels and were calculated using Scientist for Windows (v. 2.01). ^b nd, not determined. ^c Ref 43.

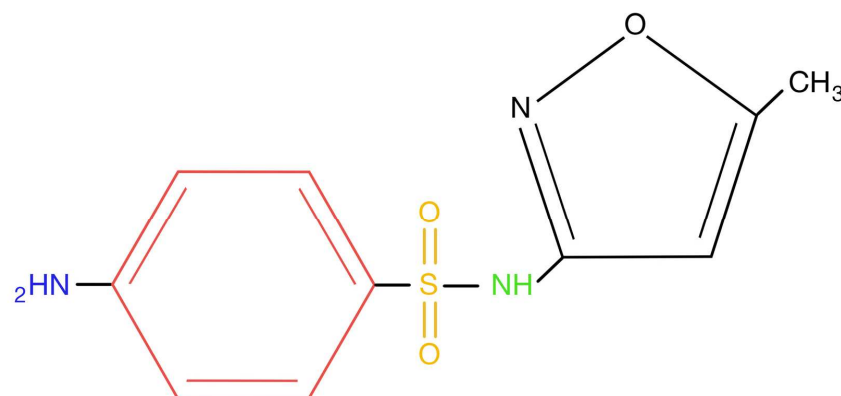
Méthodologie



Composés réactifs		Composés réactifs mobiles, solutés	Quelles techniques ?
Immobile	Sulfamethoxazole	H ₃ O ⁺ (pH)	Titration
MO (Acides Humiques)	HPLC	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	UV, ICP, Raman
Argiles (smectite)	SPE	Al ³⁺	IR, UV, ICP, Raman
Oxydes	UV, fluorescence moléculaire	Métaux (Cu ²⁺)	IR, UV, ICP, Raman
		MOD	COT m, tre, OrbitrapMS

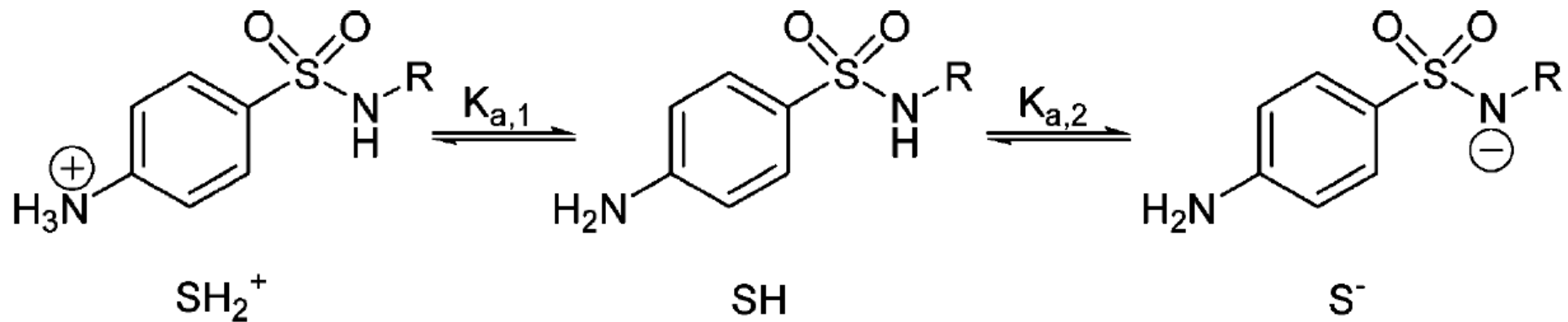
Premiers résultats

Composés réactifs		Composés réactifs mobiles, solutés	Quelles techniques ?
Immobile	Sulfamethoxazole	H_3O^+ (pH)	Titration
MO (Acides Humiques)	HPLC SPE	Ca^{2+} , Mg^{2+}	UV, ICP, Raman
Argiles (smectite)	UV, fluorescence moléculaire	Al^{3+}	IR, UV, ICP, Raman
Oxydes		Métaux (Cu^{2+}) MOD	IR, UV, ICP, Raman COT mètre, OrbitrapMS



Spéciation du SMX

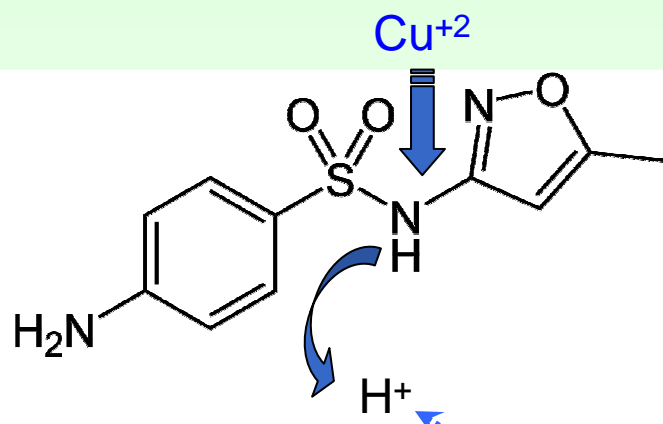
Boreen et al, 2004



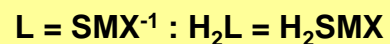
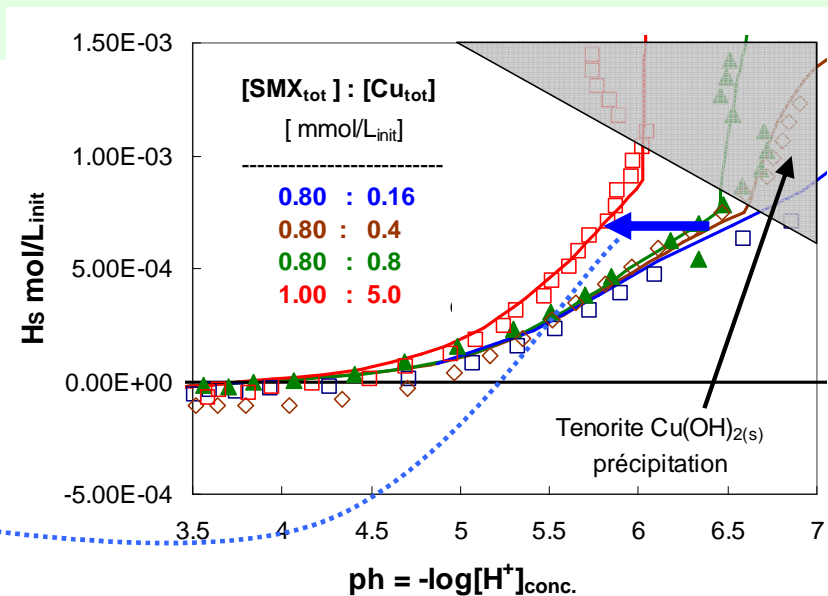
^a SH₂⁺ = cationic form, SH = neutral form, S⁻ = anionic form.

- pKa1 : 1,6 (littérature)
- pKa2 : 5.9 (résultat expérimentaux) (A force ionique constante)

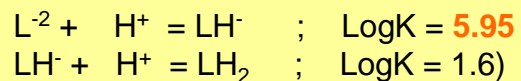
Titrations



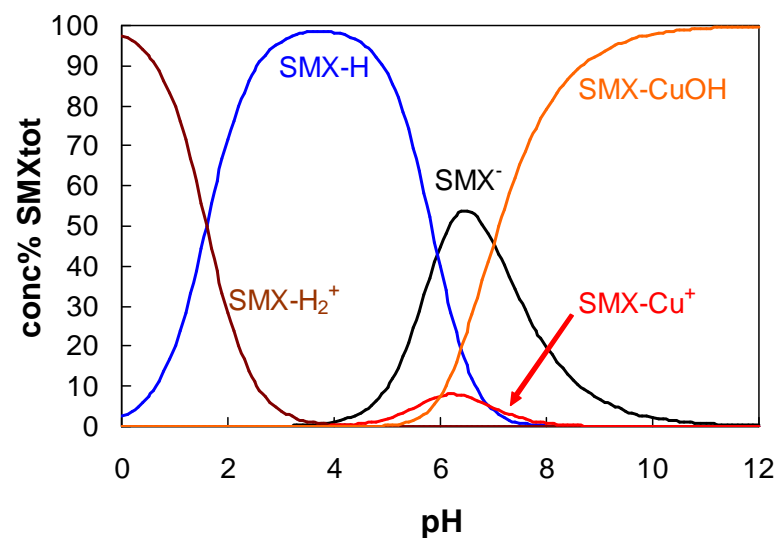
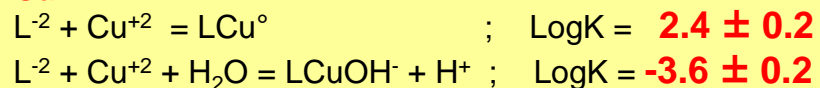
H_s : protons du SMX
déplacé en solution



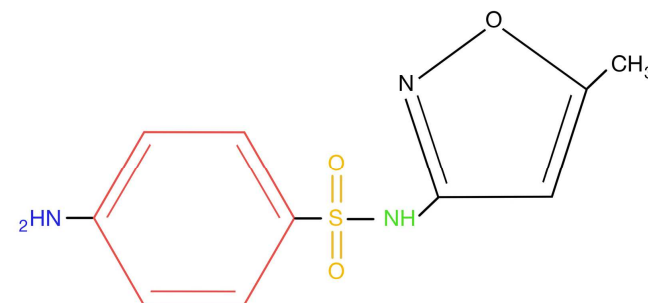
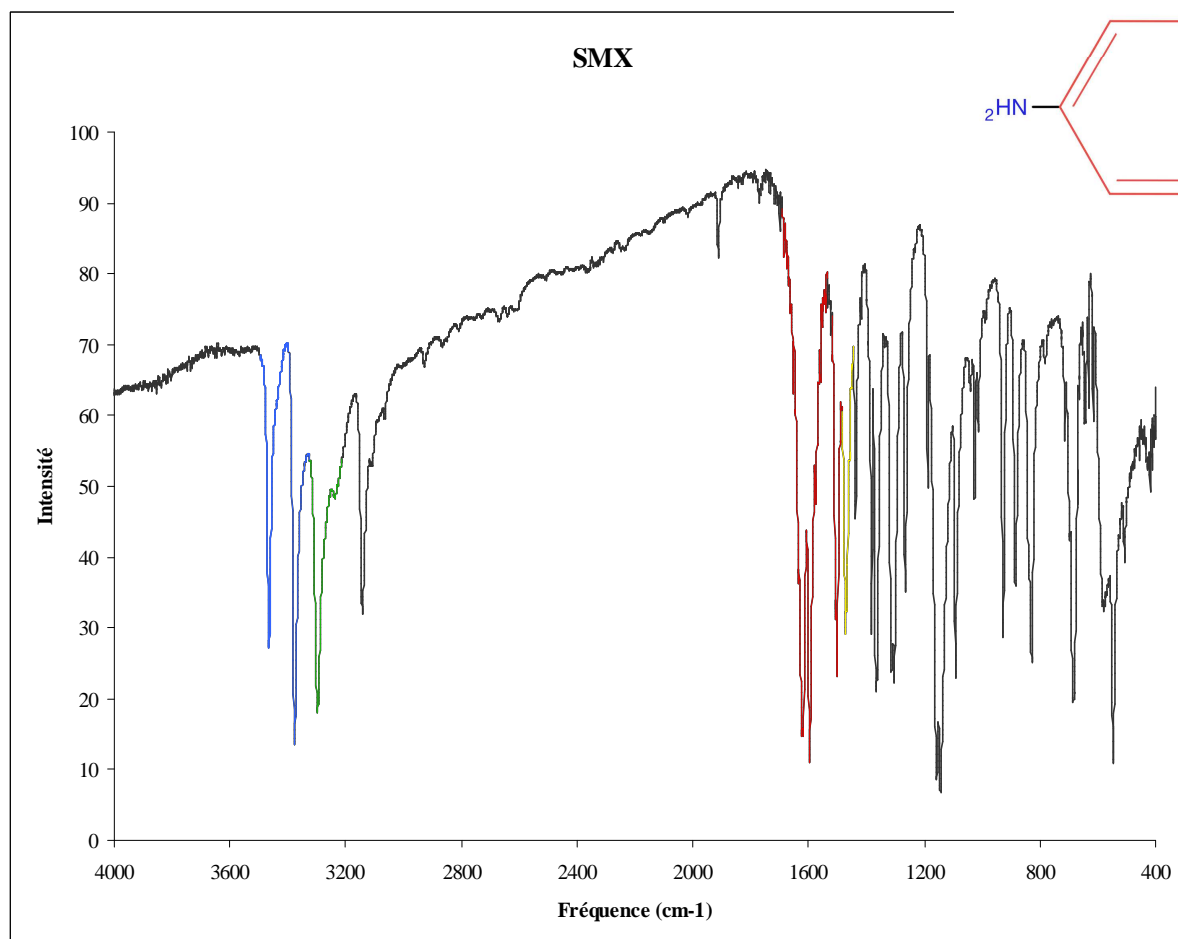
Acid-base



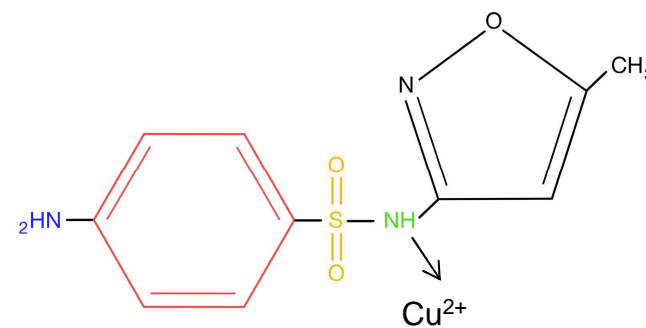
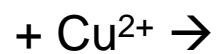
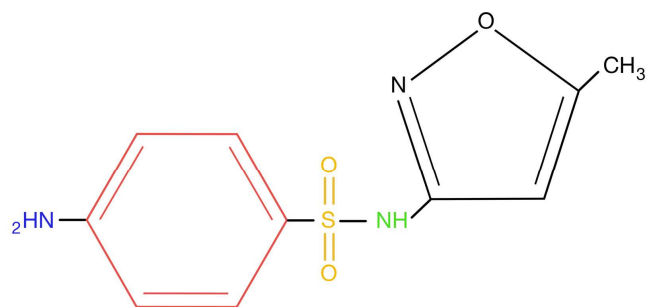
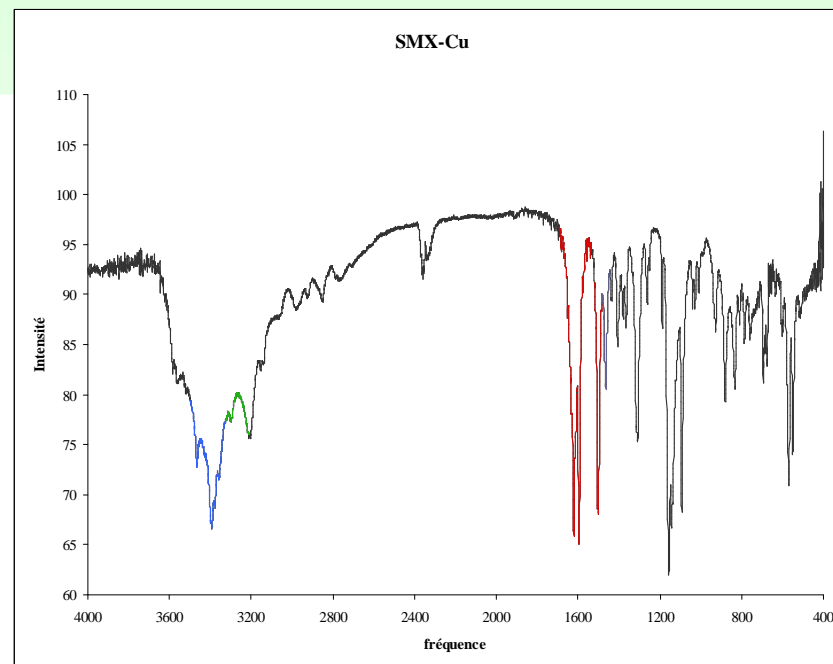
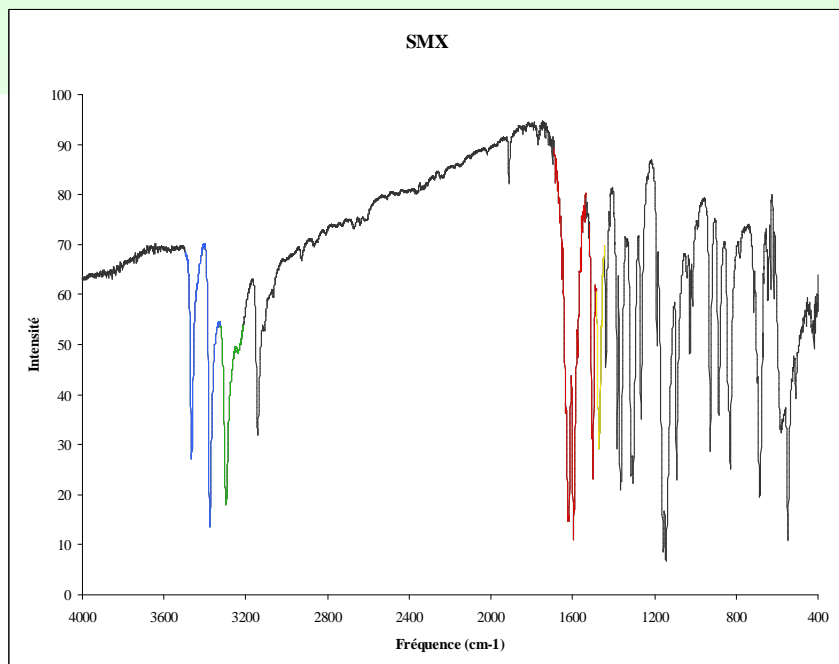
Cu⁺²



IR SMX

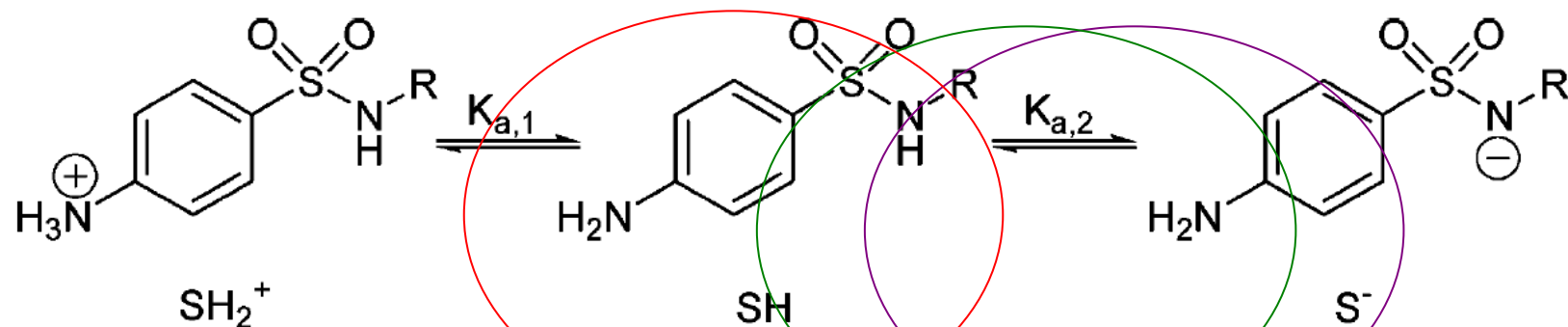


IR SMX-Cu

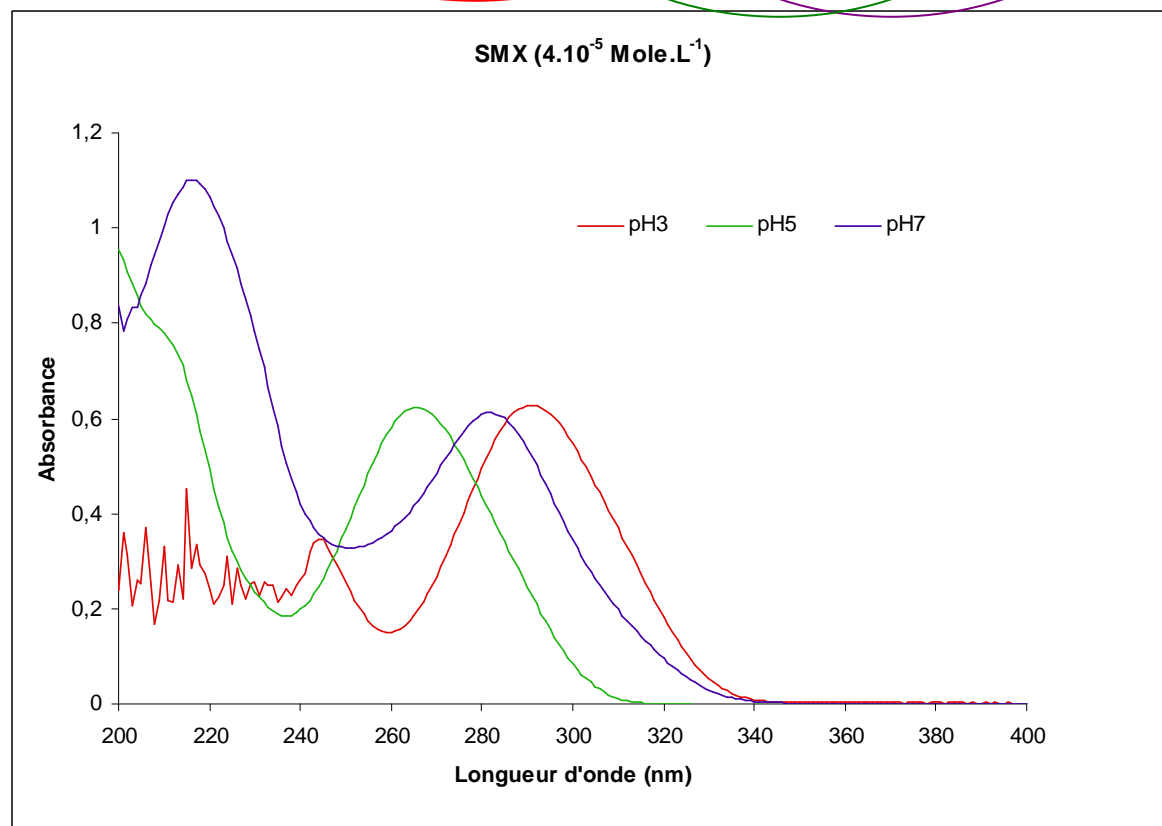


pH=5,6

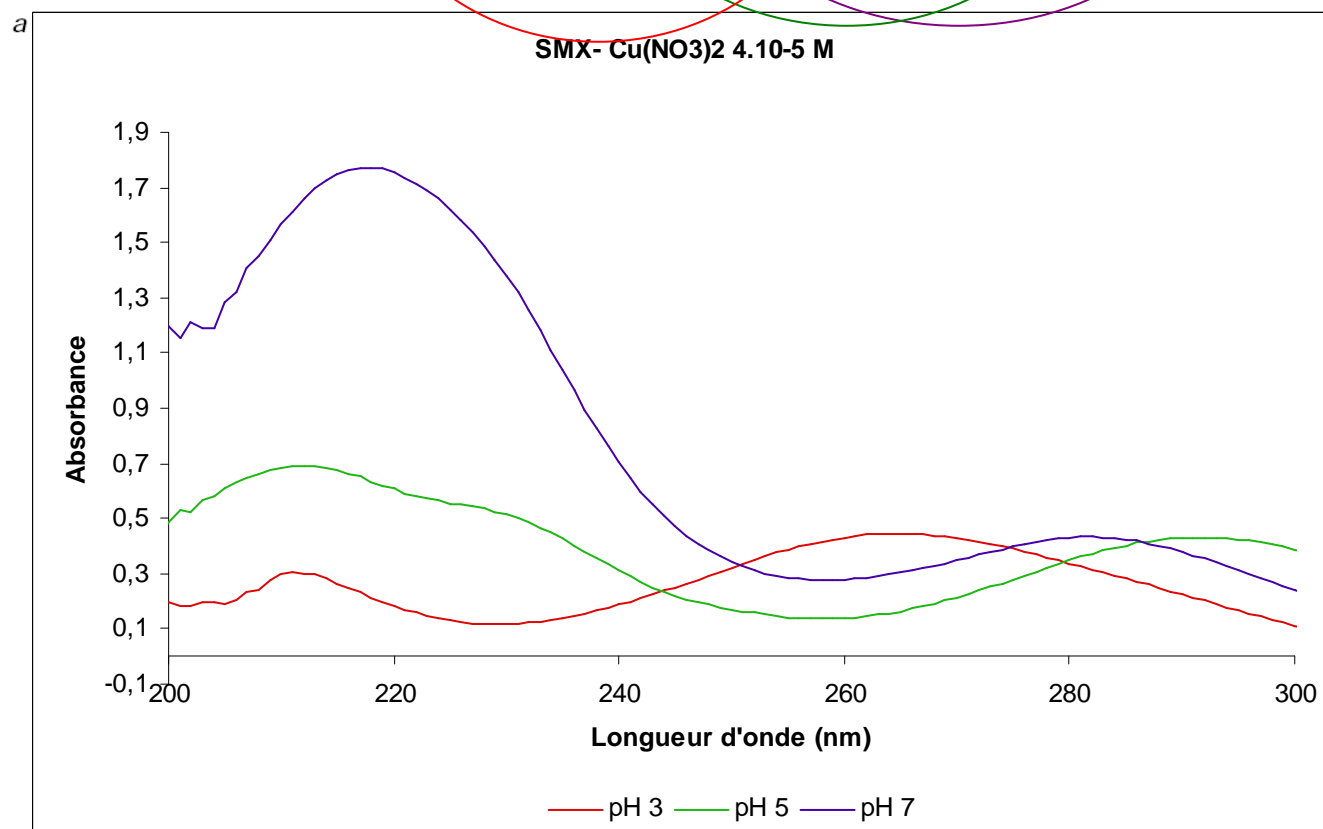
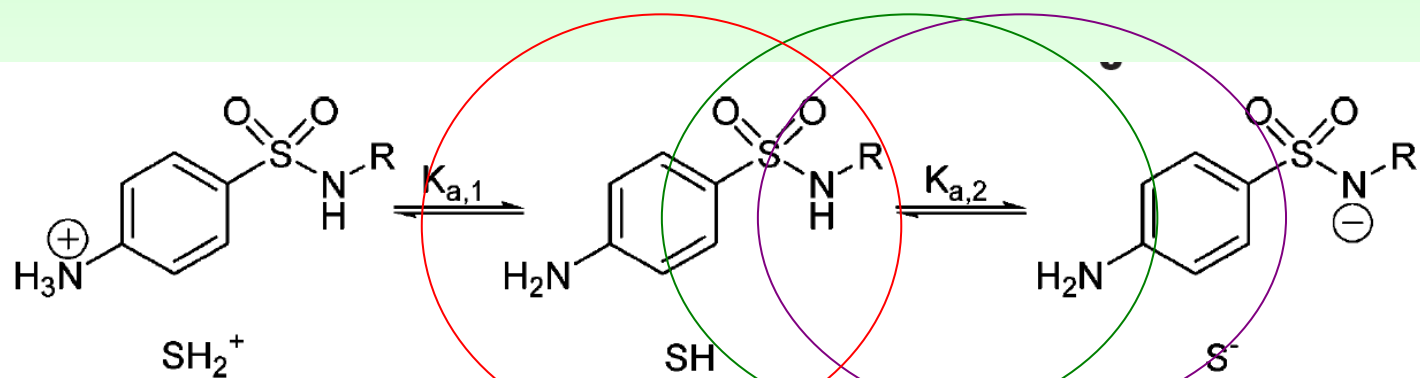
UV SMX pH



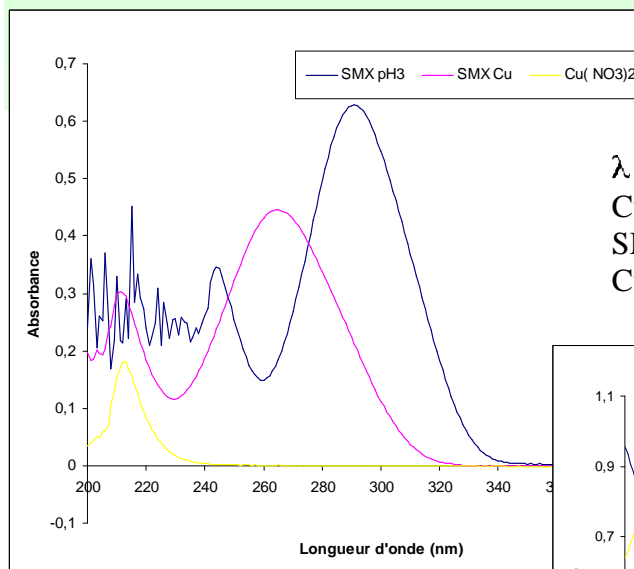
^a SH_2^+ = cationic form, SH = neutral form, S^- = anionic form.



UV SMX-Cu en f(pH)



UV SMX Cu / UV SMX



λ max (nm)
Cu (NO₃)₂
SMX
Cu-SMX

pH 3,2

216
291
265

244
211

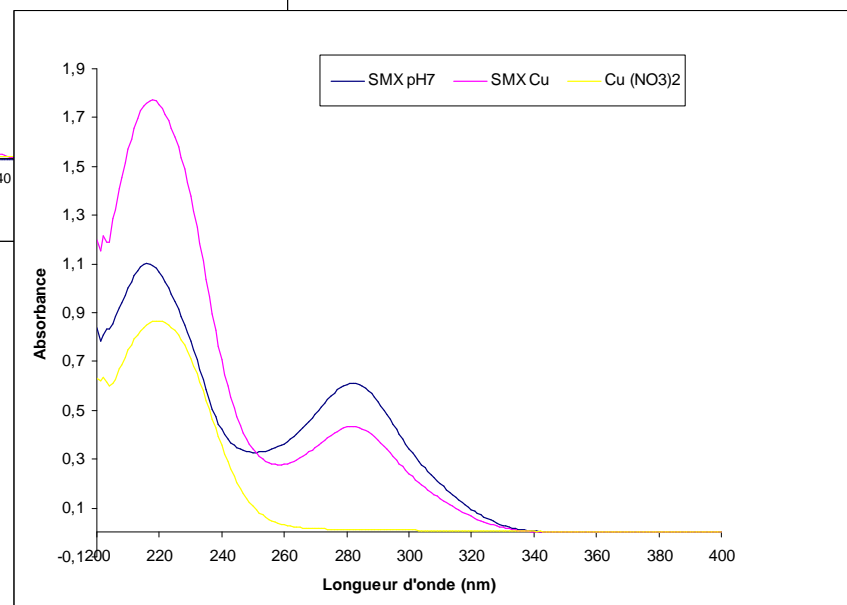
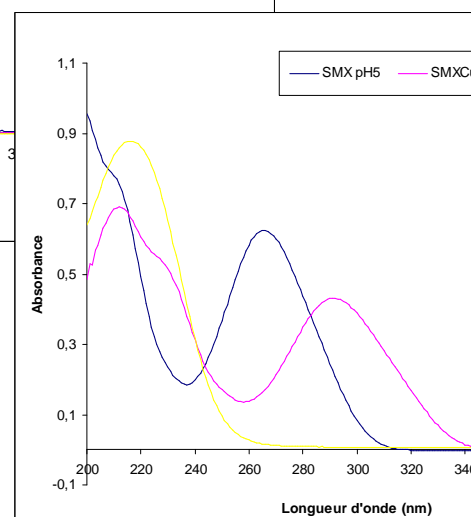
pH 5

216
266
292

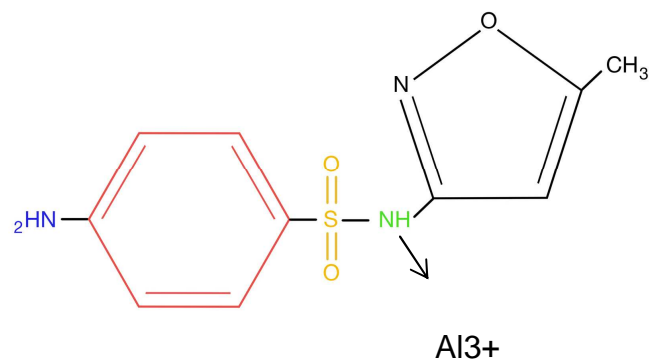
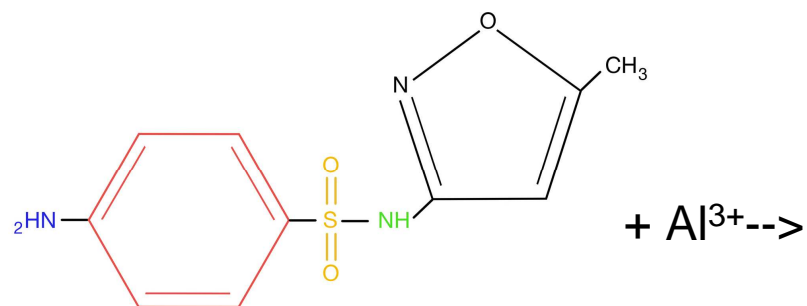
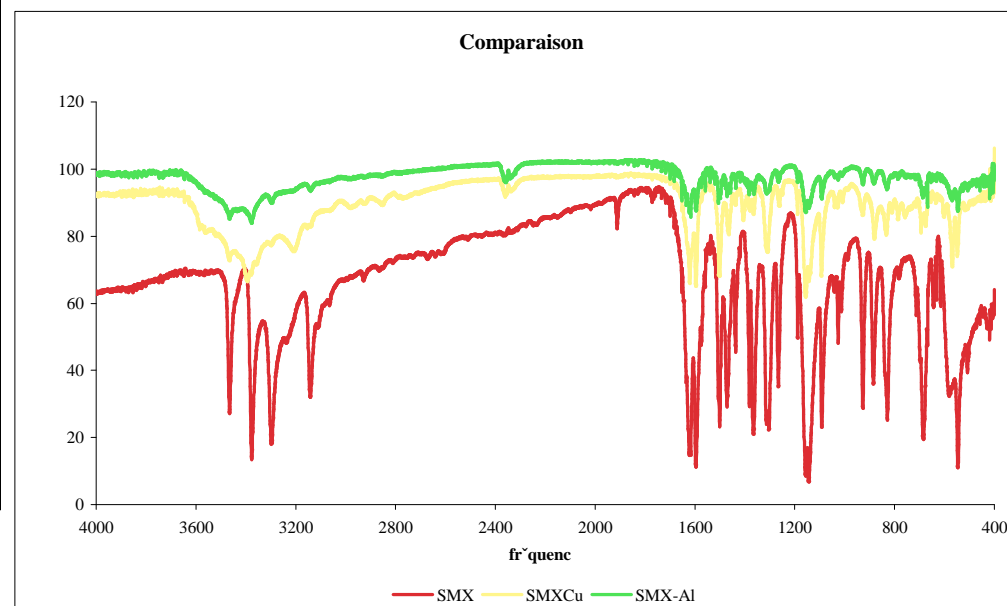
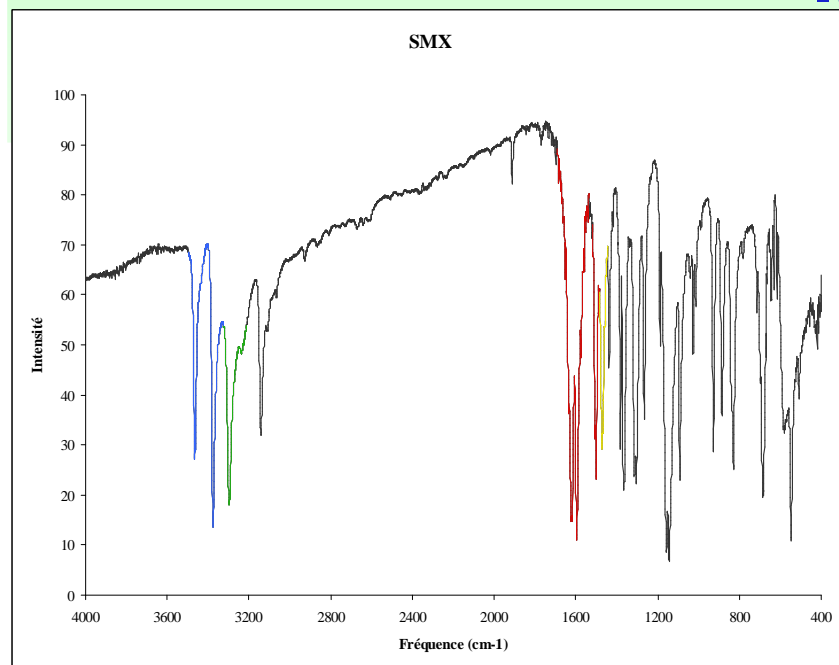
216
211

pH 7

216
281
281
217



IR SMX-AI



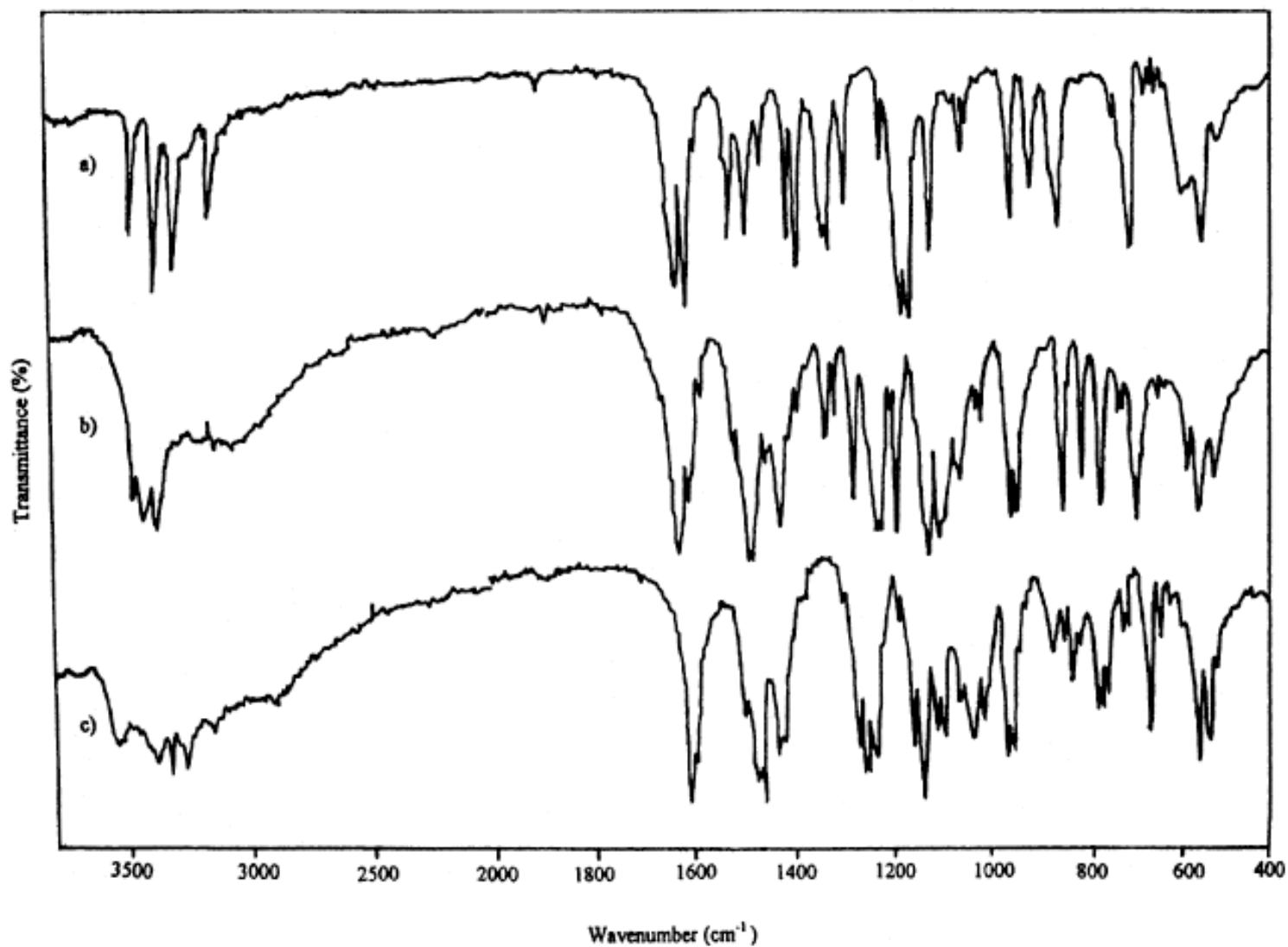


Fig. 1. The infrared spectra of (a) SMX (b) $\text{Cd}(\text{SMX})_2$ (c) $\text{Co}(\text{SMX})_2$.

Spectrochimica Acta Part A 57 (2001) 1031–1036

Infrared studies on Co and Cd complexes of
sulfamethoxazole

B. Kesimli, A. Topacli *

Perspective du modèle SMX

- Fait : SMX – Cu, SMX-H
- A faire : SMX – Ca⁺⁺, SMX-Al⁺⁺⁺, SMX-MOD
SMX-Smectite, SMX-MO
- Etablissement d'un modèle de réaction pour chaque système et chaque combinaison de système.
- Validation du modèle par expérimentation sur des sols réels.

Application de ces résultats à la demande sociale

- Déterminer les constantes et les structures réactionnelles entre les produits d'intérêts et les composants réactifs des sols.
 - ♦ Au niveau des structures réactionnelles pour les SMX , IR UV donne satisfaction.
 - ♦ Réactivité : titrimétrie
 - ♦ En fonction des paramètres chimiques des sols (pH, Mo, teneur en argile/ smectite → prédire la distribution idéale sur ces phases → prédiction qualitative du comportement dans le sol.
 - ♦ Elargissement du sujet à des substrats autres que les sols (boues de step et eaux) Optimisation des conditions de traitement.



- Je vous remercie pour votre attention
- Nous remercions le LTHE, l' UJF et la région Rhône Alpes pour l'aide financière apportée.