



HAL
open science

Contaminants organiques en milieux aquatiques : développements analytiques, techniques et applications

Sopheak Net-David

► **To cite this version:**

Sopheak Net-David. Contaminants organiques en milieux aquatiques : développements analytiques, techniques et applications. Chimie analytique. Université Lille1 - Sciences et Technologies, 2016. tel-01581833

HAL Id: tel-01581833

<https://hal.science/tel-01581833>

Submitted on 5 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Copyright

Habilitation à Diriger des Recherches

Présentée à

L'Université de Lille 1 - Sciences et Technologies

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière et du Rayonnement

U.F.R. de Chimie

par

Sopheak NET-DAVID

Docteur en Sciences de l'Environnement

Maître de Conférences

Contaminants Organiques en Milieux Aquatiques : Développements analytiques, techniques et applications

Chargé du suivi de l'Habilitation

Professeur Baghdad OUDDANE

Soutenance prévue le 14 décembre 2016 devant le jury composé de :

Michel BAUDU	Professeur (GRESE, Limoges)	Rapporteur
Pascal MORIN	Directeur de Recherche (IPEV, Plouzané)	Rapporteur
Denis PETITPREZ	Professeur (PC2A, Lille)	Rapporteur
Claude CASELLAS	Professeur (HydroSciences Montpellier)	Examineur
Michel WARTEL	Professeur émérite (LASIR, Lille)	Examineur
Baghdad OUDDANE	Professeur (LASIR, Lille)	Garant

ថ្ងៃដំណាក់កាល

ដល់ ឪពុកម្តាយ ឈឺម ណារី, នេត សាវ៉េម និង ដារីម ប៉ាស្កាល់

ប្រភពនៃសេចក្តីស្រឡាញ់ ការថ្នាក់ថ្នម និង ការជឿជាក់ ។ សូមអរគុណចំពោះការលះបង់ ដើម្បីឱ្យខ្ញុំអាចរស់នៅប្រកបដោយ សុភមង្គលជាដៀងរាល់ថ្ងៃ រហូតមក ។

ដល់ លោកយាយ លោកតា របស់ខ្ញុំ លោកតា អាទ និង លោកយាយ ងួន, លោកតា នេត និង លោកយាយ យ៉ែន

ដល់ គ្រួសាររបស់ខ្ញុំទាំងអស់គ្នា, ដោយមិននិយាយឈ្មោះព្រោះ ច្រើនគ្នាពេក ខ្លាចរំលោភបំពាន

ភាពជោគជ័យរបស់ខ្ញុំទាំងអស់នៅថ្ងៃនេះ វាជាលទ្ធផលនៃការខិតខំប្រឹងប្រែងរបស់អ្នកទាំងអស់គ្នា។ ខ្ញុំមិនដែលភ្លេចពេលវេលា ដែលយើងមានសុភមង្គល

ពេលសើចសប្បាយរីករាយ និង ពេលវេលាលំបាក រួមគ្នា។ ទាំងអស់គ្នាជាមិត្តភក្តិដ៏ប្លែក របស់ខ្ញុំ ជាអ្នកផ្តល់ប្រឹក្សា និង ជាគ្រូបង្រៀនដ៏ប្លែក ។

សូមអរគុណដែលតែងតែគាំទ្រខ្ញុំរៀងរាល់ពេល។ អរគុណជាពិសេសដល់ បងប្រុស ទាំងពីរ, បងស្រី និង ប្អូនស្រី ពៅ...

ដល់ សាច់ញាតិ ថ្លៃរបស់ខ្ញុំ ប្រុង សែត និង ជោ អែល និង គ្រួសារទាំងអស់សម្រាប់ការគាំទ្រ។

***** និងដល់ នីកូឡា ដែល តែងតែ ផ្តល់នៅភាពកក់ក្តៅ ភាពរីករាយ និង សុភមង្គល !

Dédicaces

A mes parents Nary et Sarem NET, et Pascal DAVID

Source d'amour, de grâce et de tendresse. Merci de croire en moi, merci pour vos sacrifices, vos concessions, pour que je puisse vivre quotidiennement paisible depuis toujours.

A mes adorables grands-parents Ann, Ngoun, Net et Yorn, gentils et discrets mais toujours présents dans mon cœur

*A toute ma famille, sans citer vos noms car vous êtes nombreux et j'ai peur d'oublier quelqu'un
Toutes mes réussites, mes réalisations obtenues aujourd'hui, c'est grâce à vos efforts !! Je n'oublie jamais les moments de Bonheur et d'Épreuves de la vie. Vous êtes mes premiers amis, conseillers, enseignants et mes soutiens constants.
Merci d'être avec moi à tout moment. Je pense plus particulièrement à mes frères et sœurs...*

A mes beaux-parents Francette et Joël Buytaert et toute ma belle-famille pour vos gentillesse et soutiens.

***** *A Nicolas qui remplit ma vie de joie et de bonheur !*

Dedications

To my parents Nary and Sarém NET and Pascal DAVID

Source of love, forgiveness and tenderness. Thanks for believing on me and for your sacrifices, your concessions, that make my everyday life peaceful and full of joy, happiness, since my first breath.

To my adorable grandparents Ann, Ngoun, Net and Yorn.

*To all my family, without mention your names because you are so many and I am afraid to forget someone
All my successes, my achievements today, it is thanks to your efforts!! I never forget the moments of happiness, laughter and the moment of test of life. You are my first friends, counselors, teachers and my constant supports.
Thank you to be with me every moment. Special thanks to my brothers and sisters...*

To my parents in-laws Francette and Joël Buytaert and my family in-laws for your kindness and support.

***** *To Nicolas who fills my life with joy and happiness!*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les personnes qui ont accepté de faire partie de ce jury d'HDR : Madame Claude Casellas, Messieurs Pascal Morin, Michel Baudu, Baghdad Ouddane, Michel Wartel et Denis Petitprez, et en particulier ceux qui ont passé du temps à examiner ce manuscrit et à rédiger un rapport sur la pertinence de son contenu. Merci également d'avoir accepté de participer à ma soutenance.

Je voudrais aussi profiter de l'occasion qui m'est donnée pour me retourner sur quelques années de travail et remercier les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la bonne marche des travaux synthétiques de ce manuscrit. Ce sont tout d'abord mes professeurs qui, en me transmettant leurs connaissances dans le domaine de la chimie de l'environnement, m'ont aussi transmis leur passion et l'intérêt pour la préservation du système dans lequel nous évoluons. Je pense en particulier aux professeurs qui sont devenus pour certains mes amis Bretons et Marseillais !

J'adresse mes plus vifs remerciements au Pr. Baghdad Ouddane, non seulement le garant de mon HDR mais aussi mon conseiller et une source intarissable de connaissances. Merci pour tes nombreux conseils avisés, ta confiance et ton enthousiasme, tu as su me faire profiter de ton expérience et de ton expertise dans la chimie et dans le métier d'enseignant-chercheur. Je te remercie vivement pour ta grande disponibilité et ta bonne humeur.

Ce sont ensuite mes collègues, chercheurs, enseignants-chercheurs, post-doctorants, ingénieurs, techniciens...du laboratoire LASIR et d'autres laboratoires partenaires avec qui nous nous sommes souvent retrouvés en mission, en congrès, en laboratoire ou en discussion par ordinateurs. Parmi eux, je citerai Ludovic, Gabriel, David, Pierre-Jean, Christine, Véronique, Justine, Josselin, Oscar, Abdel, Muriel, Marc, Giovanni, Sami, Anne, Andrès, Jalal et Moomen. Merci en particulier à David pour tes conseils avisés, pour les nombreux dépannages au laboratoire et pour le partage de ta grande expérience en chimie analytique, organique et expérimentale.

Je voudrais aussi adresser mes remerciements à tous les membres de l'équipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique du Laboratoire Chimie Provence (LCP-IRA, devenue LCE), qui ont rendu l'atmosphère de travail agréable, chaleureuse et propice à des discussions intéressantes et innovantes. Je citerai parmi eux Yao, Imad, Audrey, Brice, Sasho, Ehgere. Avec eux, j'ai pu avoir des discussions passionnantes et des échanges d'idées à la fois professionnelles et culturelles. Merci pour les bons et moins bons moments que nous avons partagés.

Je voudrais mentionner spécifiquement les doctorants que j'ai eu la chance d'encadrer ou de co-encadrer: Racha, Dima, Suzanah, Inès, Rafika, Bouchra, Rayane et Chaza. Leurs spontanités, leurs motivations, leurs persévérances, leurs angoisses lors du démarrage de leurs travaux, lors des pannes des machines, lors des derniers moments de rédaction et enfin, lors de leurs soutenances, m'ont ramenée quelques années en arrière...

Je n'oublie pas non plus les stagiaires que j'ai encadrés ou co-encadrés au cours de ces années. J'espère avoir constitué pour eux une aide fiable dans le cadre de leurs études, et leur avoir montré ce qu'est le travail de recherche dans le domaine des traces en chimie des milieux aquatiques et dans celui des procédés de traitement d'eau ou de la bioremédiation des milieux naturels altérés sous l'influence anthropique. Plus qu'une aide précieuse, leur présence a souvent constitué une clef essentielle pour réaliser des projets ambitieux.

Je voudrais aussi profiter de l'occasion qui m'est offerte de me retourner sur onze ans de mon parcours pour remercier les personnes qui ont apporté le soutien chaleureux et vital pendant les moments les plus difficiles de mon cursus en France. Notamment durant mes deux années de Master à l'Institut Universitaire Européen de la Mer d'Université de Bretagne Occidentale en 2005-2007. Parmi eux, je cite ici Pierre Le Corre et sa femme Paule Le Corre, Pascal Morin, Essyllt Louarn, Virginie Tanguy et Virginie De Lagrandrie, Raïssa Jeanne Zang qui ont contribué énormément à mon confort de vie bretonne et à ma réussite académique.

Je voudrais aussi exprimer mes profonds remerciements envers les Ch'ti enracinés ou de passage pour leurs soutiens et accueils chaleureux parmi eux je citerai Baghdad et sa femme Catherine (appelé aussi Maman ; Je pensais qu'étant loin de ma mère biologique, je pouvais faire ce que je voulais. Mais non ! Les torchons doivent être complètement ouverts pour essuyer une tasse de café et il y a un sens pour ranger les couverts !), Michel Wartel (le chef éternel de l'équipe !), Myriam (nouvelle collègue !), Mariam, Racha, Béatrice, Romain, Suzanah, Dima, Chaza (enfant du groupe!), Bouchra, Tudor et Nelea. Les séances de sports, le shopping, les goûters et les pique-niques dans les jardins du Campus... me manquent !

Je voudrais également adresser mes remerciements à Georgette et Nathalie pour leurs soutiens et leurs constantes gentillesse ; vos éclats de rire et les discussions autour du café sont de vrais moments de détente ! J'aimerai également remercier le groupe de choristes du Risquons-Tout pour l'accueil et l'ambiance chaleureuse des répétitions ; leur grande gentillesse rend toujours l'atmosphère très agréable. Enfin, j'adresse mes plus vifs remerciements à Sylvie, ma marraine, pour ses divers conseils et soutiens. Merci d'être à mes côtés à tout moment !

Résumé

Au cours de ces derniers siècles, l'accroissement exponentiel de la population associé à l'urbanisation et à l'industrialisation ont impacté rapidement l'environnement et en particulier les milieux aquatiques. A ce jour, de nombreux polluants organiques entrent dans la composition de produits industriels. Les diverses activités anthropiques peuvent générer des quantités non négligeables de polluants chimiques indésirables dans tous les compartiments de l'environnement, dans l'air, le sol, l'eau, le sédiment et le biote. Suite à des utilisations massives et variées, ces micropolluants sont émis et dispersés dans l'environnement et dans différentes étapes du cycle de l'eau. Ces polluants présentent un risque sanitaire et environnemental majeur. Le fonctionnement des écosystèmes peut être déséquilibré et certains milieux deviennent alors très vulnérables à la réception de ces polluants. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les pesticides, les phtalates issus des matières plastiques, les bisphénols, les produits pharmaceutiques et d'hygiène corporels (PPCP) figurent parmi les micropolluants organiques toxiques, émergents et/ou prioritaires. Présents dans les eaux de surface et souterraines, ces micropolluants menacent les ressources en eau potable, perturbent le fonctionnement des écosystèmes et impactent la santé humaine *via* la ressource en eau ou la chaîne trophique. L'adoption de la directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 (JOCE du 22 décembre 2000) implique une action nationale de recherche et de réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux (RSDE). La pollution induite par les micropolluants dans les milieux aquatiques est devenue une source de préoccupations très sérieuses qui nécessite la réalisation d'études afin de mieux appréhender le comportement, l'origine, le devenir et l'impact de cette pollution, et d'y apporter des solutions appropriées. Néanmoins, si la nécessité de protéger à la fois quantitativement et qualitativement les ressources en eau et les écosystèmes, les outils permettant d'apporter un diagnostic sur l'état actuel de contamination des milieux ou d'apporter des technologies moins coûteuses et efficaces pour éliminer ces micropolluants restent à définir et/ou approfondir. Mes travaux de recherches se sont focalisés sur cette thématique des « micropolluants organiques en milieu aquatique », le document de synthèse que je présente comporte cinq chapitres, les quatre premiers chapitres résument mes activités de recherches. Il s'agit d'une présentation succincte de la problématique de la pollution environnementale liée aux micropolluants organiques, des méthodes adéquates de détection et de quantification, des études de cas des niveaux de contamination des milieux naturels et des possibilités d'élimination. Le cinquième et dernier chapitre présente mon *Curriculum Vitae*, il dresse le bilan de mes activités d'enseignement, de recherche, de responsabilités scientifiques et administratives, la liste des publications et des communications scientifiques est également présentée.

Sommaire

<i>Dédicaces</i>	<i>i</i>
<i>Résumé</i>	<i>v</i>
<i>Sommaire</i>	<i>vii</i>

Préambule

<i>De l'air à l'eau, un nouvel étonnement</i>	<i>3</i>
<i>Structure des Activités de Recherche en cours</i>	<i>10</i>
<i>Résumé des projets scientifiques et l'implication</i>	<i>11</i>

Chapitre I

<i>Généralités sur la contamination des milieux urbains et récepteurs anthropisés</i>	<i>25</i>
<i>I-1. Micropolluants organiques dans l'environnement</i>	<i>26</i>
<i>I-2. Contaminants organiques d'intérêt de mes recherches</i>	<i>28</i>
<i>I-2-1. Les hydrocarbures : HAP, Me-HAP, Alcanes</i>	<i>28</i>
<i>I-2-2. Les PCB</i>	<i>32</i>
<i>I-2-3. Les pesticides</i>	<i>32</i>
<i>I-2-4. Les phtalates</i>	<i>35</i>
<i>I-2-5. Les bisphénols et nonylphénol</i>	<i>36</i>
<i>I-2-6. Les produits pharmaceutiques</i>	<i>37</i>
<i>I-3. Ces contaminants organiques, d'où viennent-ils ? Leurs présences, quelles conséquences ?</i>	<i>39</i>
<i>I-3-1. De l'utilisation vers la contamination</i>	<i>39</i>
<i>I-3-1-A. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)</i>	<i>40</i>
<i>I-3-1-B. Polychlorobiphényles (PCB)</i>	<i>43</i>
<i>I-3-1-C. Pesticides ou produits phytosanitaires</i>	<i>44</i>
<i>I-3-1-D. Phtalates</i>	<i>46</i>
<i>I-3-1-E. Bisphénols</i>	<i>48</i>
<i>I-3-1-F. Résidus pharmaceutiques et produits de soins corporels</i>	<i>49</i>
<i>I-3-2. Propriétés physico-chimiques qui contrôlent le comportement et le devenir</i>	<i>51</i>
<i>I-4. Impacts et réglementation</i>	<i>55</i>

Chapitre II

<i>Activités de recherche sur l'optimisation des Méthodes Analytiques</i>	65
II-1. <i>Optimisation d'extraction des hydrocarbures des sédiments par ASE</i>	66
III-2. <i>Optimisation d'extraction des pesticides dans l'eau par SPE</i>	71
II-3. <i>Optimisation d'extraction et détection de 26 résidus de médicaments dont 18 antibiotiques dans l'eau par off-line SPE combinée avec on-line SPE-LC-MS/MS</i>	75
II-4. <i>Optimisation de détection simultanée de 13 perturbateurs endocriniens de l'eau par la combinaison entre SPE-BSTFA et GC-MS</i>	78
II-5. <i>Optimisation de méthode d'analyse simultanée de 26 résidus de médicaments des sols par l'extraction sous fluide pressurisé (PLE) et on-line SPE-LC-MS/MS</i>	84

Chapitre III

<i>Contaminants organiques dans l'environnement</i>	97
III.1. <i>Etude sur les micropolluants en eau de surface : eau douce</i>	98
III-1-1. <i>Cas de bassins versants de la Région Nord-Pas-de-Calais</i>	98
III-1-2. <i>Contaminants organiques dans la rivière Somme en Picardie</i>	106
III-2. <i>Eau souterraine : Cas d'Akkar au Liban</i>	113
III-3. <i>Milieu marin : Zones côtières et portuaires</i>	118
III-3-1. <i>Zones côtières et littorales Françaises</i>	118
III-3-2. <i>Zone côtière de Dakar au Sénégal</i>	121
III-3-3. <i>Zones côtières Libanaises</i>	126
III-4. <i>Accumulation dans le biote</i>	133

Chapitre Iv

<i>Élimination des micropolluants prioritaires et émergents</i>	139
IV-1. <i>Traitements des micropolluants dans des eaux usées</i>	140
IV-1-1. <i>Etude d'élimination des résidus de médicaments des STEP : cas de Lagune aéré de Fresnoy, la STEP d'Arras et deux STEP de Tunis</i>	141
IV-1-2. <i>Etude comparative de l'efficacité des procédés à culture libre et fixée des ERU</i>	145
IV-1-3. <i>Bioremédiation par les algues</i>	149
IV-1-4. <i>Élimination des micropolluants par adsorption sur les briques modifiées</i>	154
IV-2. <i>Bioremédiation des sols pollués par les HAP</i>	157

Chapitre V

<i>Curriculum Vitae & Activités de recherche et expertise</i>	163
I. <i>Etat Civil</i>	165
II. <i>Formation et parcours professionnel</i>	165
III. <i>Activités pédagogiques</i>	168
III-1. <i>Enseignement</i>	168
III-2. <i>Responsabilité liée à l'enseignement</i>	169
III-3. <i>Animations publiques, journées portes ouvertes d'Université, forums</i>	169
IV. <i>Activités d'encadrement et de formations par la recherche</i>	170
IV-1. <i>Encadrement doctoral, 10 thèses dont 4 soutenues</i>	170
IV-2. <i>Encadrement de stagiaires</i>	171
IV-2-1. <i>Master 2 recherche</i>	171
IV-2-2. <i>Master 2, projet appliqué</i>	173
IV-2-3. <i>Master 1 et Licence 3</i>	173
V. <i>Activités de recherche</i>	174
V-1. <i>Thématique de recherche en cours</i>	174
V-2. <i>Implication dans des programmes et projets de recherche</i>	175
V-3. <i>Responsabilités scientifiques et administratives</i>	178
VI. <i>Publications et diffusions scientifiques</i>	179
VI-1. <i>Articles publiés dans des revues internationales</i>	179
VI-2. <i>Communications orales dans des congrès internationaux et nationaux</i>	182
VI-3. <i>Posters présentés dans des congrès internationaux ou nationaux</i>	186
VI-4. <i>Autres productions liées aux activités de recherches</i>	189
VI-5. <i>Synthèse des publications et communications</i>	190
VII. <i>Résumé de CV</i>	191

Annexes

<i>Page de garde des publications de rang A</i>	195
<i>Bibliographie</i>	219

PREAMBULE

De l'air à l'eau, un nouvel étonnement !

Structure des Activités de Recherche en cours

Résumé et implication au sein des projets scientifiques

Préambule

De l'air à l'eau, un nouvel étonnement !

*« La Science consiste à passer d'un étonnement à un autre. »
Aristote (384-322 Av. J.-C.)*

Beaucoup s'étonnent de mon parcours qui n'est pas très linéaire. Effectivement, j'ai commencé la recherche au cours de mon stage de six mois à plein temps à l'Institut Pasteur du Cambodge (IPC) dans le domaine de la chimie alimentaire. A l'IPC, j'ai optimisé la méthode et déterminé les teneurs des oligo-éléments dans les eaux et dans les aliments en particulier dans des graines originaires du Cambodge. C'était très intéressant et enrichissant de m'impliquer pour la première fois dans le monde professionnel ! Même si cette thématique m'intéressait et que j'ai eu l'occasion d'y travailler, j'ai eu envie de découvrir d'autres facettes de la chimie. Je suis alors partie, grâce à une bourse du Conseil Régional de Bretagne Occidentale, continuer mes études à Brest. J'ai alors découvert la chimie marine au cours de mes deux années de Master Chimie Marine à l'Institut Universitaire Européen de la Mer, de l'Université de Brest. Durant ces deux années académiques, j'ai été émerveillée par les cours sur les sels nutritifs, les cycles de la vie marine, la chaîne alimentaire, la complexité des courants marins, la perturbation des écosystèmes, ainsi que les interactions climatiques océan-atmosphère. L'Hydrosphère, l'Atmosphère, la Lithosphère, la Cryosphère et la Biosphère, toutes ces sphères se lient !

Durant mes deux stages de Master à Brest, j'ai été convaincue de l'importance des échanges à l'interface océan-atmosphère et de l'influence des grands courants marins en Atlantique Nord sur le climat de l'Europe. Puis, après mon Master de Chimie de l'Environnement Marin, j'ai effectué une thèse, à l'Université de Provence à Marseille, en Chimie de l'Environnement Atmosphérique. L'atmosphère dans laquelle nous évoluons est un milieu très complexe dont la composition est fortement influencée par les activités naturelles et humaines. Les composants de l'atmosphère, constitués majoritairement de gaz, protègent et maintiennent les conditions idéales à la vie terrestre. Mais cet équilibre peut être perturbé facilement par les activités anthropiques car ces dernières émettent divers polluants gazeux et particuliers dans l'atmosphère. Pendant mon Doctorat, mes recherches ont porté sur la

réactivité des composés organiques d'intérêt atmosphérique qui s'effectue dans les réacteurs ou microcosmes en chambre de simulation à l'échelle du laboratoire. Les résultats ont montré la complexité des mécanismes de dégradation et de formation de produits secondaires, tertiaires ou quaternaires qui pour certains ne peuvent pas être expliqués par le schéma de mécanisme réactionnel classique de la chimie organique. La thématique de ma thèse m'a beaucoup plu et j'ai même eu envie de faire ma carrière en relation avec la chimie de l'atmosphère ; le domaine que je métrissais le mieux à l'époque. Malheureusement ou heureusement, les postes sont rares dans ce domaine et cela m'a amené à élargir mes possibilités de plan de carrière scientifique. A la fin de mon Doctorat, j'ai eu l'occasion d'intégrer l'Université de Lille en tant qu'ATER en 2010 et à partir de 2011, en tant que Maître de Conférences. J'ai eu alors l'opportunité de travailler dans un autre domaine qui est la chimie des milieux aquatiques. N'étant pas familière auparavant de cette chimie, cette nouvelle fonction m'a un peu effrayée au début par les nombres d'heures d'enseignements et les nouvelles techniques à apprendre pour mener à bien la recherche engagée par l'équipe. Peu à peu, ce qui semblait complexe s'est simplifié et les diverses techniques pratiquées sont devenues familières. Plus j'ai appris plus cela devenait intéressant ; comme on dit « l'appétit vient en mangeant ! ». La science du milieu naturel est si complexe que, dans certain cas, l'observation dans le milieu naturel ne peut pas être expliquée par la théorie de base connue à ce jour ! La science ne cesse de m'étonner ! Je me sens à la fois comme une généraliste « qui connais rien sur tout ! » et comme une spécialiste « qui connais tout sur rien ! ». Il y a encore énormément à apprendre. Heureusement ! Sinon je m'ennuierais. Une chose est certaine, la nature est aussi subtile que fragile, elle mérite qu'on prenne soin d'elle avant que les problèmes de pollutions s'aggravent et deviennent irréversibles !

Je présente dans ce préambule une synthèse rapide de mes parcours de recherche universitaire depuis le Master. Et dans le manuscrit, je ciblerai seulement les thématiques de mon poste actuel à l'Université Lille 1.

J'ai d'abord travaillé, en Master 1 à Brest, sur l'optimisation des techniques d'analyse des micropolluants dans les eaux marines. Il s'agissait des fréons, le CCl_4 et le CH_3Cl_3 présents dans les eaux marines à des teneurs infimes (de pg à ng/L dans les eaux marines). Ces petites molécules chlorées ont été utilisées dans la vie courante depuis 1950 et bannies en 2000 en raison de leur participation à la destruction de la couche d'ozone. En océanographie, les fréons ont la particularité d'être de bons traceurs des mouvements profonds de l'océan qui permettent de dater des masses d'eaux récentes et de calculer la vitesse de déplacement des courants marins. Mon stage de Master 2 fut la suite de mon stage de Maîtrise. Il consista à quantifier et

interpréter les données sur les fréons dans des échantillons provenant de l'Atlantique Nord lors des campagnes océanographiques OVIDE (Observatoire de la variabilité interannuelle à décennale en Atlantique Nord). Les stations d'études se trouvent au large dans l'océan, lieu où il y a peu d'influence des activités anthropiques. Les teneurs en fréon, sous l'action des activités humaines ont fortement évolué dans un passé récent d'abord dans l'atmosphère puis dans les eaux profondes de l'océan. En effet, ces molécules émises dans l'atmosphère sont inertes et leurs concentrations atmosphériques ont été déterminées. Au contact de l'eau de mer, à l'interface océan-atmosphère, ces molécules sont dissoutes dans l'eau de surface. Durant les périodes hivernales, l'eau de la surface devient froide et plus dense que l'eau sous-jacente et plonge pour atteindre l'équilibre de densité amenant avec elle les fréons dissous. C'est ainsi que leurs concentrations à l'état de trace mesurées dans les masses d'eau permettent de dater et de calculer la vitesse de déplacement des masses d'eau océanique. Connaissant les teneurs en fréons, il est possible de dater les masses d'eaux et de déterminer leurs vitesses moyennes de déplacement même quand ils sont très lents. Il s'agissait pour l'équipe d'examiner sur le long terme la réponse des courants profonds aux variations climatiques. Ces recherches m'ont appris l'importance et la complexité des courants profonds, leur rôle sur le climat et l'importance des échanges à l'interface océan-atmosphère.

Ensuite, j'ai eu l'opportunité de pouvoir enchaîner directement une thèse dans la chimie de l'environnement. Cette fois-ci, je suis passée du milieu océanique et des échanges océan-atmosphère à la chimie de l'atmosphère. Mon travail de thèse s'articulait sur la réactivité hétérogène (photo)chimique des composés organiques provenant de combustion de bois. Il s'agissait d'études en chambre de simulation en laboratoire. En effet, l'atmosphère dans laquelle nous évoluons est un milieu très complexe dont la composition est fortement influencée par les activités naturelles et humaines. Ces dernières émettent de nombreux polluants dans l'atmosphère. De plus, l'accroissement exponentiel de la population au cours des derniers siècles, associé à l'urbanisation et à l'industrialisation ont dégradé rapidement la qualité de l'air. Ces dernières années, la problématique de la pollution atmosphérique et le débat public sur l'importance du changement climatique et sur l'impact sanitaire des polluants dans l'air sont désormais des questions ouvertes de sorte que les préoccupations en matière de pollution atmosphérique ne cessent de prendre de l'importance dans notre société. La combustion de la biomasse qui inclut les incendies de forêt, la combustion du bois-énergie et l'écobuage figure parmi les principales sources de pollution atmosphérique à l'échelle mondiale. Elle peut parfois contribuer à plus de 70% de la masse de la fraction organique des PM_{2,5} (particule de diamètre <2.5 µm) et à plus de 50% de la masse des PM_{2,5} en milieu

urbain. Ces particules, constituées de composés potentiellement toxiques, ont des tailles suffisamment petites pour pénétrer jusque dans les alvéoles pulmonaires où elles entrent en contact direct avec le sang et causent, en conséquence, les effets néfastes sur la santé humaine. Les gaz et particules composants de fumées de bois affectent non seulement la santé humaine mais aussi la chimie atmosphérique, le climat et l'environnement. Afin d'améliorer la qualité de l'air dans les grands centres urbains, une interdiction des feux de cheminée dans l'Etat de Californie (USA) a été mise en place. La combustion de la biomasse peut également avoir un impact sur le climat en modifiant le bilan radiatif de l'atmosphère et en perturbant les cycles et les réservoirs de carbone terrestre. Cependant, l'étude précise de l'impact de la combustion de la biomasse, que ce soit sur le climat, sur la santé ou sur les écosystèmes, se heurtait à une méconnaissance de la composition chimique des aérosols produits et de leur évolution dans l'atmosphère.

Dans le contexte de renchérissement des énergies fossiles et d'une volonté de réduction des émissions de gaz à effet de serre, des programmes de promotion et de développement du bois-énergie (énergie renouvelable) ont été mis en place. Un recours massif à cette énergie renouvelable, induira cependant une hausse significative des concentrations d'aérosols organiques dans les atmosphères urbaines, extérieures et intérieures des habitations. Avant de recommander et de favoriser l'utilisation de ce type d'énergie, il était souhaitable de conduire des études pour évaluer le risque sanitaire induit par ces émissions. Le projet INTOX (Etude de l'impact sanitaire des produits de combustion du bois et de leurs produits d'oxydation dans l'atmosphère), soutenu par ANR, se focalise sur cet objectif général et rassemble des compétences pluridisciplinaires afin d'estimer ce risque. Ma thèse s'était inscrite dans ce projet. En tant que chimiste, ma contribution a concerné les études cinétiques et mécanistiques de dégradation hétérogène (photo)chimique des produits organiques, issus de la combustion de la biomasse, présents dans l'atmosphère. Aussi, parallèlement, j'ai développé et validé un dispositif de génération d'aérosols organiques pour l'exposition des modèles animaux. Ce volet avait pour objectif de fournir des conditions d'exposition réalistes et contrôlées pour les tests de toxicités réalisés par des collègues biologistes et toxicologues. Pour l'étude de réactivité, j'ai d'abord développé et mis au point des montages de chambre de réaction et des techniques d'analyse qualitative et quantitative. Ensuite, j'ai étudié les processus de dégradation d'une dizaine de molécules modèles, détectées abondantes dans les fumées de la biomasse. J'ai alors déterminé les cinétiques et les mécanismes réactionnels des réactions chimiques et photochimiques, les temps de vie atmosphérique et l'effet de la photosensibilisation sur la dégradation. Ces résultats révèlent l'importance de la réactivité hétérogène à l'interface

gaz/particule dans l'atmosphère. Plusieurs phénomènes ont été mis en évidence au cours de ma thèse tels que la photosensibilisation, l'oligomérisation, l'influence de la photosensibilisation sur la formation d'oligomères, l'autophotosensibilisation, et la dépendance de groupements fonctionnels de la réactivité. Le bilan carbone des réactions est calculé en connaissant les produits de la réaction. Ces résultats fournissent de nouvelles connaissances sur la réactivité hétérogène chimique et photochimique des composés organiques dans l'atmosphère. Avec la complexité des réactions, les interactions fortes entre des molécules dans différentes circonstances, la science ne cesse de m'étonner ! Ces nouvelles connaissances ont été partagées et diffusées dans la communauté scientifique à l'échelle internationale sous forme de 9 articles dans les revues de rang A et dans de nombreux congrès nationaux et internationaux.

Puis, vers la fin de ma thèse, j'ai eu la chance de découvrir une nouvelle thématique, grâce à mon poste d'ATER à l'Université de Lille. J'entame un nouvel étonnement de la science ! Cette fois-ci, je me suis impliquée dans la recherche sur les origines et devenir des micropolluants prioritaires et émergents en milieu aquatique sous influence anthropique. Il s'agit d'étudier à la fois le comportement et le devenir des contaminants organiques à l'état de trace et ultra-trace dans le milieu naturel. Cela nécessite beaucoup de sorties sur le terrain ainsi qu'une maîtrise des techniques de prélèvement et de conservation des échantillons. Ce changement de thématique m'avait un peu effrayée, très effrayée même ! Et puis, peu à peu, avec le soutien de l'équipe, les vocabulaires, les techniques de prélèvements sur le terrain, les conditionnements des échantillons et les techniques d'extraction et de quantification me sont devenues familières. Puis, plus j'ai élargi mes activités de recherche dans différents compartiments de l'environnement, plus j'ai découvert les interactions fortes entre ces différents compartiments et plus j'ai réalisé l'utilité d'acquérir des connaissances diverses et variées au cours de mes parcours dans différents compartiments de l'environnement.

Ma candidature au poste de Maître de Conférences ouvert au concours en 2011 fut couronnée de succès, et c'est avec joie que depuis, je m'implique pleinement dans les études sur les origines et devenir des micropolluants organiques prioritaires et émergents en milieux urbains et en milieux récepteurs anthropisés. Elles sont la suite de mes activités de recherche en ATER. Et récemment, j'ai entamé les études sur la faisabilité d'élimination ou remédiation des milieux altérés par ces polluants organiques. Ces recherches au sein de laboratoire LASIR de l'Université de Lille fournissent des résultats très intéressants, passionnants et parfois inquiétants vu l'état de la contamination des milieux naturels en zones anthropisées.

Mes activités de recherche à l'Université Lille 1 concernent trois volets. Le premier volet se focalise sur le développement de méthodes d'extraction et d'analyses polyvalentes, fiables et robustes pour identifier et quantifier avec une bonne précision des contaminants organiques (HAP, PCB, phtalates, bisphénols, pesticides, PPCP) dans les différentes matrices de l'environnement (eau en phase dissoute et particulaire, sédiments, biotes). Le deuxième volet consiste à étudier les divers milieux naturels pour évaluer le niveau de contamination, pour identifier l'origine et le devenir des micropolluants, et évaluer l'état écotoxicologique des milieux. Ce deuxième volet nécessite beaucoup de campagnes d'échantillonnage des eaux, sédiments, biotes et des sols, en milieu naturel auxquelles je participe régulièrement. Le troisième volet de mes recherches porte sur l'étude d'élimination et/ou des faisabilités de remédiation des milieux altérés par les micropolluants organiques, avec l'emploi des organismes végétaux ou animaux (phytoplancton, zooplancton, algues, bactéries) et l'emploi de technique d'adsorption sur des briques et des argiles modifiés. Dans ce troisième volet, l'objectif d'étude est de développer des nouvelles techniques d'élimination de ces contaminants dangereux à la fois dans les eaux usées au niveau des stations d'épuration afin de limiter les problèmes à la source, et dans l'environnement afin de traiter les milieux naturels déjà altérés.

Ce manuscrit synthétise l'ensemble de mes activités de recherche, depuis mon intégration à l'Université de Lille, postérieures à ma thèse de Doctorat. Il est construit comme une succession de chapitres. Le premier chapitre permet de poser le contexte général sur la contamination des milieux urbains et récepteurs anthropisés, sur les molécules étudiées, sur l'origine et le devenir des contaminants organiques, et il permet aussi de définir l'importance et l'urgence des études des micropolluants organiques prioritaires et émergents dans les milieux anthropisés. Le deuxième chapitre présente la méthodologie adéquate pour l'étude qualitative et quantitative des contaminants organiques dans différentes matrices environnementales telles que l'eau en phase dissoute et particulaire, le sédiment, le sol et les biotes. Le chapitre 3 est consacré à la description d'état de contamination des milieux naturels. Il s'agit des niveaux de contamination de quelques sites ateliers, cas de sol, de milieu aquatique d'eau douce et milieu côtier et aussi des biotes. Le quatrième chapitre synthétise les différentes possibilités d'éliminations de ces micropolluants organiques prioritaires et émergents. Enfin, je présenterai dans le chapitre 5, le bilan de mes activités de recherche qui inclut le curriculum vitae, les productions et diffusions scientifiques, les activités d'expertise et les responsabilités scientifiques et administratives.

Structure des Activités de Recherche en cours

&

*Résumé des projets scientifiques et
l'implication*

Structure des Activités de Recherche en cours

Depuis mon intégration à l'Université Lille 1, mes travaux se focalisent sur l'origine et le devenir des micro-contaminants organiques dans l'environnement et plus particulièrement en milieu aquatique urbain. Tout d'abord, j'ai optimisé des méthodes appropriées à chaque objectif de chaque recherche. Ensuite, à travers plusieurs programmes de recherches et de coopération nationale et internationale, les suivis de concentration, l'origine et le devenir des polluants organiques sont déterminés dans différentes matrices. Mes travaux de recherche s'intéressent à un large panel de micropolluants organiques mais ciblent davantage les micropolluants organiques prioritaires de la DCE, les polluants émergents, les PCB, les bisphénols et les phtalates.

Je présente ici mes travaux en les classant selon 4 axes :

- Le développement analytique
- L'étude du milieu naturel
- L'étude sur l'état actuel d'élimination
- L'étude de faisabilité d'élimination et de bioremédiation

Le tableau 1 ci-dessous récapitule les différents micro-contaminants associés aux matrices étudiées. Des travaux rigoureux sont effectués sur les méthodes analytiques pour éviter les sur- ou sous-estimations des résultats. Ils incluent, tests d'extraction, validation des méthodes, analyse de standards certifiés. Je tiens à souligner l'aide précieuse de quelques étudiants, stagiaires et doctorants. Une partie de ces travaux s'effectuent dans le cadre de leur stage de fin d'étude, leurs projets appliqués, et de leur doctorat.

Etude sur	HAP	Me-HAP	PCB	Pesticides	Bisphénols	Phtalates	Médicaments
Effluent urbain							X
Effluent agricole							X
Eau de surface	X	X	X	X	X	X	X
Sédiment	X	X	X	X	X	X	X
Eau souterraine				X			X
Eau marine						X	
Sédiment marin	X	X	X	X	X	X	X
Biote	X	X	X				
Sols	X	X	X	X			X
Elimination	X	X	X	X	X	X	X

Mes recherches s'effectuent dans le cadre de divers programmes de recherches et de coopérations nationales et internationales. Une brève description de ces programmes est donnée ci-après résumant leurs contextes, leurs objectifs ainsi que mon implication dans chaque projet. Ces projets sont résumés par ordre chronologique.

Résumé des projets scientifiques et l'implication

PROJET SOUTENU PAR IRePSE, EN 2012

Projet émergent : Etude prospective de l'impact de polluants métalliques et plastiques (de type phtalates) sur l'immunocompétence de vers marins *Hediste diversicolor* prélevés en sites naturels.

Budget : 5 000 €, durée 1 an, financé par la fédération IRePSE

Porteurs : Virginie Cuvillier-Hot (MCF, Université de Lille 1, Laboratoire GEPV, CNRS UMR 8198, Groupe EMA) et Ludovic Lesven (MCF, Université de Lille 1, Laboratoire GEOSYSTEMES UMR 8217 CNRS (devenu en janvier 2015 LASIR UMR CNRS 8516).

Contexte et Objectif

Les écosystèmes estuariens et côtiers sont des systèmes complexes soumis à une pression anthropique importante. Les variabilités spatiales et temporelles de ces milieux génèrent une forte hétérogénéité des états chimiques et des communautés microbiennes. La vulnérabilité d'une espèce va dépendre de son immunocompétence, c'est-à-dire de son aptitude à faire face à un pathogène. La défaillance du système immunitaire constitue actuellement l'une des menaces sérieuses à l'extinction d'espèces dans le domaine marin.

A l'heure actuelle, la relation environnement/immunité est surtout issue d'études en laboratoire. Or, l'évaluation de l'impact des polluants notamment en matière de biodiversité nécessite une approche à l'échelle populationnelle, en milieu naturel. Cette approche nécessite une analyse fine de l'environnement d'animaux prélevés sur sites, en termes de nature, de quantité et de biodisponibilité des polluants, mais aussi en termes de bioaccumulation de ces polluants dans les tissus animaux.

Les zones estuariennes sont parmi les biotopes les plus riches et les plus complexes. Elles constituent l'un des secteurs les plus pollués puisqu'elles accumulent à la fois les dépôts issus de pollutions en haute mer et les rejets industriels et urbains amenés par les cours d'eau environnants. Les polluants métalliques et organiques dont les phtalates issus des matières plastiques y sont particulièrement élevés.

Ce projet vise premièrement à évaluer la contamination globale des sédiments estuariens par des éléments traces métalliques et par les phtalates. Ensuite, il cherche à étudier les impacts de ces contaminants chimiques sur l'immunité d'espèces de vers marins *Hediste diversicolor*.

Implication : Responsable de la partie développement de méthodes et analyses des phtalates dans les sédiments marins.

PROJET SOUTENU PAR IRePSE, EN 2012

Projet émergent : Les effets de la pollution organique et métallique sur certaines espèces de copépodes estuariens

Budget : 5 000 €, 1 an, financé par la fédération RePSE

Porteurs : Prof. Baghdad Ouddane (Prof., Université de Lille 1, Laboratoire GEOSYSTEMES UMR 8217 CNRS (devenu LASIR UMR CNRS 8516 en janvier 2015), et Prof. Sami Souissi (Prof., Université de Lille 1, Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences (LOG) UMR 8187 CNRS).

Contexte et Objectif

Le but de ce projet émergent était d'associer pour la première fois les compétences des deux équipes partenaires pour étudier la cinétique de bioaccumulation et les effets biologiques de quelques contaminants métalliques et organiques sur les principaux copépodes estuariens. Ce projet a permis également d'impliquer un jeune chercheur de l'Institut Océanographique d'Argentine (Dr. Andrés Hugo Arias) qui a bénéficié d'une bourse de mobilité de 6 mois.

Dans le cadre de ce projet, toutes les expériences ont été réalisées au LOG alors que toutes les analyses chimiques ont été effectuées à GEOSYSTEMES (devenu LASIR depuis janvier 2015). La problématique générale du projet était de mieux comprendre les différentes voies de contamination des copépodes estuariens vivants dans des milieux pollués. Dans ce projet nous avons sélectionné un panel de 3 HAP et un métal toxique, le Cadmium. Les résultats ont démontré que la bioaccumulation des contaminants sélectionnés chez les copépodes peut se faire via la phase dissoute dans l'eau. Ceci confirme des résultats antérieurs obtenus à Wimereux mais en utilisant des copépodes pêchés dans le milieu naturel. L'originalité de ce projet réside dans l'utilisation d'un grand nombre de copépodes produits au LOG dans des conditions contrôlées et standardisées.

Dans le milieu naturel, la bioaccumulation des HAP chez les copépodes peut provenir de leur nourriture. Afin de tester cette hypothèse, nous avons étudié l'effet des HAP sur la croissance et la bioaccumulation chez la micro-algue *Rhodomonas sp.* Par la suite, l'étude de comparaison de deux voies de bioaccumulation chez les copépodes a été réalisée. Nous avons montré que globalement la bioaccumulation via les micro-algues contaminées est supérieure à celle observée via la contamination présente en phase dissoute (dans l'eau). Toutefois, la cinétique de la bioaccumulation des HAPs chez les copépodes reste complexe et nécessite une validation pour chaque voie étudiée (Contamination dissoute ou nutrition).

Implication : Responsable de l'analyse des HAP dans l'eau et dans les biotes (algues, copépodes).

PROJET FINANCE PAR AEAP, EN 2012

Etude de la contamination en PCB de la rivière Somme », projet financé par Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP)

Budget : 15134 €, sur 1 an, financé par AEAP

Porteurs : Prof. Baghdad Ouddane, Dr. Sopheak Net (MCU), Dr. David Dumoulin (IR), Université de Lille 1, GEOSYSTEMES UMR 8217 CNRS (devenu LASIR en janvier 2015).

Contexte et Objectif

Parmi les 6 axes que comporte le plan national d'actions sur les PCB de 2008, l'un d'eux vise à améliorer les connaissances scientifiques sur le devenir des PCB dans les milieux aquatiques et à gérer cette pollution. En 2008, 28 sites du bassin Artois-Picardie ont été sélectionnés pour ce suivi. Au niveau local cette même année, des prélèvements ont également été réalisés en amont et en aval des 10 principales agglomérations situées sur la Somme et ses affluents afin d'identifier les sources de contamination.

Ces campagnes ont permis de faire ressortir trois sites de la Somme présentant des concentrations en PCB particulièrement élevées : Séraucourt-le-Grand, Ham et Offoy. Cependant, les données obtenues n'ont pas permis de mettre en évidence une accumulation des PCB vers l'aval des bassins versants (AEAP, 2009). La préfecture de la Somme a donc proposé en 2009 de réaliser une seconde campagne d'analyses de PCB dans les sédiments en focalisant les investigations sur la Somme en aval de Saint-Quentin.

La campagne PCB de 2009, mise en œuvre par AEAP, a permis d'affiner le diagnostic de la contamination en PCB des sédiments en amont de la rivière Somme (AEAP, 2010). Des concentrations élevées (pour la plupart supérieures à 200 µg/kg) ont été enregistrées sur l'ensemble du bassin versant, avec des niveaux de pollution élevés entre Castres et Fontaine-lès-Clercs suivis d'une diminution régulière des concentrations vers l'aval. Cependant, cette étude a également mis en évidence qu'il existait une forte variabilité des teneurs en PCB : (i) suivant la position dans le cours d'eau (au centre ou près des rives), et (ii) suivant la profondeur de la couche de sédiment, sans qu'il soit possible d'en dégager une tendance.

Dans le cadre d'une collaboration entre l'AEAP et l'Université de Lille 1, notre équipe a été chargée de réaliser en 2012 une nouvelle campagne d'analyses de PCB indicateurs sur les 12 mêmes stations étudiées lors du plan local PCB 2009. Nos résultats ont été comparés avec ceux des campagnes réalisées en 2008 et 2009 ainsi qu'avec les données historiques de l'Agence de l'Eau depuis 1997. Cette campagne PCB 2012 intègre un « profil en long » à deux profondeurs (en surface et à environ -30 cm par carottage), ainsi que deux transects (rive gauche/centre/rive droite) dans le but d'étudier la variabilité de la contamination en PCB.

Mon implication : Co-porteuse du projet. Co-gestion globale du projet, analyse des PCB dans les eaux et les sédiments. Mission d'échantillonnage sur terrain.

PROJET SOUTENU PAR IRePSE, EN 2013

Première étude sur l'évaluation de la contamination en composés organiques persistants (HAP et PCB) dans les sédiments et organismes des zones côtières du Sénégal

Budget : 5 000 €, durée 1 an, financé par la fédération IRePSE

Porteurs : Françoise Henry (MCF), Rachid Amara (Pr) (LOG - UMR 8187, Equipe FEBEPI) et Sopheak Net (MCF) (Géosystèmes - UMR 8217 ; devenu LASIR depuis janvier 2016).

Ce projet était proposé dans le cadre du développement des collaborations nationales et internationales entre notre équipe et le Laboratoire d'Océanologie et Géosciences de Wimereux et les collègues de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar au Sénégal. Il a contribué au partage des compétences scientifiques et techniques sur la question complexe de la pollution et de ses impacts sur les organismes aquatiques.

Contexte et Objectif

Les zones côtières de Dakar constituent une des zones les plus productives au monde due à la présence permanente de remontées d'eaux profondes riches en éléments nutritifs. Située en zone côtière, la région de Dakar représente 0,3% de la superficie du pays mais concentre plus de 80% des industries au plan national et plus de 25% de la population y réside. Les activités humaines et industrielles y sont très denses conduisant à des rejets de grands volumes d'eaux usées dont 70% proviennent des industries (raffinerie, huilerie, poissonnerie, brasserie) et 30% d'origine urbaine. De plus, 60% de ces eaux sont rejetées dans la mer sans traitement conduisant à la dégradation de la qualité des zones côtières de Dakar.

En effet, pour les côtes de Dakar, seules les données sur les métaux sont disponibles. Aucune étude sur les contaminants organiques dans l'eau, sédiments et les biotes n'a été réalisée pour diagnostiquer la qualité du milieu en relation avec les niveaux de contamination des organismes aquatiques dont un grand nombre est consommé par la population locale.

Afin de compléter les données manquantes, ce projet avait pour objectif de déterminer les niveaux de concentration des polluants organiques pour avoir une vision globale de la qualité des zones côtières de Dakar. Des composés organiques persistants comme les PCB et les HAP et leurs homologues méthylés (Me-HAP), reconnus comme des composés préoccupants pour les organismes par les diverses agences de protection de l'environnement, ont été étudiés. Il s'agissait d'effectuer les mesures des niveaux de contaminations des sédiments et des organismes par ces polluants sélectionnés. Les résultats ont permis par la suite d'évaluer la qualité des zones côtières de Dakar, l'accumulation de ces polluants organiques dans différentes espèces marines ainsi que la qualité des espèces marines comestibles.

Mon implication : Co-porteuse du projet. Gestion globale du projet, analyse des HAP, Me-HAP et PCB dans les sédiments et les organismes provenant de trois zones côtières du Sénégal.

PROJET SOUTENU PAR LA REGION NORD-PAS-DE CALAIS, EN 2012-2015

Projets Emergent : AnImO (Evaluation de l'Impact des variations de température et des pollutions d'origine Anthropique sur l'Immunité d'Organismes côtiers du Nord de la France.

Budget : 457 008 €, sur 3 ans, financé par la Région Nord-Pas de Calais

Coordinatrice : Aurélie Tasiemski (MCF, Université de Lille 1, GEPV- UMR 8198CNRS)

Contexte et Objectif

Le projet AnImO vise à étudier l'impact du réchauffement climatique et de la pollution anthropique (déchets plastiques et métaux lourds) en Région Nord-Pas de Calais sur l'immunité d'organismes marins. Il s'agissait d'étudier le degré d'adaptabilité de population d'espèces côtières aux stress environnementaux en associant des approches de physiologie (phénotypes immunitaires), de génétique (génétique des populations, étude du polymorphisme de gènes cibles de l'immunité), et de chimie des sédiments marins (biodisponibilité et spéciation des polluants). La défaillance du système immunitaire, favorisée par le changement global et l'accroissement de souches pathogènes exotiques plus ou moins résistantes à bon nombre d'antibiotiques, constitue l'une des menaces les plus sérieuses à l'extinction d'espèces dans le domaine marin.

Ce type de projet pourrait, à plus long terme, être transposé à de multiples espèces. Mais, dans un premier temps, il nécessite un modèle d'étude simple (petite taille et anatomie peu complexe) et dont on connaît l'immunité. Ce modèle doit être tolérant à la pollution et disponible toute l'année pour qu'on puisse travailler sur un nombre significatif d'individus. En ce sens, les Annélides marins se présentent comme des modèles de choix. Par ailleurs, leur faible capacité à se défendre de leurs prédateurs naturels et surtout leur grande valeur nutritive leur confèrent un rôle clé dans les réseaux trophiques.

L'objectif était de voir l'impact des pressions anthropiques sur la santé écologique de la macrofaune côtière. Cela permettra d'anticiper les évolutions de la vulnérabilité de la communauté des Annélides et leurs répercussions sur les réseaux trophiques et donc sur les ressources halieutiques régionales. L'objectif finalisé d'AnImO était d'envisager la réponse immunitaire comme un bioindicateur précoce de la progression de l'organisme, soumis aux pollutions, vers plus de vulnérabilité. L'étude approfondie de plusieurs espèces d'Annélides côtiers a permis par ailleurs de mieux caractériser la dynamique de la biodiversité en région d'un groupe biologique peu étudié.

Mon implication : Responsable analytique pour la détermination des phtalates dans les sédiments. Mission d'échantillonnage sur terrain.

PROJET SOUTENU PAR LA REGION NORD-PAS-DE CALAIS, EN 2013-2015

Projet Biodiversité : VERMER (Contamination et biodiVERSité en zone littorale : étude écoimmunologique de l'impact de la pollution sur un Maillon clé des réseaux trophiques, les annélides intERTidaux)

Budget : 102 035 €, sur 3 ans, financé par la Région Nord-Pas de Calais en partenariat avec la FRB (Fondation pour la Recherche sur la Biodiversité).

Coordinatrice : Aurélie Tasiemski (MCF, Université de Lille 1, Laboratoire GEPV, CNRS UMR 8198, Groupe EMA).

Contexte et Objectif

L'enjeu du projet VERMER était d'étudier l'impact de la pollution d'origine anthropique, tel que l'impact des déchets plastiques et des métaux lourds, sur la biodiversité des organismes côtiers. Cette pollution est croissante en Nord Pas de Calais. L'approche était effectuée par le biais d'une méthode originale reposant sur l'étude des marqueurs immunitaires. Cet outil couplé à la chimie des sédiments marins (biodisponibilité et spéciation des polluants) a permis d'estimer les effets des polluants à tous les niveaux (gènes, cellules et individus). Différentes études ont déjà montré que la pollution d'origine anthropique altérait l'immunité des animaux marins. La défaillance du système immunitaire, favorisée par le changement global et l'accroissement de souches pathogènes exotiques plus ou moins résistantes à bon nombre d'antibiotiques, constitue l'une des menaces les plus sérieuses à l'extinction d'espèces dans le domaine marin.

Des annélides intertidaux constituaient des modèles simples (petite taille et anatomie peu complexe) dont l'immunité est connue. Les annélides ont un rôle clé dans les réseaux trophiques en servant de proies à de nombreux poissons à marée haute et aux oiseaux limicoles à marée basse. Les premiers tests avaient déjà été effectués dans le cadre de notre projet émergent soutenu par IRePSE en 2012.

Le projet VERMER poursuit ces études préliminaires. Il s'agissait de réaliser un suivi régulier des populations d'annélides, d'évaluer leur état sanitaire et d'étudier leur degré d'adaptabilité aux stress environnementaux en associant des approches de physiologie (phénotypes immunitaires), de génétique, et de chimie des sédiments marins. Dans un but comparatif, deux sites ont été choisis pour cette étude : un site non pollué classé Natura 2000 la baie d'Authie et un site pollué, le port de Boulogne. L'objectif ultime sera finalement la protection des sites à fortes densités et diversité d'annélides dans le but de maintenir les zones de nourriceries des poissons et une ressource trophique importante pour l'avifaune côtière.

Mon implication : Responsable la partie analyse des phtalates. Mission d'échantillonnage sur terrain.

PROJET SOUTENU PAR LA REGION NORD-PAS-DE CALAIS, EN 2013-2015

Projet Biodiversité : BIOFOZI (BIOdiversité et FONctionnalité du Zooplancton : test du potentiel Indicateur de la qualité de l'Eau)

Budget : 674 740 €, sur 3 ans, financé par la Région Nord-Pas de Calais en partenariat avec la FRB (Fondation pour la Recherche sur la Biodiversité).

Coordinatrice : Pr Michèle Tackx (Université Paul Sabatier, (Toulouse III), Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab), UMR 5245 CNRS-UPS-INPT).

Le projet BIOFOZI était un projet pluridisciplinaire qui implique des collaborations entre le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR-UMR 8516 CNRS) et Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences (LOG-UMR 8187 CNRS) de l'Université de Lille 1, avec l'Agence de l'Eau Artois Picardie (AEAP), l'UMR ECOLAB de l'Université de Toulouse et l'Université d'Anvers. Le projet avait trois objectifs principaux :

- Inventorier l'abondance et la diversité du zooplancton des cours d'eau du bassin de l'Escaut
- Analyser d'une façon fonctionnelle, effectuer un lien entre qualité d'eau en termes de pollution, phytoplancton suivi par la DCE et d'autres paramètres environnementaux
- Tester la performance d'une évaluation de l'état d'un système aquatique sans et avec inclusion du compartiment zooplanctonique et en considérant des aspects fonctionnels au niveau de l'interaction phytoplancton-zooplancton

Considérant le manque de données sur les communautés zooplanctoniques dans les rivières concernées par le projet, ainsi que la problématique de contamination de la région, le projet BIOFOZI tentait à répondre aux questions suivantes: (i) Quelle est l'abondance et la diversité des communautés zooplanctoniques ? (ii) Quelle est la part de l'abondance et de la diversité du phytoplancton qui sont expliquées par l'abondance et la diversité de la communauté zooplanctonique ? (iii) Comment se comparent les caractéristiques (abondance, diversité) des populations zooplanctoniques dans les cours d'eau en amont du bassin versant de l'Escaut avec celles observées en aval ? (iv) Y a-t-il, dans des eaux courantes de plaine des informations concrètes, utiles à l'évaluation et à la compréhension de la qualité de l'eau et de l'état du système, que l'on puisse obtenir par l'étude de l'abondance, de la diversité et des aspects de condition du zooplancton (conditions morphométrique et nutritionnelle) ? (v) Quelle est la plus-value de la prise en compte du zooplancton par rapport au système classique d'évaluation de la qualité de l'eau avec notamment les indicateurs de la DCE ?

Mon implication : Responsable de la partie analytique des contaminants dans différentes matrices des milieux aquatiques (eau en phase dissoute et particulaire, et les sédiments). Etude de la distribution des niveaux de la contamination des HAP, Me-HAP, PCB, phtalates, pesticides et des résidus de médicaments dans l'eau, et les sédiments. Mission d'échantillonnage sur terrain.

**Programme soutenu par Partenariats Hubert Curien (PHC) CEDRE, Franco-Libanais,
en 2015-2016**

**Pollution de l'eau, des sols et sédiments par les pesticides et l'arsenic dans la région
d'Akkar : Etudes de risques sanitaires**

Budget: 20 560 €, sur 2 ans, financé par la Partenariats Hubert Curien (PHC) CEDRE, Franco-Libanais.

Coordinateurs : Pr. Ouddane Baghdad (LASIR-UMR 8516 CNRS, Université de Lille 1, France) et Pr. Baroudi Moomen (Laboratoire des Sciences de l'Eau et l'Environnement (LSEE), Lebanese University, Public Health Faculty Tripoli, Lebanon)

C'est un programme en partenariat entre (i) le LASIR-UMR 8516, Université de Lille 1, (ii) le Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement (LSEE), Université Libanaise, Faculté de Santé Publique et (iii) le Département de Médecine familiale (DMF) Hôpital Hôtel Dieu de France, Beyrouth, Liban. L'objectif était de construire une étude approfondie pour évaluer qualitativement et quantitativement des pesticides pouvant se trouver dans les eaux souterraines destinées à la consommation humaine dans la plaine d'Akkar et de réaliser une étude épidémiologique d'impact sur la santé humaine.

Les premières études réalisées au sein de nos laboratoires ont montré la présence de certains pesticides avec des concentrations élevées ainsi qu'une corrélation positive entre la présence des pesticides et certaines maladies observées à Akkar. Les travaux sont orientés sur l'étude des effets des contaminants sur les populations et sur la compréhension du transfert et de l'accumulation des contaminants dans les sols, dans les eaux de surface et souterraines.

Nos études préliminaires effectuées sur une zone limitée à la plaine d'Akkar, ont montré une pollution importante par certains pesticides, par les nitrates et par les nitrites due aux activités agricoles intensives dans la région. Notre objectif consiste à réaliser une couverture spatiale de toute la région d'Akkar, la deuxième zone agricole du Liban, en termes de pollution par les pesticides, les nitrates et les nitrites ainsi que par certains polluants qui en résultent tel que l'arsenic. En parallèle, nous réaliserons une étude épidémiologique approfondie sur l'impact de cette pollution sur la santé de la population concernée. Il est à noter que les eaux souterraines constituent presque la seule ressource en eau pour la population de cette région.

Ce projet constitue un soutien important des travaux de thèse de Chaza Chbib. Il permet également de renforcer les liens de coopérations entre nos trois laboratoires.

Mon implication : Participation et gestion de la recherche sur les pesticides dans les eaux souterraines, 2 missions terrain au Liban, suivi des résultats.

PROJET SOUTENU PAR LA REGION PACA, EN 2013-2015

Projet PARTICULE (Impact des particules atmosphériques d'origine anthropique dans l'environnement littoral marin en zone PACA)

Budget : 110 657 €, sur 3 ans, financé par la Région Provence-Alpes-Côte-d'Azur

Porteurs: Richard Sempéré (Directeur de l'Institut Méditerranéen d'Océanologie ou le MIO) et Elvira Pulido-Villena (CR CNRS, MIO).

Contexte et Objectif

Ce projet visait à (i) quantifier dans la zone littorale marine de la ville de Marseille les apports de particules atmosphériques issues des déchets plastiques et des feux de biomasse, (ii) à étudier le dépôt, la dispersion et l'impact de ces particules sur l'écosystème marin en zone littorale PACA, et (iii) à délivrer des informations aux collectivités locales sur l'impact des particules issues des déchets plastiques et des feux de biomasse sur la qualité de l'air et de l'eau.

Pour répondre à ces objectifs, l'équipe associée à ce projet a investi dans des dispositifs de prélèvement, de traitement et d'analyse des aérosols et de l'eau de mer. En effet, cette étude nécessite des prélèvements et des analyses réguliers des aérosols en zone littorale et urbaine ainsi que de l'eau de mer en zone côtière et hauturière. Dans cette étude, nous avons ciblé les molécules suivantes : (1) les phtalates (apportés par les plastiques), (2) le lévoglucosan, les isotopes du polonium et le plomb (traceurs des feux de biomasse) et (3) l'azote, le phosphore et des métaux traces (qui peuvent stimuler la dégradation bactérienne de ces composés d'origine anthropique). Les lipides seront également étudiés comme traceurs d'activité anthropique urbaine et industrielle.

Ce projet a été entrepris principalement par des chercheurs de deux équipes (équipe 2 et 4) du MIO, D'IFREMER (LRER/PAC), et du CEREGE. Il a fait également l'objet d'une demande de bourse de thèse REGION PACA sur le suivi et la dégradation des fragments de plastiques et de leurs dérivés, les phtalates.

Mon implication : Participation à des campagnes d'échantillonnage de particules atmosphériques et d'eau en mer en Méditerranée. Participation à la mise au point de méthode analytique et l'analyse des phtalates dans les aérosols, dans l'eau en phase dissoute et particulaire. Apport des conseils/expertises sur les analyses de phtalates.

PROJET SOUTENU PAR L'EUROPE, EN 2016-2018

Projet Européen : PLASTOX (Direct and indirect ecotoxicological impacts of microplastics on marine organisms)

Budget: 200 k€, sur 3 ans, financé par le programme JPI OCEAN

Coordinateur: Dr. Andy Booth (SINTEF Materials and Chemistry, Environmental Technology Department, Trondheim)

Contexte et Objectif

Le projet PLASTOX vise à étudier l'ingestion, le transfert trophique et l'impact écotoxicologique des microplastiques, des polluants organiques persistants (POP), des métaux, et des additifs dans les plastiques sur les espèces marines européennes clés et sur les écosystèmes. La dynamique temporelle de microplastiques colonisés par les communautés microbiennes et l'influence des biofilms microbiens sur les taux d'ingestion et la toxicité sont également étudiées. PLASTOX combine l'observation sur le terrain, les tests en laboratoire, et des expériences et mésocosmes effectués sur le terrain. L'adsorption et désorption des polluants sur les microplastiques seront étudiées. Les applications s'effectueront sur le terrain dans différentes stations de milieux marins européens (La Méditerranée, l'Adriatique, la mer du Nord, la mer Baltique et l'Atlantique) et au niveau des effluents des stations d'épuration. Les microplastiques extraits de sédiments datés offriront les premières estimations des niveaux de concentrations des polluants recueillis sur les microplastiques sur une longue période de 10 à 30 ans.

PLASTOX étudiera l'absorption par ingestion et par d'autres voies d'expositions contrôlées. L'accumulation des microplastiques dans les tissus d'organismes marins, causés par le transport à travers les frontières de l'intestin-cellules, sera étudiée. Les effets écotoxicologiques aigus et sublétaux de microplastiques seront également évalués sur les organismes marins, de phytoplancton/zooplancton à fruits de mer, aux poissons et aux oiseaux de mer. Ce réseau représente une échelle complète des ressources marines vivantes dans les eaux marines européennes. Enfin, PLASTOX se terminera par une série d'expériences réunissant les connaissances générées sur les microplastiques et POP/métaux pour étudier le devenir et les effets de ces contaminants dans les études du réseau alimentaire marin sélectionné.

Mon implication : Participation à des campagnes d'échantillonnage d'eau de mer en Méditerranée. Participation et apport des conseils/expertises à l'analyse des phtalates et bisphénols dans l'eau en phase dissoute et particulaire. Ces travaux s'effectueront en collaboration avec les équipes de travail de l'Institut Méditerranéen d'Océanologie.

Chapitre I

*Généralités sur la contamination des milieux
urbains et récepteurs anthropisés*

Chapitre I

Généralités sur la contamination des milieux urbains et récepteurs anthropisés

Micropolluants dans l'environnement, d'où viennent-ils ? Leur présence, quelles conséquences ? Quelles solutions ?

Au cours des derniers siècles, l'accroissement exponentiel de la population associé à l'urbanisation et à l'industrialisation ont impacté sévèrement l'environnement. En effet, la croissance de la population engendre une hausse des activités industrielles, urbaines et agricoles. Ces activités s'accompagnent généralement d'une hausse importante des rejets de divers effluents tels que les effluents urbains, industriels, agricoles et les effluents d'élevage. Ces effluents sont généralement chargés de divers polluants qui constituent un risque sanitaire et environnemental majeur. La pollution de l'environnement et en particulier de l'eau est un réel problème qui ne cesse de prendre de l'importance partout dans le monde. En effet, les diverses activités anthropiques génèrent des quantités non négligeables de molécules chimiques indésirables dans tous les compartiments de l'environnement, dans l'air, le sol, l'eau et même dans le biote. Certains milieux naturels et en particulier les zones fortement anthropisées deviennent alors très vulnérables à la réception des effluents chargés de ces différents polluants chimiques. Parmi ces substances, certaines sont appelées communément micropolluants par le fait qu'elles se présentent en faible concentration (généralement de l'ordre de nanogramme (ng) à microgramme (μg) par litre ou par kilogramme) et qu'elles sont néfastes pour le fonctionnement des écosystèmes et pour la santé humaine. Certains micropolluants sont liposolubles et peuvent être accumulés facilement dans le biote à partir du premier maillon de la chaîne trophique, jusqu'aux mammifères et peuvent ensuite affecter directement ou indirectement la santé humaine et l'ensemble des écosystèmes.

I-1. Micropolluants organiques dans l'environnement

A ce jour, plusieurs milliers de micropolluants organiques sont référencés et détectés dans l'environnement. Cependant, les moyens financiers et techniques actuels ne permettent pas d'étudier de manière régulière et approfondie les niveaux des concentrations, le comportement, la dispersion, et le devenir de tous les micropolluants organiques présents dans l'environnement. De plus, de nouvelles molécules actives, mises en vente sur le marché, viennent s'ajouter au fur et à mesure à la liste. Alors, à quelles molécules doit-on s'intéresser, et dans quelles matrices de l'environnement devons-nous les étudier en priorité?

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB) et les pesticides figurent parmi les polluants organiques les plus couramment détectés dans le milieu aquatique. Ces polluants sont étudiés depuis plusieurs décennies en raison de leurs impacts sanitaires et environnementaux. Cependant les données, sur le comportement, la dispersion, le devenir et les impacts de ces molécules, sont loin d'être complètes. D'autres familles de micropolluants viennent s'ajouter à ces listes parmi lesquelles figurent les phtalates issus de matières plastiques, les bisphénols, les produits pharmaceutiques et d'hygiène corporels (PPCP). Ces dernières demeurent encore peu étudiées dans les milieux naturels et sont communément classifiées de polluants émergents. Ces molécules sont détectées non seulement dans l'environnement mais aussi dans le biote donc, dans le corps humain ; environ 2000 produits chimiques y sont détectés (dans l'urine, le sang, le liquide amniotique, le lait maternel, etc.). Certains d'entre eux sont extrêmement toxiques, mutagènes, cancérigènes et parfois ils peuvent même perturber le système endocrinien, appelé communément les perturbateurs endocriniens. A titre d'exemple, certains phtalates, bisphénols et certains résidus pharmaceutiques sont des perturbateurs endocriniens qui parasitent le fonctionnement sophistiqué des hormones.

Dans l'environnement, tous les compartiments se lient. La figure I-1 présente l'émission et le cycle biogéochimique des polluants dans l'environnement. L'air, les cours d'eau, les rivières, et les fleuves sont les vecteurs de transport efficaces et les mers et les océans sont les réceptacles ultimes des rejets. Ainsi les polluants organiques peuvent être dispersés partout dans l'environnement et ils peuvent menacer à la fois les ressources en eau potable, perturber le fonctionnement des écosystèmes aquatiques et la santé humaine *via* une exposition directe ou *via* la ressource en eau ou encore *via* la chaîne alimentaire. Il a par ailleurs été démontré que les eaux continentales, eaux marines, eaux souterraines et les eaux de boisson contiennent

une multitude de contaminants organiques parmi lesquels on trouve des HAP, des phtalates, des bisphénols, des pesticides, des hormones issues des traitements contraceptifs, des anticancéreux, des opioïdes, des anti-inflammatoires, et des antibiotiques (Tlili et al., 2016b ; Ben Sghaier et al., 2016b ; Merhaby et al., 2015, 2016b ; Net et al., 2014a, b ; 2015a, b, d).

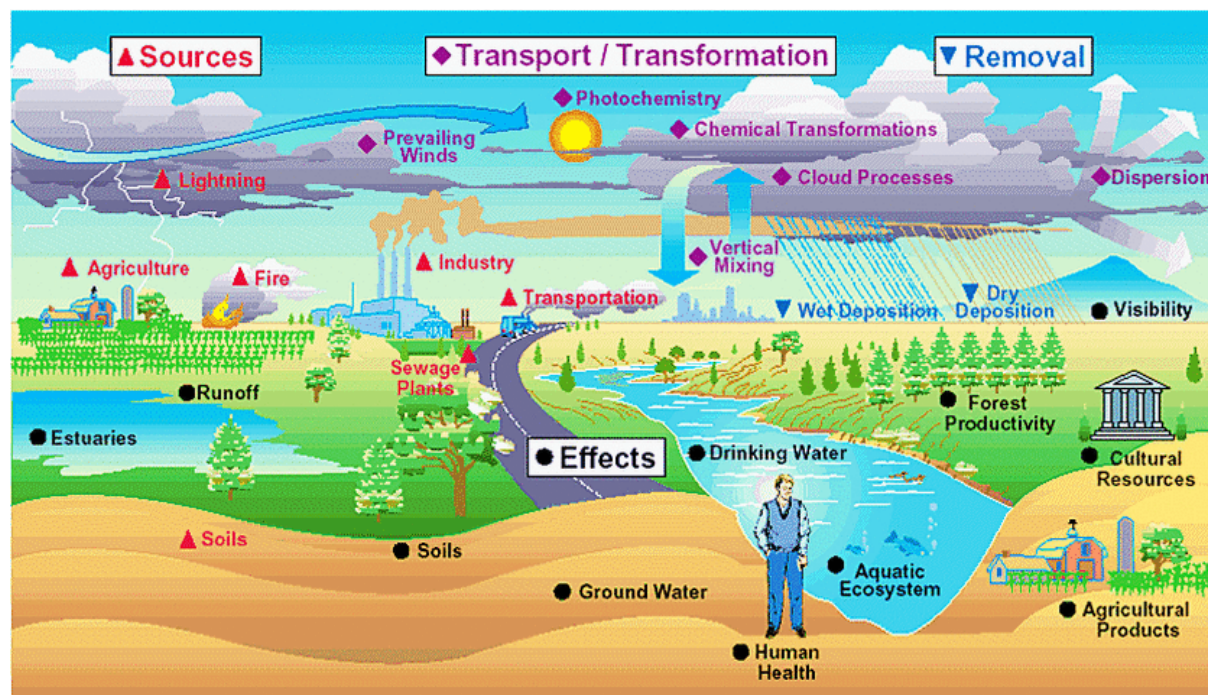


Figure I-1: Emission et cycle biogéochimique des polluants : dans l’eau, le sol, et l’atmosphère. Source de schéma: <http://worldpollution.weebly.com/air-pollution.html>

A part les molécules citées précédemment, il y a de nombreux autres micropolluants organiques qui incluent les alkylphénols polyéthoxylés, les polybromodiphényléthers (PBDE) et les parabènes. Les alkylphénols polyéthoxylés ont une longueur de chaîne de 1 à 50 unités éthoxylées et sont des tensio-actifs non ioniques utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Certains alkylphénols polyéthoxylés peuvent être dégradés pour former les nonylphénol et l’octylphénol (Ying et al., 2002). Les PBDE comprennent 209 homologues et sont synthétisés et utilisés depuis 1960 pour ignifuger les matières plastiques et les textiles. Ils se présentent dans les matériels de la vie courante ; on les trouve dans les textiles, les composants électriques et électroniques, les matériaux de construction, les véhicules, les avions, les conditionnements, les huiles de forage liquides et les produits à base de caoutchouc. En termes d’émission environnemental, les PBDE peuvent être émis dans l’eau, l’air, le sol et dans les sédiments. Une autre famille de contaminants organiques sont les parahydroxybenzoates. Ce sont des esters de l’acide parahydroxybenzoïque, appelés

communément parabènes. Avec ses propriétés antibactériennes et antifongiques, les parabènes sont utilisés comme conservateurs dans les cosmétiques (80% des produits), les médicaments (plusieurs centaines de médicaments en France), les aliments et dans des produits de nettoyage (INRIS, 2015). Ils sont présents dans de nombreux produits de la vie de tous les jours comme par exemple dans les shampoings, les gels douche, le maquillage, les dentifrices et sont utilisés aussi comme additifs alimentaires. On indique leur présence sur les étiquetages soit sous les noms de parabènes, soit sous forme de code (i.e., E218 pour méthyl-parabène, E214 pour éthyl-parabène et E215, et E219 pour leurs sels, E216 pour propylparabène et E217 pour son sel de sodium, E209 pour butylparabène et heptylparabène). Ils peuvent être utilisés individuellement ou en mélange de plusieurs parabènes.

I-2. Contaminants organiques d'intérêt dans mes recherches

Les micropolluants sont très nombreux, lesquels doit-on étudier en priorité ? Rien qu'avec quelques grandes familles de micropolluants organiques tels que les hydrocarbures (HAP, leurs homologues méthylés ou Me-HAP, hydrocarbures linéaires, les BTX), les PCB, les pesticides, PBDE, les parabènes et les produits pharmaceutiques, le nombre augmente déjà à quelques milliers de substances actives. Chacune des molécules mériterait d'être étudiée sérieusement et suivie régulièrement afin d'appréhender les impacts et de chercher des solutions appropriées pour l'ensemble des écosystèmes. Cependant faute de moyens financiers et techniques importants, le choix doit être fait en accord, avec la priorité locale régionale ou nationale, avec la priorité de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) ou en accord avec la priorité des financeurs publiques ou privés. Mes travaux sont orientés vers des études sur l'origine, la dispersion et le devenir des polluants organiques prioritaires de la DCE (DCE, Directive 2000/60/CE) et émergents. Ainsi, depuis mon intégration à l'Université de Lille 1 et jusqu'à présent, mes recherches se sont focalisées sur les HAP, Me-HAP, PCB, pesticides, phtalates, bisphénols et produits pharmaceutiques, pour un total de plus de 130 micropolluants organiques. Chaque molécule est présentée ci-dessous avec leur nom, leur abréviation, leur masse moléculaire, leur rendement et leur limite de détection ou de quantification.

I-2-1. Les hydrocarbures: HAP, Me-HAP, Alcanes

Parmi les hydrocarbures, 26 HAPs, 18 Me-HAP et 29 n-alcanes font l'objet de mes intérêts d'étude. Des informations détaillées sur leurs caractéristiques analytiques sont présentées dans le tableau I-1 ci-dessous.

Tableau I-1: Informations détaillées sur les 26 HAPs, 18 Me-HAP et 29 *n*-alcanes. Les caractéristiques analytiques sont données en fonction des conditions de la méthode développée Net et al. (2014a).

PAHs	Number of aromatic rings	Retention time (min)	Qualifier ions	Quantifying ions (m/z)	Deuterated internal standards	LOQ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{dw}$)	
Naphtalene	2	11.93	128	128	N- d_8	0.3	
Acenaphthylene	3	16.23	152	152	A- d_{10}	0.3	
Acenaphthene		16.82	153	152, 153, 154		0.5	
Fluorene		18.77	165	165, 166		0.5	
Dibenzothiophene		22.43	184	184	Phe- d_{10}	0.5	
Phenanthrene		23.08	178	178		0.3	
Anthracene	23.30	0.5					
4H-cyclopenta-[<i>d,e,f</i>]-phenanthrene	4	26.02	190	189 190	Pyr- d_{10}	0.3	
Pyrene		29.32	202	202		0.5	
Fluoranthene		30.63				1	
Benzo[<i>c</i>]phenanthrene		37.11	228	226, 227, 228		0.5	
Benzo[<i>g,h,i</i>]fluoranthene		37.14				226	1
Cyclopenta[<i>c,d</i>]pyrene		38.44	226	226		1	
Benzo[<i>a</i>]anthracene		38.53	228	226		0.5	
Chrysene		38.71	228	228		1	
Triphenylene		38.77	228	229		0.5	
Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene		5	41.68	278		278	Per- d_{12}
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	46.01		252	252 253	5		
Benzo[<i>j</i>]fluoranthene	46.06				5		
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	46.21				5		
Benzo[<i>a</i>]fluoranthene	46.78				5		
Benzo[<i>e</i>]pyrene	48.16				0.5		
Benzo[<i>a</i>]pyrene	48.61				5		
Perylene	49.34				5		
Indeno[<i>1,2,3-c,d</i>]-pyrene	40.86				276	276	
Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	44.72	5					
Me-PAHs							
1-Methylnaphthalene	2	13.58	141	115	N- d_8	1	
2-Methylnaphthalene		13.85		141 142		1	
1,2-Dimethylnaphthalene		15.36		156		141 155 156	1
1,6-Dimethylnaphthalene		15.68					1
2,6-Dimethylnaphthalene		16.27					0.5
1-Methylphenanthrene	3	25.53	192	191 192	Phe- d_{10}	0.5	
2-Methylphenanthrene		25.67				0.5	
3-Methylphenanthrene		25.89				1	
9-Methylphenanthrene		26.08				0.5	
2-Methylantracene		26.22				0.5	
1,7-Dimethylphenanthrene		28.87				206	191, 206
Retene	32.70	219	215, 316, 219, 234	0.5			
1-Methylfluoranthene	4	32.78	215	215 216	Pyr- d_{10}	1	
3-Methylfluoranthene		34.02		1			
1-Methylpyrene		34.22		1			
3-Methylchrysene		41.45		242		241	1
6-Methylchrysene		41.94				242	1

<i>n</i> -alkanes	Formula	Retention time (min)	LOQ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ dw}$)
C ₁₂	C ₁₂ H ₂₆	11.73	500
C ₁₃	C ₁₃ H ₂₈	13.54	
C ₁₄	C ₁₄ H ₃₀	15.45	200
C ₁₅	C ₁₅ H ₃₂	17.38	
C ₁₆	C ₁₆ H ₃₄	19.28	
C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	21.12	100
C ₁₈	C ₁₈ H ₃₈	22.89	
C ₁₉	C ₁₉ H ₄₀	24.59	
C ₂₀	C ₂₀ H ₄₂	26.22	
C ₂₁	C ₂₁ H ₄₄	27.78	
C ₂₂	C ₂₂ H ₄₆	29.26	
C ₂₃	C ₂₃ H ₄₈	30.69	
C ₂₄	C ₂₄ H ₅₀	32.07	
C ₂₅	C ₂₅ H ₅₂	33.39	
C ₂₆	C ₂₆ H ₅₄	34.66	
C ₂₇	C ₂₇ H ₅₆	35.89	
C ₂₈	C ₂₈ H ₅₈	37.07	
C ₂₉	C ₂₉ H ₆₀	38.21	
C ₃₀	C ₃₀ H ₆₂	39.38	
C ₃₁	C ₃₁ H ₆₄	40.62	
C ₃₂	C ₃₂ H ₆₆	41.99	
C ₃₃	C ₃₃ H ₆₈	43.53	
C ₃₄	C ₃₄ H ₇₀	45.28	
C ₃₅	C ₃₅ H ₇₂	45.31	
C ₃₆	C ₃₆ H ₇₄	49.70	
C ₃₇	C ₃₇ H ₇₆	52.52	
C ₃₈	C ₃₈ H ₇₈	55.88	
C ₃₉	C ₃₉ H ₈₀	59.86	
C ₄₀	C ₄₀ H ₈₂	64.66	

Parmi ces molécules, 16 HAP figurent dans la liste prioritaire de l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US-EPA) et 6 d'entre eux font partie de la liste prioritaire de l'Union Européenne. Leurs structures sont présentées dans la figure I-2. Pour les 18 Me-HAP, les structures sont présentées dans la figure I-3.

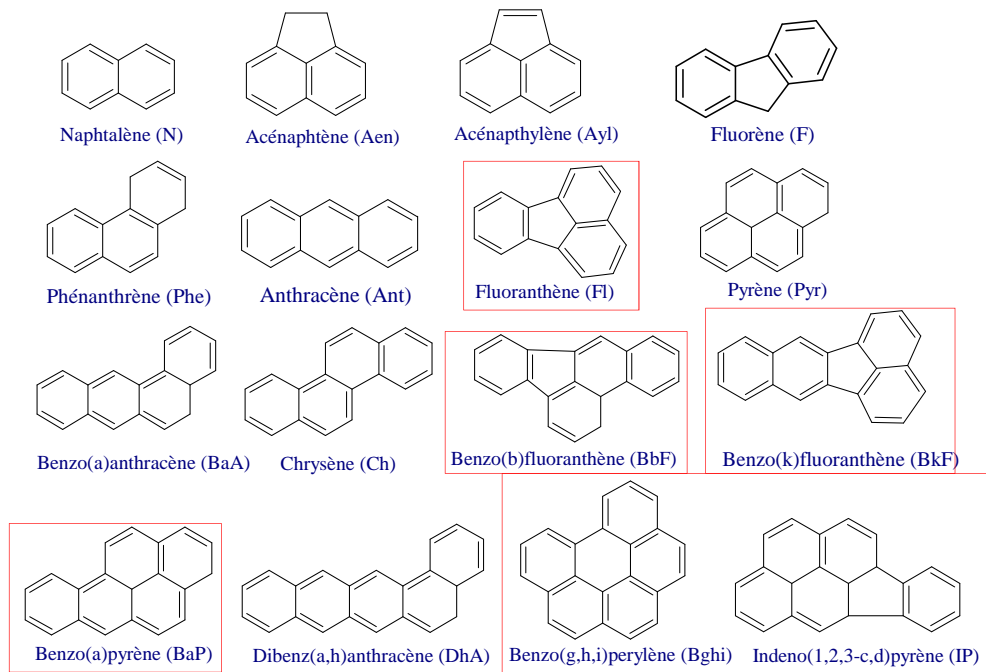


Figure I-2: Structures chimiques des 16 HAP prioritaires selon l'US-EPA. Les 6 HAP de la liste prioritaire de l'Union Européenne sont encadrés en rouge.

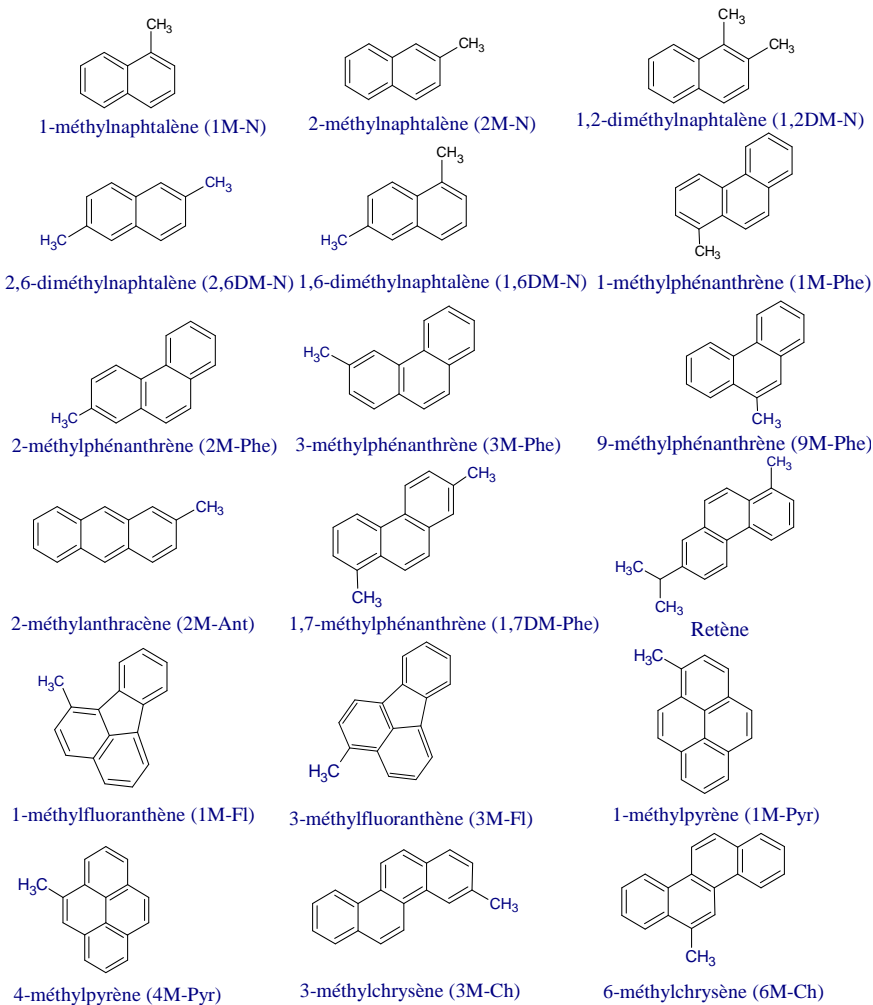


Figure I-3: Structures chimiques des 18 Me-HAP étudiés.

I-2-2. Les PCB

Ce sont des composés organochlorés de synthèse, obtenus industriellement par chloration du biphenyle. Il y a 209 molécules ou congénères de PCB qui se différencient par le nombre et la position des atomes de chlore sur la structure du biphenyle. La structure générale des PCB est présentée sur la figure I-4. Ces congénères sont communément désignés par CB suivi d'un numéro correspondant à leur structure. Dans mes travaux, 28 PCB sont étudiés : 8, 18, 28, 44, 52, 66, 77, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 128, 138, 153, 156, 157, 167, 169, 170, 180, 187, 189, 195, 206 et 209.

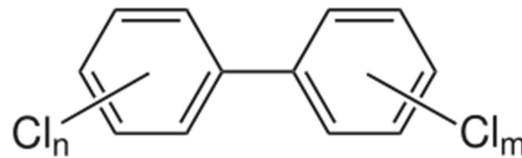


Figure I-4: Structure chimique générale des PCB.

Les rendements des méthodes pour les analyses des PCB dans les sédiments et dans l'eau étaient respectivement 72.3 -112% et >68 %. Les LOQs sont déterminés à 0.5 µg/kg ps pour les sédiments et à 5 ng/L pour l'eau en phase dissoute.

I-2-3. Les pesticides

60 molécules de pesticides ont été sélectionnées pour l'étude. La structure de 34 d'entre-elles est présentée dans la figure I-5. Elles ont d'abord été étudiées dans le cadre de la thèse de Racha El-Osmani. Le tableau I-2 et le tableau I-3 présentent les informations détaillées sur les 34 pesticides mentionnés ci-dessus ainsi que sur les 34 pesticides étudiés dans le cadre de la thèse de Chaza Chbib. Les caractéristiques analytiques sont données en fonction des conditions de la méthode développée par El-Osmani et al. (2014b) et Chaza Chbib et al. (2016a). 26 autres molécules de pesticides ont récemment été ajoutées dans la liste pour leur intérêt d'étude dans le cadre de la thèse de Chaza Chbib. En effet lors de la thèse de Chaza, 34 pesticides (9 OPP, 6 ONP et 19 OCP) ont été étudiés. (i) Neuf OPP: O,O,O-Triethylphosphate, Thionazin, Phorate, Sulfotep, Dimethoate, Disulfon, Methylparathion, Parathion et Famphur. (ii) Six ONP: Molinate, Atrazine, Acetochlor, Alachlor, Metolachlor and Butachlor. (iii) Dix-neuf OCP: α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, Aldrin, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, Dieldrin, Endosulfan, Endrin, Endrin aldehyde, Endosulfan sulfate, Endrin ketone, Metoxychlor, Heptachlor and Heptachlor Epoxide.

Tableau I-2: Informations détaillées sur les 34 pesticides étudiés dans le cadre de la thèse de Racha El-Osmani. Les caractéristiques analytiques sont données en fonction des conditions de la méthode développée par El-Osmani et al. (2014b)

Compound	Chemical formula	MW (g/mol)	Fonction	Productions (m/z)	Log Kow	Log Koc	LOD (µg/L)	
OC Pesticides								
α-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83	Insecticide	183-185, 217	3.8	3.57	0.005	
β-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83		181-185, 217	3.78	3.57	0.01	
γ-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83		181-185, 217	3.72	3.0 - 3.57	0.01	
δ-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83		181-185, 217	4.14	3.8	0.01	
Aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364.9		65, 67	5.68 - 7.4	5.38 - 7.67	0.005	
2,4' DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320.04		235-237	5.87	5.19	0.0005	
4,4' DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318.02		213, 243-248	6.51	4.70	0.001	
4,4' DDT	C ₁₅ H ₉ Cl ₅	354.48		237-239	6.91	5.18	0.001	
2,4' DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354.48		237-239	6.79	5.35	0.0005	
4,4' DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320.04		235-237	6.02	5.18	0.001	
Heptachlor Epoxide	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	389.32		81, 263	5.40	3.34- 4.37	0.005	
Dieldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91		77- 78	4.32 -6.2	6.7	0.005	
Endosulfan I	C ₉ H ₉ Cl ₆ O ₃ S	406.93		Insecticide,	274-276	3.83	4.03	0.05
Endosulfan II	C ₉ H ₉ Cl ₆ O ₃ S	406.93		Acaricide	204-205, 242	3.62	4.13	0.02
Endrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91	Insecticide,	281-282	5.34-5.6	4.53	0.0005	
Endrin aldehyde	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91		335, 337	3.1- 5.6	3.63	0.02	
Endosulfan sulfate	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	422.92		376, 377	3.63	3.51	0.05	
Endrin ketone	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91		246-247	4.99	-	0.02	
Metoxychlor	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂	365.65		191-193, 225	4.68-5.08	4.9	0.05	
Heptachlor	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	373.32		274-276, 100	5.44	4.34	0.001	
OP pesticides								
Thionazin	C ₈ H ₁₃ N ₂ O ₃ PS	248.24	Insecticide, Fungicide, Nematocide	106-107,143	-	-	0.002	
Phorate	C ₇ H ₁₇ O ₂ PS ₃	260.36	Insecticide, Acaricide	249, 251-253	3.86	3.22	0.01	
Dimethoate	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229.26		86, 87	0.78	1.18	0.01	
Disulfoton	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₃	274.4	Acaricide	88, 89	4.02	3.19	0.01	
O,O,O-Triethylphosphorothioate	C ₆ H ₁₅ O ₃ PS	198.22	Insecticide	121, 198	-	-	0.01	
Sulfotep	C ₈ H ₂₀ O ₅ P ₂ S ₂	322.32		146, 210	3.99	3.54	0.002	
Methylparathion	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	263.21		263-265, 125	2.90	3.17	0.01	
Parathion	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	291.26		109, 97, 235	3.83	2.50-4.2	0.01	
Famphur	C ₁₀ H ₁₆ NO ₅ PS ₂	325.34		218-219	2.28	2.62	0.002	
ON Pesticides								
Atrazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.68	Herbicide	122, 132	2.6-2.71	1.96- 3.38	0.02	
Acetochlor	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.767		223-224	4.14	1.99-2.53	0.05	
Alachlor	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.767		188	2.63	2.07	0.02	
Metolachlor	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283.79		162, 238	2.89-3.13	2.30	0.01	
Butachlor	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	311.85		160, 176, 238	4.42	2.97-3.15	0.01	
Molinate	C ₉ H ₁₇ NOS	187.3		98, 126	2.86- 3.21	2.79	0.02	

Tableau I-3: Informations détaillées sur les 34 pesticides étudiés dans le cadre de la thèse de Chaza Chbib. Les caractéristiques analytiques sont données en fonction des conditions de la méthode développée par Chbib et al. (2016a)

Compounds	Chemical class	Function	Log K _{ow}	LOD (µg/L)	Qualifier Ions	
EPTC	Thiocarbamate	Herbicide	3.2	0.05	126;134	
Butylate			4.1		145;188	
Vernolate			3.8		127;147;160	
Tebuthiuron	Urea		1.8		155;170	
Etridiazole	Thiazole	Fungicide	2.6		183;211	
Molinate	Thiocarbamate	Herbicide	3.2		126	
Propachlor	Chloroacetamide		2.4		120;176	
Cycloate	Thiocarbamate		4.1		83;154; 215	
Fluridone	Pyridinone		1.9		328	
Fenarimol		Fungicide	3.7		139; 219; 251	
Terbacil	Uracil		1.9		161	
Chlorpropham	Carbamate	Herbicide	3.4		127;171;213	
Trifluralin	Dinitroaniline		5.3		264;306	
Atraton	Triazine	Insecticide	2.7		169;196;211	
Prometon			4.3		168;210;226	
Simazine			2.2		186;200;203	
Atrazine			2.6		172;200;230	
Propazine			2.9		231	
Pronamide		Amide			3.4	173;175;254
Simetryn		Triazine	Herbicide		2.6	213
Metribuzine					1.6	198
Alachlor		Chloroacetamide			2.9	160;188
Ametryn		Triazine			3	213;227
Terbutryn		3.6			170;185;;242	
Napropamide	Amide	3.3			128;171;271	
Metolachlor	Chloroacetamide	2.9			162;238	
Triadimefon	Triazole	Fungicide			3.2	208;210
Diphenamid	Amide	Herbicide	2.2		166	
MGK-264	Dicarboximide	Insecticide	3.7		164	
Butachlor	Chloroacetamide	Herbicide	4.5		176;188	
Norflurazon	Pyridazinone		2.3		102;145;303	
Hexazinone	Triazine		1.2		171	
Alpha-BHC	Organochlorinated	Insecticide	3.8		181;183	
Endrin			5.6		281	

Même si les pesticides peuvent être classés en différentes groupes (les pesticides organochlorés, organoazotés, phosphorés etc.), leurs structures sont très différentes les unes des autres et il n’y a pas de structure générale de pesticides. Il peut y avoir des structures ouvertes, homocycliques et hétérocycliques. Les structures de 34 pesticides sont données en exemple sur la figure I-5.

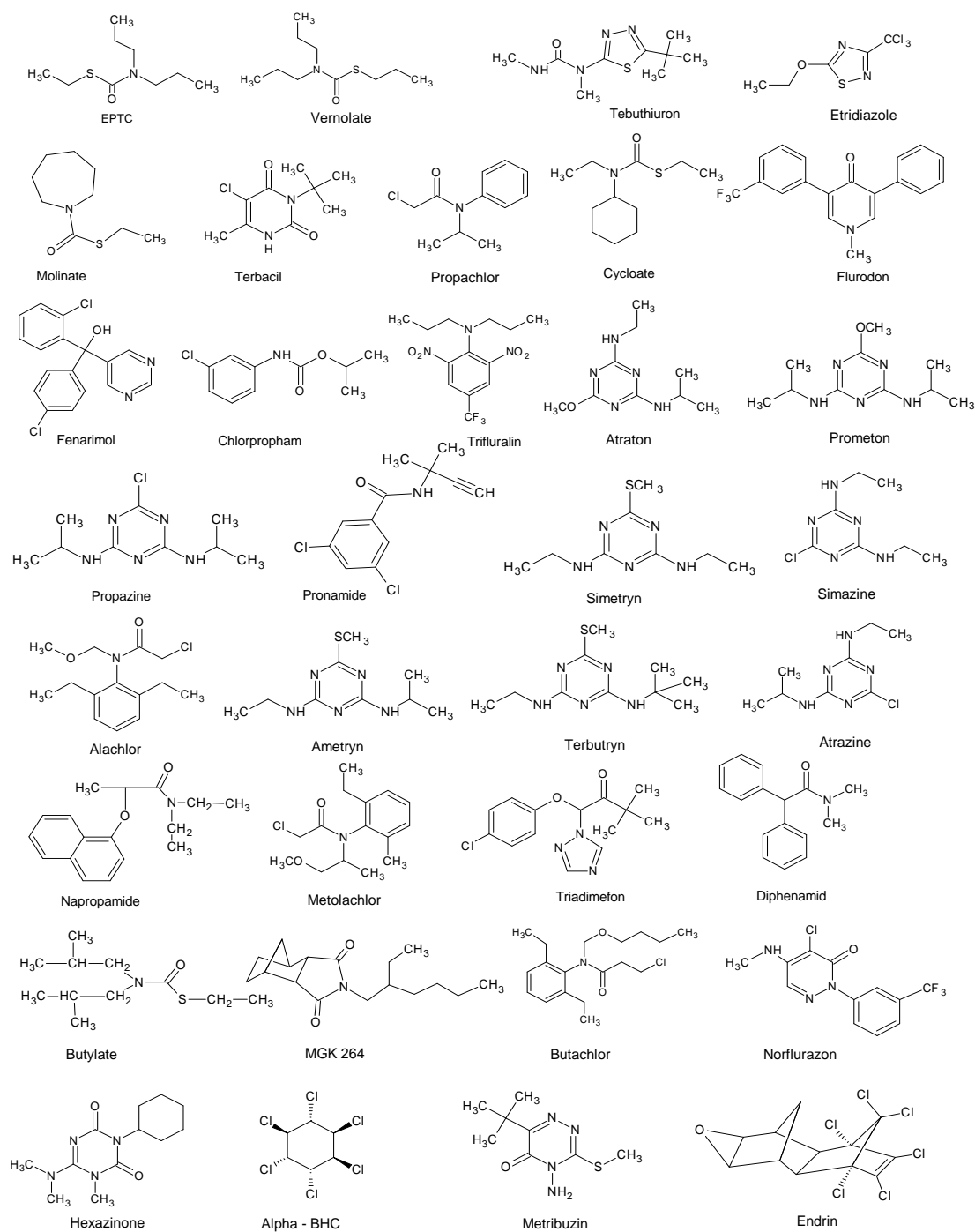


Figure I-5: Structure de trente-quatre pesticides

I-2-4. Les phtalates

Les phtalates sont un groupe de produits chimiques dérivés (sels ou esters) de l'acide phtalique. Ils sont donc composés d'un noyau benzénique et de deux groupements carboxylates placés en ortho et dont la taille de la chaîne alkyle peut varier (Figure I-6). Les phtalates se distinguent entre les groupes R^1 et R^2 .

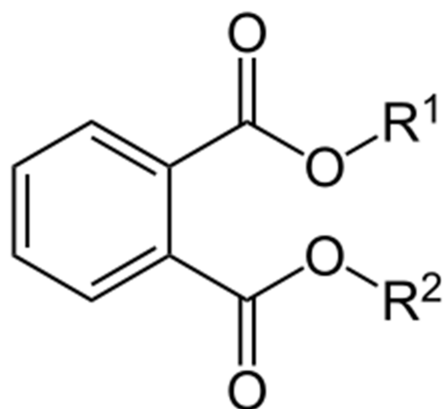


Figure I-6: Structure chimique générale de phtalate

Six phtalates, qui font partie de la liste prioritaire de l'US-EPA, sont sélectionnés pour l'étude (Tableau I-4). Parmi ces six, trois sont classés dans la liste de restriction de l'Union Européenne. En effet, selon la Communication n° 2014/C 260/01 du 09/08/14, quatre phtalates, à savoir DEHP, DBP, BBP et DIBP, sont classés dans la liste de restriction. Les six phtalates sélectionnés sont aussi placés sur la liste des polluants prioritaires en Chine.

Tableau I-4: Informations détaillées sur les 6 phtalates étudiés. Les caractéristiques analytiques sont données en fonction de la méthode développée par Net et al. (2015e).

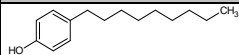
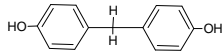
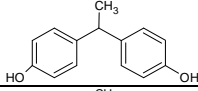
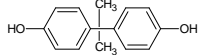
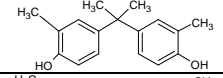
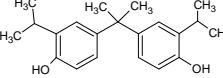
Phtalates	Abré- viation	Mw (g/mol)	Atome de Carbone par Chaîne	LOQ			Rendement d'extraction pour chaque matrice (%)	
				Phase dissoute (ng/L)	Phase particulaire (ng/kg)	Sédiment (µg/kg)	Phase dissoute (SPE)	Matrice Solide (ASE)
Dimethyl phthalate	DMP	194.2	1	0.05	0.4	1.25	75	87
Diethyl phthalate	DEP	222.2	2	0.05	0.4	1.25	75	83
Di- <i>n</i> -butyl phthalate	DnBP	278.4	4	0.05	0.4	1.25	77	88
Butyl benzyl phthalate	BBnP	312.4	4, 6	0.05	0.4	1.25	88	99
Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	390.6	8	0.05	0.4	1.25	86	96
Di- <i>n</i> -octyl phthalate	DnOP	390.6	8	0.05	0.4	1.25	69	93

I-2-5. Les bisphénols et le 4-nonylphénol

Les bisphénols sont une famille de composés organiques portant deux groupes phénoliques. En général, ces derniers sont liés par un pont méthylé. Il y a environ une vingtaine de bisphénols et le plus connu de tous est le bisphénol A, appelé communément le bisphénol. Récemment, en raison de la toxicité importante du bisphénol A, ce dernier a été

remplacé par d'autres bisphénols tels que les bisphénols F, S, M, B etc. Parmi ces bisphénols, cinq bisphénols sont l'objet d'intérêt de mes études. Une autre molécule phénolique (le 4-nonylphénol), qui ne fait pas partie de famille de bisphénols, est aussi étudiée. Leurs caractéristiques sont présentées sur le tableau I-5.

Tableau I-5: Informations détaillées sur les 5 bisphénols et le 4-nonylphénol étudiés. Les caractéristiques analytiques sont données en fonction des conditions de la méthode développée par Ben Sghaier et al. (2016a).

Trivial name and acronyms	Chemical formula	Chemical structure	Mw	Mw-TMS	RT (min)	Ions (m/z)	Recovery (%; n≥3)	R2	LOQ (ng L ⁻¹)
4-nonylphenol NP	C ₁₅ H ₂₄ O		220	292	7.61	179; 292	63	0.997	1
Bisphenol F BPF	C ₁₃ H ₁₂ O ₂		200	344	8.92	344; 343	68	0.997	1
Bisphenol E BPE	C ₁₄ H ₁₄ O ₂		214	394	9.06	369	70	0.997	1
Bisphenol A BPA	C ₁₅ H ₁₆ O ₂		228	372	9.27	357; 358	67	0.997	1
Bisphenol C BPC	C ₁₇ H ₂₀ O ₂		256	400	9.68	386; 400	71	0.997	1
Bisphenol G BPG	C ₂₁ H ₂₈ O ₂		312	456	9.7	441; 456	70	0.997	1

I-2-6. Les produits pharmaceutiques

Dans ce travail, 38 résidus de médicaments ont été analysés. Les informations détaillées de 26 d'entre eux sont présentées dans le tableau I-6 et leurs structures, abréviations et masse moléculaire (Mw) des 26 produits pharmaceutiques sont présentés dans la figure I-7. Les caractéristiques analytiques sont données dans les conditions de la méthode développée par Tlili et al. (2016a) avec la technique off-line SPE combinée avec on-line SPE-LE-MS/MS. Ces 26 produits pharmaceutiques dont 18 antibiotiques font l'objet d'études dans le cadre de la thèse d'Inès Tlili (2016). En parallèle, 14 médicaments font l'objet de l'étude dans le cadre de la thèse de Rafika Ben Sghaier (2017) dont 12 médicaments entre eux sont différents, seuls deux médicaments (gemfibrozil et carbamazépine) sont communs aux deux thèses. Les 14 produits pharmaceutiques sont la caféine, imipramine, doxépine, aspirine, paracétamol, gemfibrozil, métoprolol, naproxène, aténolol, kétoprofène, carbamazépine, diclofénac, alpha-estradiol et estriol.

Tableau I-6: Informations détaillées sur les 26 produits pharmaceutiques. Les caractéristiques analytiques sont données en fonction des conditions de la méthode développée par Tlili et al. (2016a).

Classe Thérapeutique	Nom	Abréviation	M_w (g/mol)	Rendement (%)	LOD (ng/L)
Tetracyclin Antibiotics	Chlortetracycline	CTC	382.88	43	0.06
	Tetracycline	TC	444.43	90	0.06
	Doxycycline	DOX	444.43	69	0.06
	Minocycline	MIN	457.47	78	0.06
	Oxytetracycline	OTC	460.43	50	0.15
Fluoroquinolone Antibiotics	Difloxacin	DIF	399.39	48	0.06
	Enrofloxacin	ENR	359.39	49	0.06
	Norfloxacin	NOR	319.33	50	0.15
	Ofloxacin	OFL	361.36	48	0.15
	Orbifloxacin	ORB	395.37	55	0.15
	Ciprofloxacin	CIP	331.34	52	0.06
	Danofloxacin	DAN	357.39	50	0.06
Sulfonamid antibiotics	Sulfabenzamide	SBZ	276.32	100	0.06
	Sulfadiazine	SDZ	250.27	82	0.9
	Sulfadimethoxine	SDMX	310.32	75	0.06
	Sulfamerazine	SMZ	264.30	79	0.06
	Sulfamethoxazole	SMA	253.27	93	0.06
	Sulfanilamide	SN	172.20	58	0.06
	Sulfathiazole	STZ	277.29	68	0.06
Bacteriostatic antibiotic	Trimethoprim	TRI	290.31	94	0.06
	Florfenicol	Ff	358.21	73	0.36
	Monensin	MON	692.85	46	0.15
Macrolide Antibiotics	Tylosine	TYL	916.10	64	0.06
	Erythromycin	ERY	733.92	47	0.06
Lipid regulators	Gemfibrozil	GEM	250.33	75	0.15
Insecticid	Dicyclanil	DIC	190.20	73	0.15
β-lactamantibiotic	Ampicilline	AMP	349.40	52	0.15
Antiepileptic	Carbamazepine	CAR	236.26	79	0.06

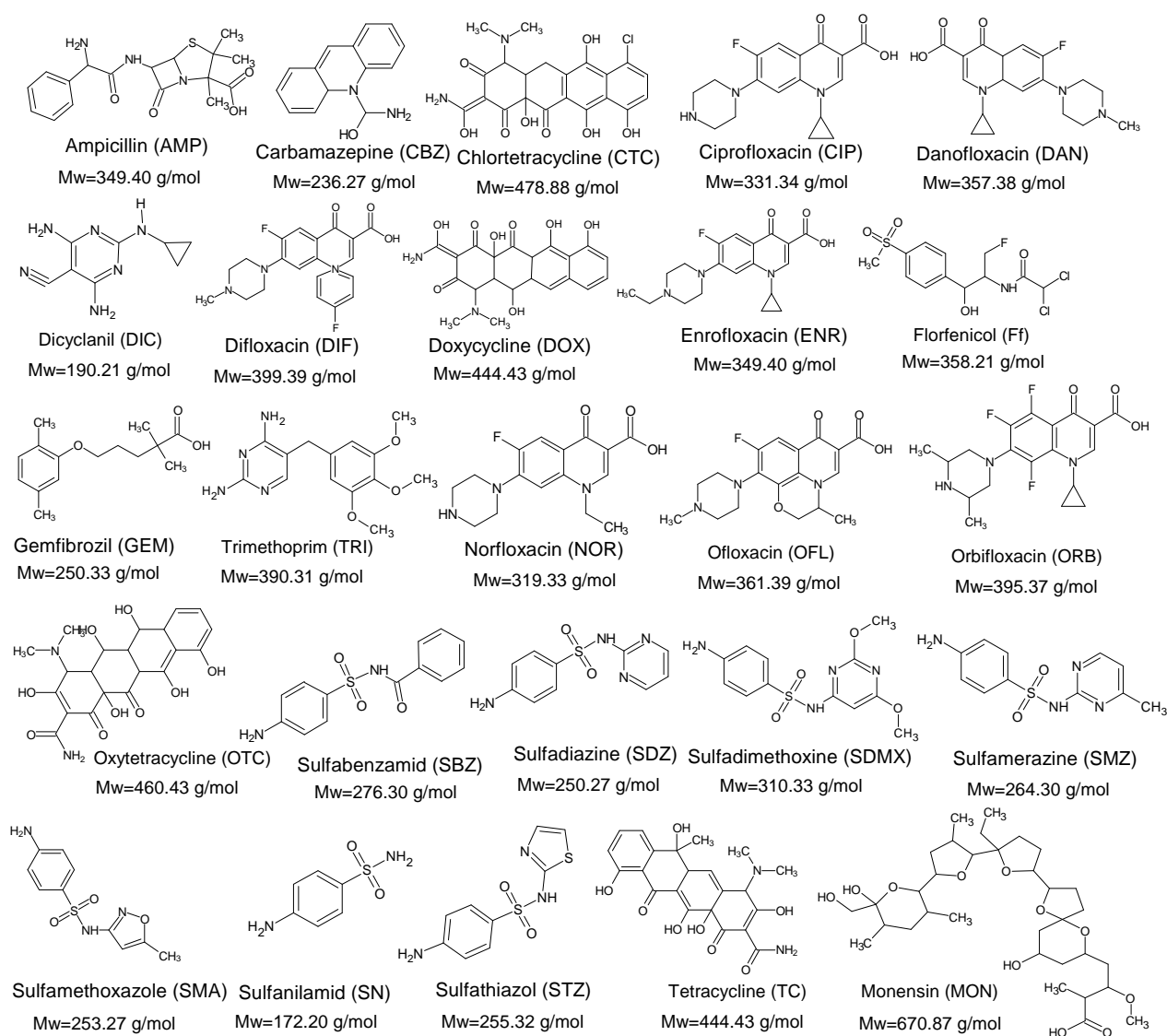


Figure I-7: Structures, abréviations et masses moléculaires (Mw) des 26 produits pharmaceutiques étudiés

I-3. Ces contaminants organiques, d'où viennent-ils ? Leurs présences, quelles conséquences ?

I-3-1. De l'utilisation vers la contamination

La majorité des micropolluants organiques sont des produits synthétiques tels que les bisphénols et les phtalates utilisés dans les matières plastiques, les pesticides utilisés dans l'agriculture, les médicaments et produits de soins corporels pour le bien-être etc. A ce jour, de nombreux micropolluants organiques entrent dans la composition de produits industriels (détergents, solvants, plastifiants, etc.), domestiques (tels que les jouets, produits d'entretien,

appareils ménagers), produits de soins corporels et agricoles (herbicides, insecticides, engrais). Suite à des utilisations massives et variées, des micropolluants sont émis et dispersés dans différents compartiments de l'environnement et dans différents niveaux du cycle de l'eau. Les émissions ou introductions peuvent se faire par différents processus, certains sont introduits directement dans l'eau, certains autres *via* les rejets des effluents urbains, industriels, agricoles et hospitaliers. Les retombées atmosphériques et le ruissellement sur les sols (sol urbain ou agricole) constituent également une des principales sources de contamination par les micropolluants organiques. En effet, les effluents contiennent une multitude de contaminants organiques dont la nature et la teneur dépendent fortement des densités de la population, des activités pratiquées dans les régions environnantes, et dépendent également des saisons.

Il existe des centaines de milliers de contaminants organiques dans l'environnement et leur présence est initialement conditionnée par leur origine. A titre d'exemple, les bassins versants agricoles sont généralement plus contaminés en pesticides et en substances issues des épandages de boues (produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP), phtalates et parfois PCB ou HAP). Alors que les régions fortement urbanisées sont contaminés par les contaminants en lien avec des phénomènes de combustions tels que la combustion véhiculaire, le feu de cheminée de bois. Ces milliers de contaminants sont généralement classés par familles en fonction de leurs utilisations ou de leurs structures chimiques. Chaque famille de micropolluants a un mode d'introduction et de dispersion dans l'environnement lié à son utilisation et à ses propriétés physico-chimiques. Les familles de polluants les plus emblématiques et qui font partie des molécules d'intérêt de mes recherches actuelles sont présentées synthétiquement ci-dessous.

I-3-1-A. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les HAP sont très étudiés, toxiques et sont les plus couramment détectés dans l'environnement en particulier en milieu urbain. Ils proviennent essentiellement de sources pétrolières et pyrolytiques. Les HAP pyrolytiques sont générés lors de la combustion incomplète de matières organiques riches en carbone telles que les combustibles fossiles et le bois. Ces procédés comprennent l'incinération des déchets agricoles, la combustion du bois, du charbon ou des ordures ménagères, le fonctionnement des moteurs à essence ou diesel (Wang et al., 2007; Yunker et al., 2002). Les HAP sont générés en proportions importantes lors de la combustion et en particulier celle de la biomasse. En effet, la combustion de la

biomasse s'effectue souvent dans des conditions moins bien maîtrisées dans les secteurs résidentiels comme par exemple en foyer ouvert. En plus des HAP, s'ajoutent leurs homologues méthylés (Me-HAP) dont les sources sont similaires. Les HAP et Me-HAP peuvent provenir des mêmes origines naturelles et anthropiques, seules leurs proportions diffèrent entre les différentes origines. Tandis que les HAP pétrogéniques, sont des HAP présents dans les combustibles fossiles, le charbon, ou issus de la maturation des matières organiques dans le sol qui sédimentent à pression élevée et à température réduite (<200°C). D'origine naturelle, ils se caractérisent par une forte proportion de HAP alkylés (Me-HAP) produits au cours d'une formation lente à basse température.

Les HAP pyrogéniques sont essentiellement liés à l'activité humaine et sont dominants dans le milieu urbain. Les gaz d'échappement provenant des combustions incomplètes des carburants et les déversements de produits dérivés des pétroles tels que les carburants, les huiles lubrifiantes ou les débris pneumatiques constituent une des sources majeures d'émission (Bomboi et al., 1990). Ils peuvent également provenir de l'infiltration du pétrole brut et du charbon ou des déversements de pétrole. Le chauffage urbain et les activités industrielles représentent également une des sources majeures d'émission de HAP en milieu urbain (Aboul-Kasim and Simonet, 1995 ; Soclo et al., 2000 ; El Haddad, 2011 ; CITEPA / Format SECTEN - avril 2015). Les sources des HAP sont diverses et variées et les listes ci-dessous présentent quelques une des principales sources des HAP anthropiques.

Tableau I-7 : Sources anthropiques des HAP

Sources industrielles	Sources domestiques
Production d'aluminium	Chauffage (gaz naturel, GPL, bois, charbon)
Fabrication de pneu	Cuisson avec le bois et charbon
Créosotes et préservation du bois	Tabagisme
Sidérurgie	Ecobuage
Industrie du bitume et goudrons	Cuisson des aliments (friture, barbecue)
Cimenteries	Sources mobiles
Moteurs à combustion	Transport routier (voiture, bus etc)
Industries pétrochimiques	Avions
Chauffage et électricité	Trains
Incinérateurs de déchets ménagers et industriels	Navires/bateaux

En effet, les HAP sont présents à des teneurs élevées dans les produits et matériaux de la vie courante (Tableau I-7). A titre d'exemple, voici la teneur de benzo(a)pyrène dans quelques produits de la vie courante. C'est un des HAP les plus toxiques; sa teneur s'élève à 10 000 mg/kg dans le brai de houille, 7 500 mg/kg dans le goudron de houille, 300 mg/kg

dans l'huile de houille, 100 mg/kg dans le créosote, 5 mg/kg dans l'huile de vidange usée, 4 mg/kg dans le goudron de bois, 1 mg/kg dans de bitume de pétrole, 0.5 mg/kg dans de fuel domestique et 0.5 mg/kg dans la graisse (INRS, 2009).

Plusieurs secteurs, tels que la transformation énergétique, l'industrie manufacturière, le résidentiel/tertiaire, l'agriculture/sylviculture, le transport routier, contribuent aux émissions de HAP en France métropolitaine. Cependant, le principal secteur émetteur est le secteur résidentiel/tertiaire lié essentiellement à la combustion de la biomasse. Entre 1990 et 2013, les émissions de HAP ont diminué de plus de la moitié. La baisse est observée dans tous les secteurs qui contribuent aux émissions, à l'exception du transport routier. Ce dernier est lié à la croissance du trafic et à l'utilisation des véhicules diesel. Même si la tendance d'émission est en baisse, les HAP actuellement émis dans l'environnement sont non négligeables. En 2013, rien que vers l'atmosphère, environ 20 tonnes/an de HAP ont été émis (CITEPA/Format SECTEN - avril 2015). La combustion de bois, de charbon dans le secteur résidentiel et tertiaire représente la principale source d'émission des HAP en France. Pour le milieu aquatique, les HAP présents dans les eaux de surface sont issus majoritairement des dépôts atmosphériques. La figure I-8 présente l'introduction et le cycle biogéochimique des micropolluants organiques dont les HAP.

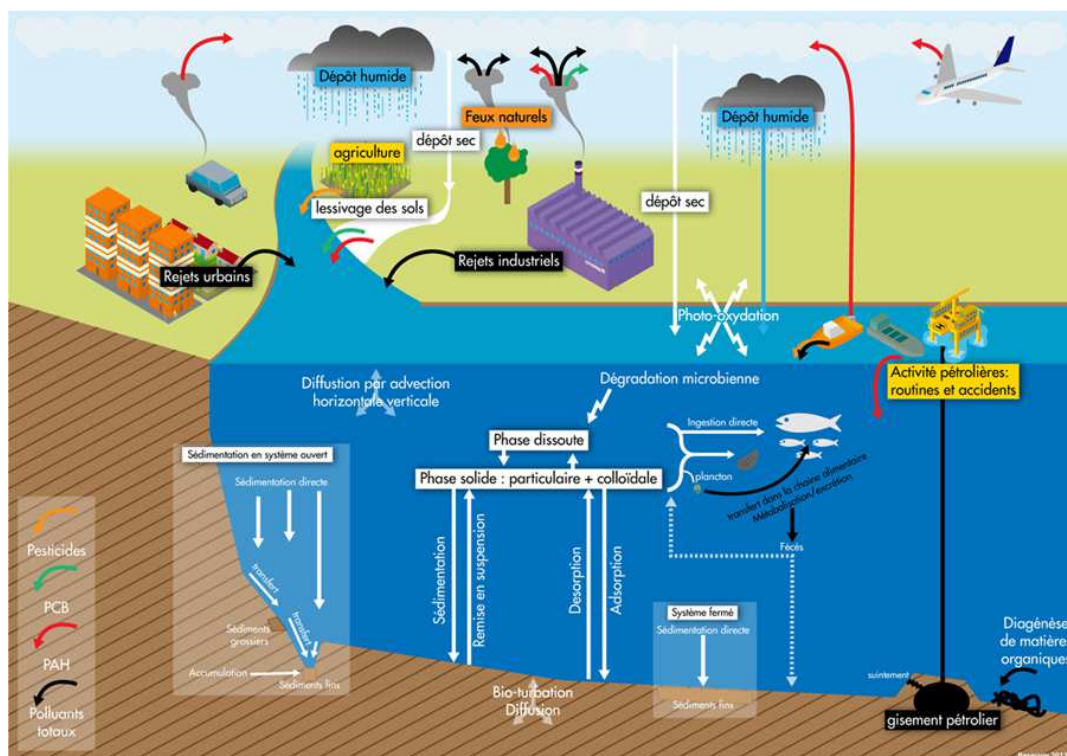


Figure I-8 : Cycle biogéochimique des HAP, polychlorobiphényles (PCB), pesticides et polluants totaux. *Source :* <http://uved.univ-nantes.fr/sequence2/html/index.html>

I-3-1-B. Polychlorobiphényles (PCB)

Les polychlorobiphényles ou les PCB sont considérés à ce jour comme des polluants historiques car leurs utilisations actuelles, dans les anciens équipements, sont réduites. Ils sont des dérivés chimiques chlorés, connus aussi sous le nom de pyralènes, synthétisés et utilisés par les industries en France entre 1930 et 1979. Les PCB regroupent 209 composés de structures chimiques proches qui se différencient par le nombre et la position d'atomes de chlore, appelés les congénères. En raison de leur grande stabilité physico-chimique et de leurs caractéristiques électriques, les PCB ont été massivement utilisés comme isolants électriques dans les transformateurs et les condensateurs, comme fluides caloporteurs, voire comme lubrifiants. Ils ont été aussi utilisés dans les peintures, les encres et les mélanges de pesticides. Ces diverses utilisations ont perduré jusqu'à ce que le danger, posé à la fois à l'environnement et à la santé humaine par leur utilisation, est devenu évident dans les années 70s.

Pour faire face à ce problème, dès 1979, les pouvoirs publics ont imposé des mesures progressives visant à interdire la production et l'utilisation des PCB. En 2003, un plan national de décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB a été mis en place en France. Les principales sources de contamination sont désormais historiques. Cependant, étant peu dégradables, les PCB se sont accumulés dans l'environnement et dans les chaînes alimentaires (Net et al., 2014a, b, 2015a,b ; Merhaby et al., 2015 ; Arias et al., 2015) où ils persistent encore aujourd'hui. En France, de nombreux cours d'eau ont été historiquement contaminés principalement par les rejets industriels : le Rhône, le bassin Seine-Normandie et le bassin Artois-Picardie. En Picardie, dans la Somme, les PCB ont été détectés à des teneurs encore élevées en 2012 (Dumoulin et al., 2013). En 2008, un plan national d'actions sur les PCB a été mis en place par les ministères en charge de la santé, de l'agriculture et de la pêche et de l'écologie, afin d'établir une approche nationale et cohérente sur la gestion des pollutions liées à ces composés (Plan national d'actions sur les polychlorobiphényles, 2008). L'émission des PCB dans l'air a significativement diminué ; 180 kg de PCB émis en 1990 contre seulement 75 kg en 2002. Cependant, entre 2002 et 2008, l'émission atmosphérique des PCB a très peu diminué, elle s'est stabilisée entre 2009 et 2014 à environ 55 kg/an. D'après CITEPA, l'industrie manufacturière est le premier secteur émetteur concerné par la transformation d'énergie ainsi que le résidentiel/tertiaire (CITEPA/Format SECTEN - Avril 2015).

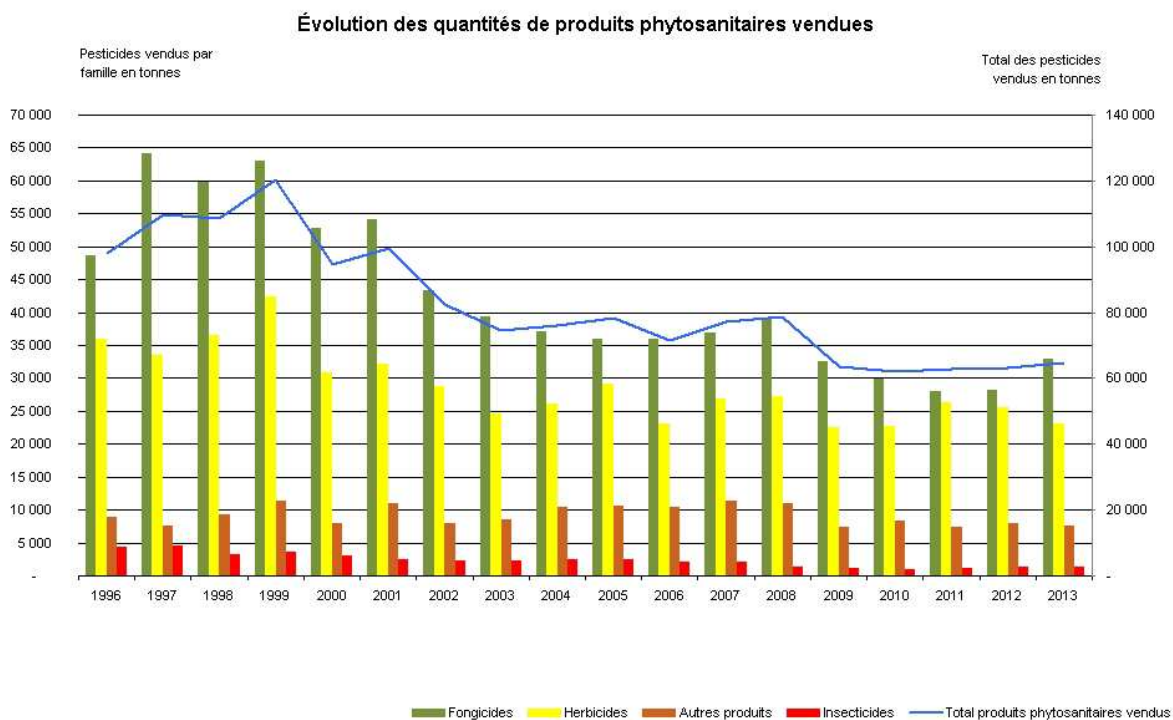
Une des sources d'émission actuelle des PCB doit être le relargage ou les fuites des PCB présents dans les anciens équipements encore en usage. Pour prévenir les accidents de

relargages ou de fuites, les pouvoirs publics entendent que tous les équipements contenant des PCB soient progressivement éliminés. Et tous les équipements contenant plus de 50 mg/kg de PCB doivent être éliminés avant 2015 (Environnement Magazine, Décembre 2013). L'introduction et le cycle biogéochimique des PCB ont été présentés précédemment dans la figure I-8.

I-3-1-C. Pesticides ou produits phytosanitaires

Les pesticides appelés aussi les produits phytosanitaires sont une des familles de micropolluants les plus connus et les plus emblématiques des recherches en milieu anthropisé. Le terme pesticide est dérivé du mot anglais *pest* qui signifie nuisible et le mot latin *cida* qui signifie tuer. Ils regroupent l'ensemble des fongicides, des herbicides, des insecticides, des algicides, des anti-rongeurs et des acaricides. Plus de 1000 pesticides de diverses structures et propriétés physico-chimiques, et ayant divers modes d'action sur les organismes nuisibles sont commercialisés. Ils sont identifiés comme polluants d'origine agricole en raison de la dominance d'utilisation dans ce secteur, à environ 90%. À part les activités agricoles, les pesticides sont utilisés aussi pour la démolition, le traitement du bois et des sols, la désinfection des locaux, l'entretien des espaces verts, des voiries. Ils sont aussi utilisés par les particuliers. Si les pesticides sont apparus bénéfiques pour la protection des cultures et pour les entretiens divers, ils sont souvent très nocifs à la fois pour l'environnement, les animaux et pour la santé humaine. Les pesticides utilisés dans l'agriculture sont actuellement une des principales préoccupations environnementales en raison de leur utilisation à très grande échelle, de leurs fortes toxicités, de leurs longues persistances dans l'environnement et de leurs capacités à se bioaccumuler dans la chaîne trophique. Une quantité très importante de pesticides est commercialisée chaque année en France et dans le monde (IUPP). La figure I-9 présente la vente annuelle de pesticides en France entre 1998 et 2011.

La France représente le premier marché européen de pesticides. En 2010, la vente de pesticides était de 1,9 milliards d'euros, 1,25 milliards, 807 millions, 589 millions et 455 millions d'euros respectivement pour la France, l'Allemagne, l'Italie, la Grande-Bretagne et la Pologne (UIPP: Union des Industries de la Production des Plantes). La consommation à l'hectare de surface agricole était de 3.28 kg/ha en 2000 et 2.28 kg/ha en 2010 (UIPP; SSP). Cette baisse est probablement liée à la fois à l'utilisation de nouvelles substances plus efficaces à faibles doses et à des conditions climatiques particulières ; une année chaude et sèche comme en 2003, a révélé une diminution de l'utilisation de fongicides.



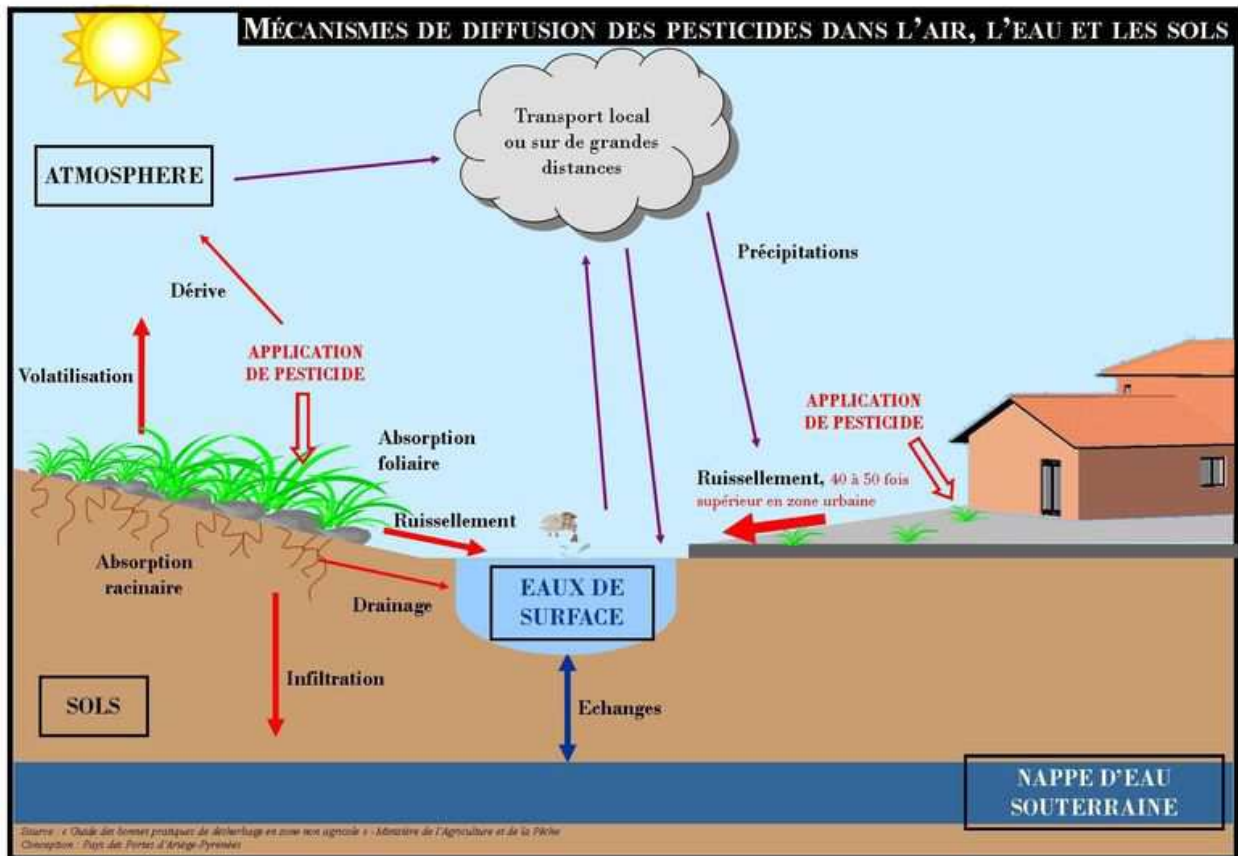
Champ : France métropolitaine.

Sources : UIPP Traitements : SOeS, 2016

(<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/2439/0/quantites-pesticides-vendues-france.html>)

Figure I-9 : Evolution des ventes de pesticides en France métropolitaine selon les observations et statistiques de Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer (Commissariat Général au Développement durable).

La contamination de l'eau par les pesticides a lieu soit directement pendant l'épandage, soit indirectement *via* le dépôt atmosphérique et le lessivage des sols (Figure I-10). L'air, l'eau et le sol de la région où l'utilisation de pesticides est répandue, sont contaminés. En effet, pendant la pulvérisation dans les champs, une partie des pesticides s'évapore dans l'air et une partie se dépose sur le sol. En fonction du mode d'action et des conditions climatiques, entre 25 et 75 % des pesticides appliqués seraient émis directement vers l'atmosphère (Hayo, 1998). Dans l'air, les pesticides subissent les processus de l'atmosphère comme la photolyse, la (photo)oxydation réduisant en partie les teneurs des molécules parents. La partie restante peut être transportée par le vent pour contaminer d'autres régions et/ou déposée ensuite à la surface de l'eau ou du sol. Ils peuvent être entraînés ensuite par le ruissellement vers les eaux de surface et/ou infiltrés vers la nappe phréatique. On estime qu'environ 2,5 millions de tonnes de pesticides sont répandues chaque année dans le monde. Le plus intéressant à noter est que lors de l'application, seulement 0,3% des pesticides atteignent leurs cibles et 99,7% sont dispersés dans l'environnement.



<http://www.ledepartement66.fr/64-pesticides.ht>

<http://alim-biologique-conventionnelle.webnode.fr/la-production/les-pesticides-herbicides-engrais-chimique-et-autres/>

Figure I-10 : Mécanismes de diffusion des pesticides dans l'air, l'eau et les sols, selon le Département Pyrénées Orientales.

I-3-1-D. Phtalates

Une autre famille de polluants est celle des phtalates ou des esters des acides phtaliques. Ils sont fabriqués industriellement et utilisés comme plastifiants dans la fabrication et la transformation des produits en plastique. Leur production a commencé dans les années 1920s et s'est intensifiée depuis 1950, depuis que ces composés ont été utilisés pour rendre flexible le polychlorure de vinyle (PVC). A ce jour, les phtalates sont utilisés dans une très large gamme d'applications industrielles à l'échelle mondiale. La production mondiale de matières plastiques a atteint 150 millions de tonnes par an, et 6-8 millions de tonnes de phtalates sont consommées chaque année. La consommation européenne de phtalates représente environ 1 million de tonnes. Leur production est passée de 1,8 million de tonnes en 1975 à plus de 8 millions de tonnes en 2011. Les phtalates sont utilisés dans une très large gamme d'applications et leur contenu peut représenter de 10 à 60% en poids de produits finaux.

Actuellement, les phtalates sont présents dans de nombreux matériaux ou produits, y compris les produits en PVC, les matériaux de construction (peinture, colle, revêtement mural), les produits de soins personnels (parfums, hydratants, vernis à ongles, désodorisants, savons liquides, et laques pour les cheveux), les dispositifs médicaux, les détergents et les tensioactifs, les emballages, les jouets d'enfants, les encres d'imprimerie, les revêtements, les produits pharmaceutiques, les produits alimentaires, les textiles, les applications domestiques telles que les rideaux de douche, les carreaux de sol, les récipients et les emballages alimentaires, les produits de nettoyage, etc. Les informations détaillées sont disponibles dans Net et al. (2015d).

Leur utilisation dépend de leurs masses moléculaires. Les phtalates de faibles poids moléculaires tels que le diméthyle phtalate (DMP), le diéthyle phtalate (DEP), et DnBP sont des composants des solvants industriels, des parfums, des adhésifs, des cires, des encres, des produits pharmaceutiques, des insecticides et des produits cosmétiques. En effet, les DMP et DEP permettent de ralentir l'évaporation des fragrances de parfum, d'allonger la durée de l'arôme, et une petite quantité de DnBP donne au vernis à ongles une propriété plus résistante à bas prix. Alors que les phtalates de plus hauts poids moléculaires, possédant de longues chaînes alkylés, sont utilisés comme plastifiants dans l'industrie des polymères pour améliorer la flexibilité, la maniabilité et la manipulation en général ; 80% des phtalates sont utilisés à cet effet. Les informations détaillées sur les comportements, devenir et l'état éco-toxicologique des phtalates dans l'environnement sont disponibles dans Net al. (2015d).

La contamination de l'environnement par les phtalates peut se produire à tous les stades de leur synthèse à leur transformation, aussi bien lors de dégradation de matière plastique en cours qu'après leur utilisation. En effet, les phtalates ne sont pas liés chimiquement mais physiquement à la matrice polymère. Ils peuvent alors être libérés facilement dans l'environnement, directement et/ou indirectement, pendant la fabrication, l'utilisation et l'élimination. Les phtalates sont maintenant omniprésents dans l'environnement. On les trouve dans l'atmosphère en phase liquide, gazeuse, dans les aérosols, dans les eaux usées, les boues des stations d'épuration, dans les eaux fluviales, les eaux et sédiments de rivière, les lacs et cours d'eau, dans les eaux et sédiment marins, et même dans les biotes. L'air intérieur où les gens passent 65-90% de leur temps est également fortement contaminé par divers phtalates libérés par les plastiques et les produits de consommation. La consommation des matières plastiques durant ces dernières décennies est tellement importante qu'un tas de déchets accumulés au large de l'Océan Pacifique Nord-est, est aussi grand qu'un continent.

I-3-1-E. Bisphénols

Les bisphénols sont produits industriellement en grande quantité pour être utilisés dans la synthèse de plastiques et de résines servant à la fabrication de nombreux produits de la vie quotidienne (INERIS, 2010, 2014). La famille des bisphénols comprend des dizaines de composés. Les plus fréquents sont le bisphénol A, AF, AP, B, BP, C, C II, E, FL, G, M, P, PH, TMC, Z, PPPBP, S, BPS-MAE et BPS-MPE. Le plus utilisé et le plus connu est le bisphénol A (BPA). Les bisphénols sont utilisés essentiellement comme monomère pour la production de plastiques de type polycarbonate (~ 80%) et les résines époxy (~ 18%) (Klar et al., 2014; Halden, 2010; Bergman et al., 2013 ; INERIS, 2014). Ils sont également utilisés dans la mise en œuvre des produits PVC, dans les papiers thermiques, comme plastifiant, liant, ou durcisseur. Les bisphénols sont aussi les composants des emballages alimentaires. Ils sont présents dans les cannettes, les boîtes de conserves, les bouteilles, les biberons, mais aussi les ciments dentaires, les lentilles, les cosmétiques, les appareils médicaux et dans d'autres produits non alimentaires tels que les laques, les peintures, les retardateurs de flammes, les composites, les encres d'imprimeries, les fluides hydrauliques, les papiers thermiques (European information center on bisphenol A, 2015 ; ICIS, 2011 ; INERIS, 2010, 2014; BPA: 2015 World Market Outlook and Forecast up to 2019, 2015). Pendant la polymérisation non complète et/ou la dégradation de polymère, le PBA est libéré des matériaux pour contaminer l'environnement. Beaucoup d'autres bisphénols constituent également un danger pour les humains et l'environnement.

Au sein de l'Union Européenne, la consommation de BPA a augmenté de 37 % entre les périodes 1996-1999 (685 000 tonnes/an) et 2005-2006 (1,15 millions de tonnes/an) (Commission Européenne, 2008a ; 2003). A l'échelle mondiale, en raison de la forte demande en polycarbonate, la consommation de BPA a augmenté d'environ 10% entre 2003 et 2006. La production de BPA était estimée à 3,8 millions de tonnes en 2006 (Geens et al., 2009) et 5,5 millions de tonnes en 2011 (SRI Consulting, 2007). L'Asie est le plus grand consommateur de bisphénols suivi par l'Europe de l'Est et les Etats-Unis. En 2005, rien qu'en Europe de l'Ouest, plus de 1 million de tonnes de BPA a été consommée. L'utilisation est répartie dans différents secteurs dont les principaux sont la fabrication de polycarbonates (79,55%), les résines Epoxydes (18,08 %) dont 0,25% dans le revêtement de canettes, et le papier thermique. Il représente 1890 tonnes ou 0,17% de la consommation annuelle de BPA (Commission Européenne, 2008a). Le BPA est utilisé dans de diverses applications, il entre

même dans la composition de cosmétiques, comme le rouge à lèvres, le maquillage pour le visage et les yeux et le vernis à ongles (Environnement Canada et Santé Canada, 2008).

Similaire aux phtalates, les émissions de bisphénols dans l'environnement peuvent se produire à toutes les étapes. Ils peuvent être émis lors de la production, de l'utilisation des bisphénols eux-mêmes, lors d'utilisation des matériaux contenant des bisphénols et lors du recyclage du papier thermique. L'usage de matériaux contenant du BPA par les particuliers contribue également aux émissions de BPA dans l'environnement. A l'échelle de l'Union Européenne, rien que pour le BPA, le taux d'émission est estimé à 22 700, 16 585 et 460 214 kg/an respectivement dans le sol, l'air et l'eau (Commission Européenne, 2003). L'eau est le réceptacle principale du BPA ; 92,2 % de BPA est émis dans l'eau (soit ~2 275 kg/jour) contre seulement 4.5 et 3.3 % dans le sol et dans l'air respectivement. Le BPA dans l'environnement provient exclusivement des activités humaines ; il n'y a pas de sources naturelles de BPA. Les principaux rejets européens de BPA dans l'environnement se font vers l'eau. 70 % du BPA présent dans l'environnement provient des effluents industriels issus des industries de recyclage du papier thermique et 17% proviennent de la fabrication du PVC (INERIS, 2010). Cependant les émissions non industrielles liées à l'utilisation d'articles en PVC par les ménages européens constituent 12 % de la contamination des trois compartiments de l'environnement.

Compte tenu des impacts, le BPA a été interdit dans les emballages alimentaires le 01/01/2015. Les principaux remplaçants sont le BPF et BPS. Le BPF est une alternative au PBA dans les papiers thermiques et dans les résines benzoxazines. Peu de données sont disponibles sur la quantité de bisphénol F produit ou importé en France et en Europe. D'après l'ECHA, en 2014, il a été produit ou importé en Europe entre 1 000 et 10 000 tonnes par an de bisphénol S (<http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>).

I-3-1-F. Résidus pharmaceutiques et produits de soins corporels

Les produits pharmaceutiques à usage humain et vétérinaire et les produits de soins corporels (PPCP), constituent une source de préoccupation environnementale majeure. Environ 3000 molécules actives sont commercialisées dans l'Union Européenne et la France fait partie des plus gros consommateurs de médicaments. A titre d'exemple, la consommation des anti-inflammatoires et analgésiques en France tels que le Paracétamol, l'Aspirine et l'Ibuprofène atteint respectivement de 2294, 880 et 166 tonnes/an contre seulement 390, 18 et

162 tonnes/an au Royaume-Uni et 248, 213 et 34 tonnes/an au Danemark (Beausse, 2004). Les résidus des produits pharmaceutiques et cosmétiques se retrouvent aujourd’hui de manière omniprésente dans les effluents hospitaliers, urbains et industriels, ainsi que dans les effluents d’élevage et des stations d’épuration (Farré et al., 2001; Heberer, 2002; Convention de partenariat ONEMA-INERIS 2008). L’introduction des résidus de médicaments dans l’environnement est présentée dans la figure I-11.

Les résidus médicamenteux peuvent affecter à la fois le fonctionnement des écosystèmes et la santé humaine. En effet, bien que les effets des produits pharmaceutiques soient étudiés par le biais d’études de sécurité et de toxicologie, leurs effets potentiels sur l’environnement restent encore méconnus, et sont donc devenus des sujets d’intérêt pour la communauté scientifique (Boxall, 2004). Une étude récente a montré que les résidus médicamenteux pouvaient entraîner des perturbations endocriniennes, des modifications de comportement et des réponses génétiques (Amiard-Triquet et Amiard, 2008). Il a par ailleurs été montré que les eaux de surface, souterraines et les eaux de boisson contiennent des hormones issues des traitements contraceptifs, des anticancéreux, des opioïdes, des anti-inflammatoires et des antibiotiques (Öllers et al., 2001; Tauxe-Wuersch et al., 2005; Togola et al., 2008).

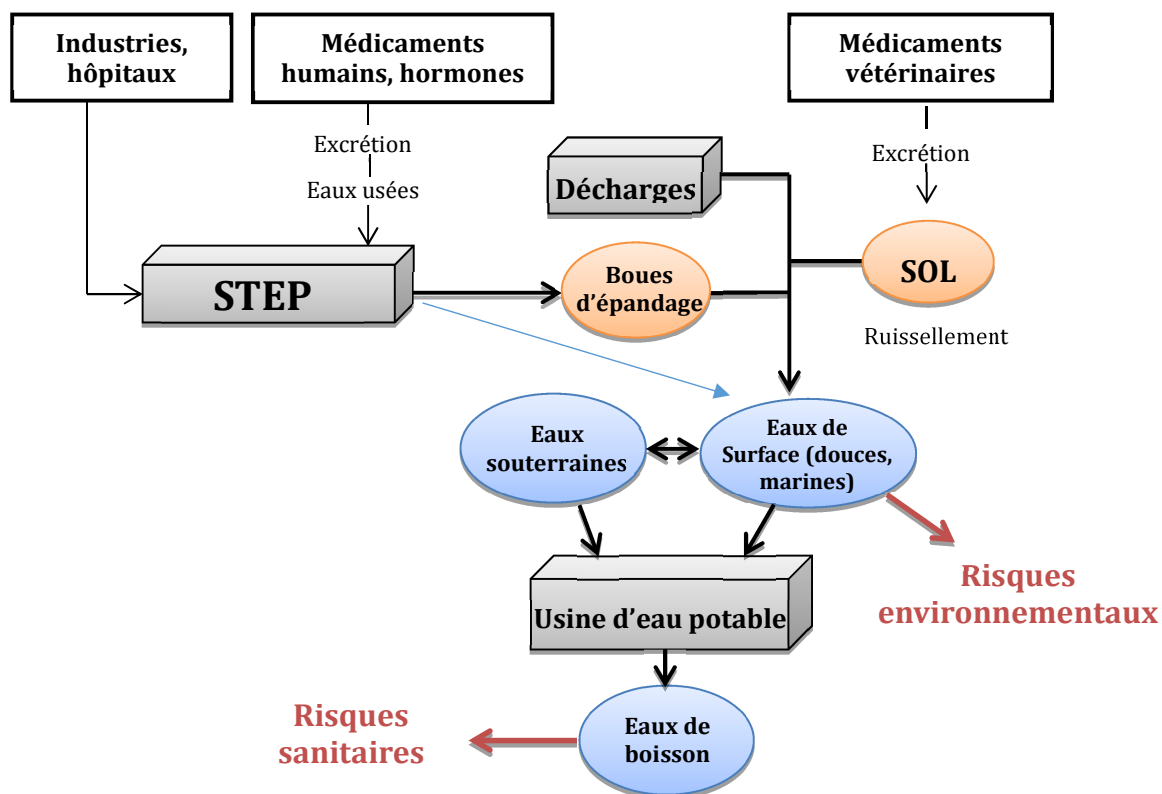


Figure I-11 : Introduction des résidus de médicaments dans les eaux

Le problème des résidus médicamenteux et des cosmétiques dans l'eau est devenu une préoccupation croissante partout dans le monde. Ces molécules font l'objet de plusieurs programmes de recherche nationaux (Seine-Aval, ENIMED, AMPERES...) et internationaux (Rempharmawater POSEIDON, ERApharm ou encore ERAVMIS). Ceci souligne le besoin urgent d'améliorer les connaissances sur le comportement, le devenir et les impacts sanitaires des produits pharmaceutiques. Compte tenu de leur omniprésence et du fait que ces produits sont conçus pour être biologiquement actifs à de faibles concentrations, l'exposition chronique des organismes aquatiques et des hommes suscite par conséquent de nombreuses interrogations (Cleuvers 2004 ; Laville et al., 2004).

I-3-2. Propriétés physico-chimiques qui contrôlent le comportement et le devenir

Il y a plusieurs milliers de micropolluants organiques dans l'environnement. Chacune des familles de molécules et même chacune des molécules au sein de la même famille se comporte différemment dans l'environnement en fonction de ses propriétés caractéristiques. En effet, les micropolluants organiques subissent les différents processus des milieux où ils se trouvent selon leurs caractéristiques physico-chimiques. Ces derniers influencent leur persistance dans le milieu, les phases dans lesquelles ils vont préférentiellement se concentrer (dissoute, gazeuse, solide) et se bioaccumuler dans la chaîne alimentaire. Une grande variabilité de nature et de comportement des micropolluants est observée dans l'environnement. De nos jours, le comportement, le devenir et les impacts de ces molécules sont loin d'être entièrement appréhendés. La connaissance de certaines propriétés physico-chimiques permet de comprendre et prédire les phénomènes qui contrôlent leur devenir et de les catégoriser (i.e., polluants organiques persistants ou POP, nocifs).

La solubilité dans l'eau (S_w), la pression de vapeur (V_p), la constante de Henry (H), la partition air-eau (K_{AW}), la partition octanol-air (K_{OA}), la partition octanol-eau (K_{OW}), et la partition avec le carbone organique (K_{OC}) sont les principales propriétés physico-chimiques. Ces propriétés contrôlent à la fois le comportement, le transport et le devenir des molécules dans l'environnement ainsi que les échanges entre les différents réservoirs tels que l'atmosphère, la lithosphère, l'hydrosphère et la biosphère. S_w contrôle la distribution entre l'eau, le sol, le sédiment, et l'atmosphère. K_{OW} traduit l'affinité d'un composé organique avec les molécules lipidiques des organismes vivants. K_{OW} a été utilisé pour prédire la tendance d'un contaminant à se concentrer dans les organismes aquatiques.

Pour les phtalates, leur S_w est faible et diminue avec la diminution de longueur de la chaîne carbonée. Cela signifie que lorsqu'ils sont présents dans la colonne d'eau, ils préfèrent s'associer à des matières en suspension (MES) et s'accumulent dans le sédiment plutôt que de rester en phase dissoute. Les $\log K_{OW}$ augmentent avec l'augmentation de longueur de la chaîne alkylée qui indique une plus grande capacité à se bioaccumuler. Le H de phtalates indique leur tendance à s'échapper de l'eau vers l'air. Pour des phtalates avec les longues chaînes alkylés de 4 à 13 atomes de carbone, les valeurs de H sont compris entre 0,133 et 275 $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, ce qui indique que le transfert de la phase aqueuse à la phase gazeuse est importante. Le K_{OC} est compris entre 55 et 360 pour DMP, $1,2\times 10^6$ pour le phtalate de ditridécyle (DTDP) dans le sol/sédiments, pour le phtalate de diisobutyle (DiBP), 2×10^6 pour di-n-octyl phtalate (DnOP) dans les MES. Ceci indique leurs fortes affinités envers les matières solides. Dans l'atmosphère, les phtalates tendent à s'accumuler plus dans les aérosols qu'à rester en phase gazeuse (Net et al., 2015d). Des fortes corrélations entre des concentrations détectées dans l'environnement avec les distributions et le $\log K_{OC}$, ou $\log K_{OW}$ ou S_w ont été observées (Net et al., 2015d, e).

Pour les HAP et leurs homologues méthylés, leurs S_w sont faibles et diminuent avec l'augmentation du nombre de cycles aromatiques. Cependant, leurs $\log K_{OW}$ et $\log K_{OC}$ augmentent avec l'augmentation du nombre de cycles, ce qui suggère que les HAP et Me-HAP de hauts poids moléculaires sont préférentiellement adsorbés sur des matrices solides comme les MES, les sédiments, le sol et sur les organismes aquatiques. De manière similaire aux HAP, les PCB ont un faible S_w et ont les $\log K_{OW}$ et $\log K_{OC}$ importants ; les données synthétiques des propriétés des HAP, Me-HAP et PCB sont disponibles dans Rabodonirina et al. (2015). Ces molécules sont omniprésentes dans l'eau de rivière, l'eau côtière, et celle des estuaires, ainsi que dans les sédiments. De plus, avec leurs caractères lipophiles, ces molécules s'accumulent très facilement dans les organismes et en particuliers dans les organismes riches en tissus lipidiques. Une fois bio-accumulées, ces molécules peuvent être transportées tout au long de la chaîne trophique. Les HAP et les PCB sont extrêmement stables dans des conditions normales de l'environnement et peuvent alors causer des effets nocifs longtemps, une fois introduits dans l'environnement.

Les fortes corrélations avec les distributions et le $\log K_{OC}$, ou K_{OW} ou S_w ont été rapportées pour les HAP et les PCB (Rabodonirina et al., 2015). Les PCB en phase dissoute ne représentent qu'une petite fraction de PCB totaux en raison de leur caractère hydrophobe. Ils s'associent rapidement à des matières en suspension (MES), des sédiments, et les

organismes vivants. Pour les pesticides et les produits pharmaceutiques, leurs propriétés physico-chimiques varient fortement en fonction des molécules. Dans la globalité, ils se solubilisent relativement bien dans l'eau. Pour le cas des antibiotiques de type TCs, SAs et FQs, leurs concentrations dans la phase dissoute représentent respectivement de 94, 86 et 83% (Tlili et al., 2016a). Pour les pesticides, leurs S_w varient de quelques mg/L à quelques g/L ; leurs concentrations dans les eaux de surface ne sont dominantes dans la phase dissoute. Pour les HAP et les PCB, leurs propriétés physico-chimiques sont présentées dans la figure I-12. La figure montre que le $\log K_{ow}$, $\log K_{oc}$ et S_w des HAP varient en fonction du nombre de cycles aromatiques. De même pour les PCB, leurs propriétés varient en fonction du nombre d'atomes de chlore (Figure I-12).

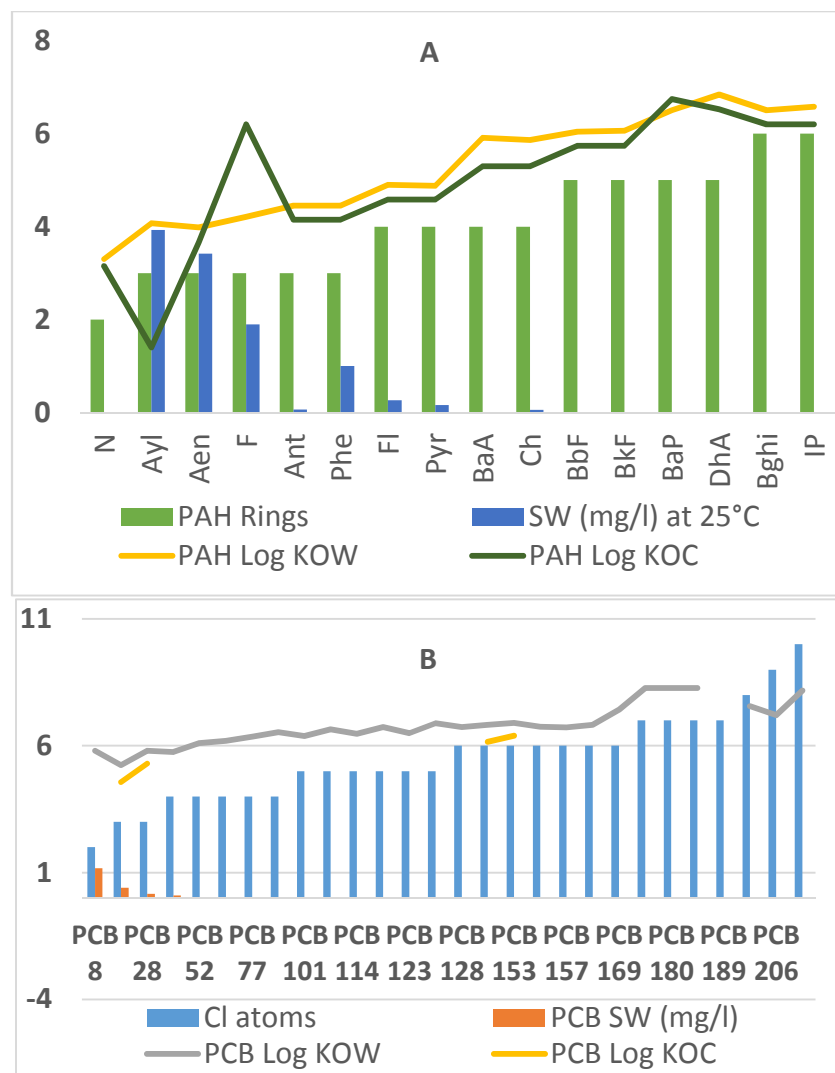
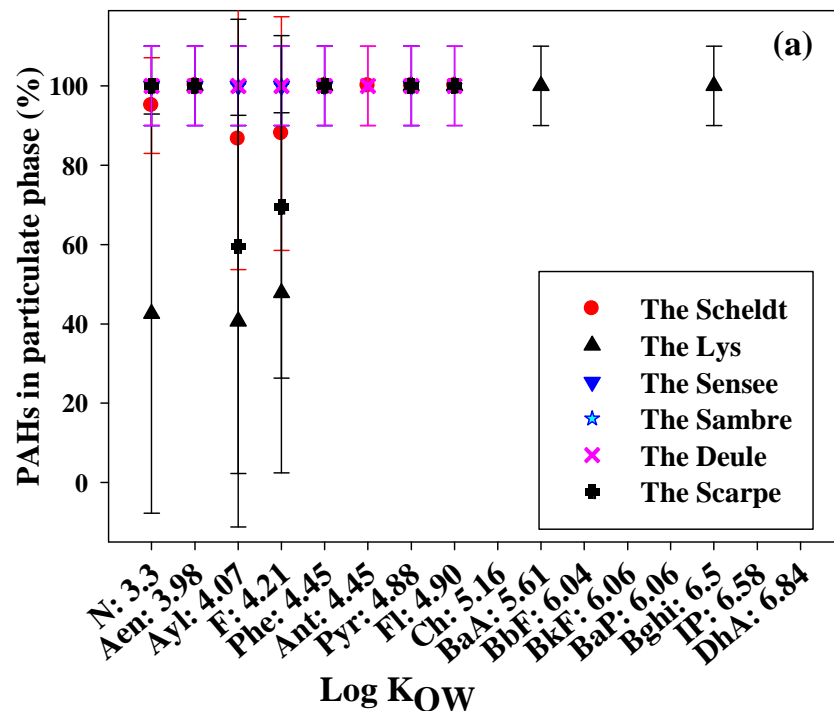


Figure I-12: Solubilité dans l'eau (S_w), et coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{ow}$) et octanol-carbone organiques ($\log K_{oc}$) pour des HAP et des PCB en fonction du nombre de (A) cycles aromatiques des HAP et (B) des atomes de chlore des PCB (Merhaby et al., 2016A)

Ces propriétés ($\log K_{OW}$, $\log K_{OC}$, S_w) contrôlent leurs dispersions et leurs devenir dans l'environnement. A titre d'exemple, la figure I-13 présente la relation entre les propriétés physico-chimiques ($\log K_{OW}$ et S_w) des HAP et leurs dispersions dans la phase dissoute et particulaire de l'eau de surface provenant de la Région Nord-Pas-de-Calais. Les 16 HAP qui ont le $\log K_{OW}$ élevé (≥ 3) se présentent majoritairement dans la phase particulaire. Les HAP qui ont le $\log K_{OW}$ compris entre 3,3 et 4,21, leurs concentrations détectées dans la phase particulaire représentent la majorité qui n'est pas systématique ; dans certaines rivières (La Lys sur la figure I-13-a), leurs concentrations dans la phase particulaire sont $\leq 50\%$. Pour les HAP qui ont le $\log K_{OW} \geq 4,45$, leurs moyennes de concentrations sont à 100% associées à des particules. De même, seuls les HAP qui ont la $S_w \geq 1,9$ mg/L se présentent significativement dans la phase dissoute. Pour les HAP qui ont le $S_w \leq 1$, aucun n'est détecté dans la phase dissoute (Figure I-13-b).



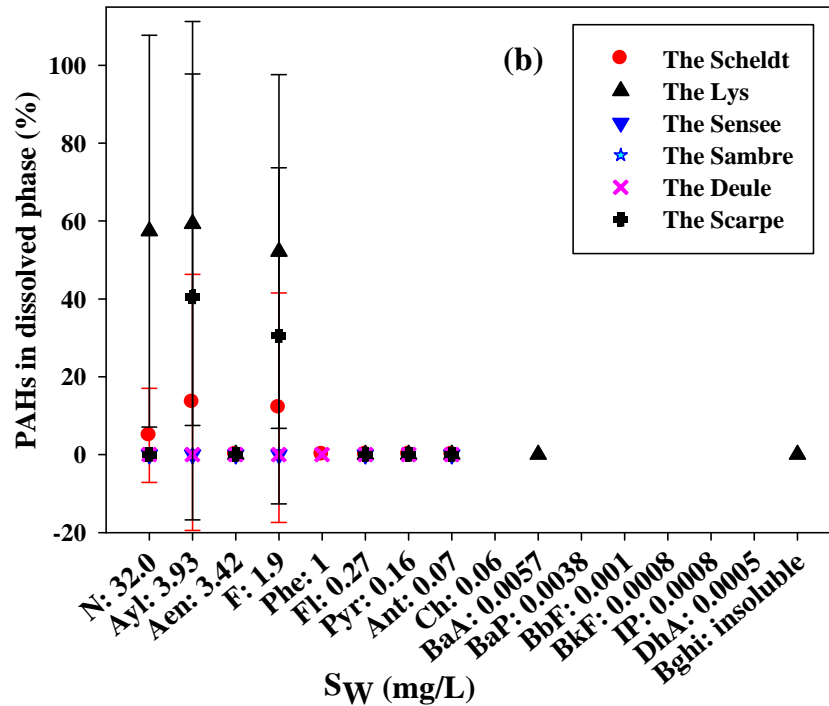


Figure I-13: Distribution des HAP en phase dissoute et particulaire en fonction de leurs logK_{OW} et S_w (Rabodonirina et al., 2015)

I-4. Impacts et réglementation

Dans sa globalité, la toxicité des contaminants reste un débat permanent parce que les différents se caractérisent par des tensions, entre l'importance commerciale, sociétale et les impacts sur la santé humaine et sur l'environnement. Même si, une grande variété d'études de terrain et de laboratoire révèle une forte exposition et une toxicité évidente pour la santé humaine et l'écosystème, les valeurs des normes et la réglementation sont fixées, à ce jour, pour seulement une minorité de molécules.

La présence des micropolluants organiques dans l'environnement dégrade fortement la qualité des milieux et peut engendrer des perturbations du fonctionnement écologique. L'impact des micropolluants sur l'environnement et sur la santé humaine est devenu une préoccupation majeure à l'échelle mondiale et en particulier dans les régions anthropisées. La préservation de la qualité de l'eau en milieu naturel est un enjeu capital à la fois pour la génération actuelle et pour les générations futures. Dans l'Union Européenne, la préservation de la qualité des milieux aquatiques est devenue un des enjeux majeurs qui a fait l'objet d'une évolution réglementaire. L'objectif est de diminuer les concentrations de ces substances dangereuses dans les eaux de surface. La directive n° 76/464/CEE a été établie le 4 mai 1976 pour réglementer les rejets de substances toxiques dans les milieux aquatiques. Puis, la DCE

2000/60/CE du 23 octobre 2000 du Parlement Européen a établi un cadre communautaire pour la protection et la gestion des eaux. L'objectif était d'atteindre d'ici à 2021 le bon état des différents milieux aquatiques sur tout le territoire européen. La circulaire du Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (MATE) du 4 février 2002 prévoit une action nationale de recherche et de réduction des rejets des substances dangereuses dans l'eau (RSDE). La Circulaire du 07 mai 2007 définit les normes de qualité environnementale (NQE) des substances prioritaires et des substances dangereuses prioritaires de la DCE. Enfin, un plan national d'actions 2010-2013 a été mis en place et prévoit d'agir à la source sur les secteurs d'activités les plus contributeurs et d'intervenir sur les milieux les plus dégradés.

Dans les milieux aquatiques, les micropolluants présents dans les eaux de surface peuvent perturber le métabolisme des différents organismes conduisant de multiples effets tels la mortalité précoce et le dysfonctionnement des systèmes reproducteurs. Ces micropolluants peuvent modifier la structure des communautés aquatiques et, pour certains entre eux, s'accumuler le long des chaînes trophiques jusqu'à atteindre les êtres humains. La Directive Cadre sur l'Eau liste 45 substances/groupes de substances comme prioritaires et fixe des normes de qualités environnementales (NQE) à respecter pour les eaux de surface (EC 2013). Ces molécules, avec leurs valeurs NQE, sont présentées dans le tableau I-8 ci-dessous.

Tableau I-8 : Liste des substances prioritaires prises en compte dans le domaine de l'eau et leurs valeurs NQE (http://www.ineris.fr/aida/consultation_document/26932). NQE : Normes de qualités environnementales ; MA : Moyenne annuelle ; CMA : Concentration maximale admissible.

N°	Nom	Numéro de CAS ⁽¹⁾	NQE-MA ⁽²⁾ Eaux de surface intérieures ⁽³⁾ (µg/L)	NQE-MA ⁽²⁾ Autres eaux de surface (µg/L)	NQE-CAM ⁽⁴⁾ Eaux de surface intérieures ⁽³⁾ (µg/L)	NQE-CAM ⁽⁴⁾ Autres eaux de surface (µg/L)	NQE Biote ⁽¹²⁾ (µg/kg poids humide)
1	Alachlore	15972-60-8	0,3	0,3	0,7	0,7	
2	Anthracène	120-12-7	0,1	0,1	0,1	0,1	
3	Atrazine	1912-24-9	0,6	0,6	2,0	2,0	
4	Benzène	71-43-2	10	8	50	50	
5	Diphényléthers bromés ⁽⁵⁾	32534-81-9			0,14	0,014	0,0085
6	Cadmium et ses composés (suivant les classes de dureté de l'eau) ⁽⁶⁾	7440-43-9	≤ 0,08 (classe 1) 0,08 (classe 2) 0,09 (classe 3) 0,15 (classe 4) 0,25 (classe 5)	0,2	≤ 0,45 (classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)	≤ 0,45 (classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)	
6 bis	Tétrachlorure de carbone ⁽⁷⁾	56-23-5	12	12	Sans objet	Sans objet	
7	Chloroalcanes C10- 13 ⁽⁸⁾	85535-84-8	0,4	0,4	1,4	1,4	
8	Chlorfenvinphos	490-90-6	0,1	0,1	0,3	0,3	
9	Chlopyrifos	2991-88-2	0,03	0,03	0,1	0,1	

	(éthylchlorpyrifos)						
9 bis	Pesticides cyclodiènes : Aldrine ⁽⁷⁾ Dieldrine ⁽⁷⁾ Endrine ⁽⁷⁾ Isodrine ⁽⁷⁾	309-00-2 67-57-1 72-20-8 465-73-6	$\Sigma = 0,01$	$\Sigma = 0,005$	Sans objet	Sans objet	
9 ter	DDT total ^{(7), (9)}	Sans objet	0,025	0,025	Sans objet	Sans objet	
	Para-para DDT ⁽⁷⁾	50-29-3	0,01	0,01			
10	1,2-dichloroéthane	107-06-2	10	10	Sans objet	Sans objet	
11	Dichlorométhane	75-09-2	20	20	Sans objet	Sans objet	
12	Di(2-ethylhexyle)- phthalate (DEHP)	117-81-7	1,3	1,3	Sans objet	Sans objet	
13	Diuron	330-54-1	0,2	0,2	1,8	1,8	
14	Endosulfan	115-29-7	0,005	0,0005	0,01	0,004	
15	Fluoranthène	206-44-0	0,0063	0,0063	0,12	0,12	30
16	Hexachlorobenzène	118-74-1			0,05	0,05	10
17	Hexachlorobutadiène	87-68-3			0,6	0,6	55
18	Hexachlorocyclohexane	608-73-1	0,02	0,002	0,04	0,02	
19	Isoproturon	34123-59-6	0,3	0,3	1,0	1,0	
20	Plomb et ses composés	7439-92-1	1,2 ⁽¹³⁾	1,3	14	14	
21	Mercure et ses composés	7439-97-6			0,07	0,07	20
22	Naphtalène	91-20-3	2	2	130	130	
23	Nickel et ses composés	7440-02-0	4 ⁽¹³⁾	8,6	34	34	
24	Nonylphénols (4- nonylphénol)	84852-15-3	0,3	0,3	2,0	2,0	
25	Octylphénols (4-(1,1',3,3'- tétraméthylbutyl)- phénol)	140-66-9	0,1	0,01	Sans objet	Sans objet	
26	Pentachlorobenzène	608-93-5	0,007	0,0007	Sans objet	Sans objet	
27	Pentachlorophénol	87-86-5	0,4	0,4	1	1	
28	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ⁽¹¹⁾	Sans objet	Sans objet	Sans objet	Sans objet	Sans objet	
	Benzo(a)pyrène	50-32-8	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	0,27	0,027	5
	Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	Voir note 11	Voir note 11	0,017	0,017	Voir note 11
	Benzo(k)fluoranthène	207-08-9	Voir note 11	Voir note 11	0,017	0,017	Voir note 11
	Benzo(g,h,i)perylène	191-24-2	Voir note 11	Voir note 11	$8,2 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-4}$	Voir note 11
	Indeno(1,2,3-cd)- pyrène	193-39-5	Voir note 11	Voir note 11	Sans objet	Sans objet	Voir note 11
29	Simazine	122-34-9	1	1	4	4	
29 bis	Tétrachloroéthylène ⁽⁷⁾	127-18-4	10	10	Sans objet	Sans objet	
29 ter	Trichloro-éthylène ⁽⁷⁾	79-01-6	10	10	Sans objet	Sans objet	
30	Composés du tributylétain-cation)	36643-28-4	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015	
31	Trichlorobenzène	12002-48-1	0,4	0,4	Sans objet	Sans objet	
32	Trichlorométhane	67-66-3	2,5	2,5	Sans objet	Sans objet	
33	Trifluraline	1582-09-8	0,03	0,03	Sans objet	Sans objet	
34	Dicofol	115-32-2	$1,3 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-5}$	Sans objet ⁽¹⁰⁾	Sans objet ⁽¹⁰⁾	33
35	Acide perfluorooctane- sulfonique et ses dérivs (perfluoro- octane-sulfonate PFOS)	1763-23-1	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	36	7,2	9,1
36	Quinoxylène	124495	0,15	0,015	2,7	0,54	
37	Dioxines et composés de type dioxine	Annexe X de la directive 2000/60/CE			Sans objet	Sans objet	Somme de PCDD +PCDF + PCB-TD $0,0065 \mu\text{g.kg}^{-1}$ TEQ ⁽¹⁴⁾
38	Aclonifène	74070-46-5	0,12	0,012	0,12	0,012	
39	Bifénox	42576-02-3	0,012	0,0012	0,04	0,004	
40	Cybutryne	28159-98-0	0,0025	0,0025	0,016	0,016	
41	Cyperméthrine	52315-07-8	8×10^{-5}	8×10^{-6}	6×10^{-4}	6×10^{-5}	
42	Dichlorvos	62-73-7	6×10^{-4}	6×10^{-5}	7×10^{-4}	7×10^{-5}	

43	Hexabromocyclododécane (HBCDD)	Annexe X de la directive 2000/60/CE	0,0016	0,0008	0,5	0,05	167
44	Heptachlore et époxyde d'heptachlore	76-44-8/ 1024-57-3	2×10^{-7}	1×10^{-8}	3×10^{-4}	3×10^{-5}	$6,7 \times 10^{-3}$
45	Terbutryne	886-50-0	0,065	0,0065	0,34	0,034	

⁽¹⁾ CAS : Chemical Abstracts Service.

⁽²⁾ Ce paramètre est la norme de qualité environnementale exprimée en valeur moyenne annuelle (NQE-MA). Sauf indication contraire, il s'applique à la concentration totale de tous les isomères.

⁽³⁾ Les eaux de surface intérieures comprennent les rivières et les lacs et les masses d'eau artificielles ou sérieusement modifiées qui y sont reliées.

⁽⁴⁾ Ce paramètre est la norme de qualité environnementale exprimée en concentration maximale admissible (NQE-CMA). Lorsque les NQE-CMA sont indiquées comme étant « sans objet », les valeurs retenues pour les NQE-CMA sont considérées comme assurant une protection contre les pics de pollution à court terme dans les rejets continus, dans la mesure où elles sont nettement inférieures à celles définies sur la base de la toxicité aiguë.

⁽⁵⁾ Pour le groupe de substances prioritaires dénommé « Diphényléthers bromés » (n°5), les NQE renvoient à la somme des concentrations des congénères portant les numéros 28, 47, 99, 100, 153 et 154.

⁽⁶⁾ Pour le Cadmium et ses composés (n°6), les valeurs retenues pour les NQE varient en fonction de la dureté de l'eau telle que définie suivant les cinq classes suivantes : classe 1 : <40 mg CaCO₃/l ; classe 2 : 40 à <50 mg CaCO₃/l ; classe 3 : 50 à <100 mg CaCO₃/l ; classe 4 : 100 à <200 mg CaCO₃/l et classe 5 : ≥200 mg CaCO₃/l.

⁽⁷⁾ Cette substance n'est pas une substance prioritaire mais un des autres polluants pour lesquels les NQE sont identiques à celles définies dans la législation qui s'appliquait avant le 13 janvier 2009.

⁽⁸⁾ Aucun paramètre indicatif n'est prévu pour ce groupe de substances. Le ou les paramètres indicatifs doivent être déterminés par la méthode d'analyse.

⁽⁹⁾ Le DDT total comprend la somme des isomères suivants : 1,1,1-trichloro-2,2 bis (p-chlorophényl)éthane (n° CAS : 50-29-3 ; n° UE : 200-024-3) ; 1,1,1-trichloro-2 (o-chlorophényl)-2-(p-chlorophényl)éthane (n° CAS : 789-02-6 ; n° UE : 212-332-5) ; 1,1-dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl)éthylène (n° CAS : 72-55-9 ; n° UE : 200-784-6) ; et 1,1-dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl)éthane (n° CAS : 72-54-8 ; n° UE : 200-783-0).

⁽¹⁰⁾ Les informations disponibles ne sont pas suffisantes pour établir une NQE-CMA pour ces substances.

⁽¹¹⁾ Pour le groupe de substances prioritaires dénommé « hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) » (n° 28), la NQE pour le biote et le NQE-MA dans l'eau correspondante se rapportent à la concentration des benzo(a)pyrène, sur la toxicité duquel elles sont fondées. Le benzo(a)pyrène peut être considéré comme un marqueur des autres HAP et, donc, seul le benzo(a)pyrène doit faire l'objet d'une surveillance aux fins de la comparaison, la NQE pour le biote ou la NQE-MA dans l'eau correspondante.

⁽¹²⁾ Sauf indication contraire, la NQE pour le biote se rapporte aux poissons. En lieu et place, un autre taxon de biote, ou une autre matrice, peut faire l'objet de la surveillance pour autant que la NQE appliquée assure un niveau de protection équivalent. Pour les substances n°s 15 (fluoranthène) et 28 (HAP), la NQE pour le biote se rapporte aux crustacés et mollusques. Aux fins de l'évaluation de l'état chimique, la surveillance de fluoranthène et des HAP chez les poissons n'est pas appropriée. Pour la substance n° 37 (dioxines et composés de type dioxine), la NQE pour le biote se rapporte aux poissons, crustacés et mollusques, en conformité avec l'annexe, section 5.3, du règlement (UE) n° 1259/2011 de la Commission du 2 décembre 2011 modifiant le règlement (CE) n°1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en dioxines, en PCB de type dioxine et en PCB autres que ceux de type dioxine des denrées alimentaires (JO L 320 du 3.12.2011, p. 18).

⁽¹³⁾ Ces NQE se rapportent aux concentrations biodisponibles des substances.

⁽¹⁴⁾ PCDD : dibenzo-p-dioxines polychlorés ; PCDF : dibenzofurannes polychlorés ; PCB-TD : biphényles polychlorés de type dioxine ; TEQ : équivalents toxiques conformément aux facteurs d'équivalence toxique 2005 de l'Organisation mondiale de la santé. »

Les valeurs de NQE ont été fixées, pour ces substances ou groupes de substances, sur les bases de leurs impacts évidents pour l'environnement. Cependant, pour certaines molécules, qui représentent la majorité, aucune valeur NQE n'est fixée en raison de données disponibles insuffisantes. Par exemple, les pesticides ont, des caractères toxiques, bioaccumulables, des capacités à être transportés sur de grandes distances, les pesticides organochlorés sont parmi les composés les plus critiques et certains d'entre eux sont inclus dans la liste des polluants prioritaires de la Convention de Stockholm (2006). Leurs impacts sont très sévères et observés à l'échelle mondiale. Rien qu'aux Etats-Unis, 72 millions d'oiseaux meurent chaque année de l'ingestion de pesticides répandus (United States Fish and Wildlife Service, 01/2011). Les pesticides affectent toutes les autres espèces vivantes avec des conséquences multiples telles que l'affaiblissement des défenses immunitaires, la baisse de la fertilité, une modification des comportements, des malformations, et des empoisonnements directs. En conséquence, pour plusieurs entre eux, les concentrations moyennes annuelles ou maximales à ne pas dépasser ont été fixées pour les eaux de surface (Tableau I-8). Alors que les bisphénols ou les phtalates (sauf le DEHP) n'ont pas de valeur NQE fixée par la DCE. Pour les hydrocarbures, dans l'Union Européenne, seulement 6 HAP (Naphtalène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluorène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(g,h,i)Perylène, Indeno(1,2,3-cd)-pyrène) et le benzène possèdent des normes fixées pour la qualité de l'environnement (Tableau I-8). Pour l'US-EPA, 16 HAP ont été classés comme substances prioritaires. Pour les phtalates, six (DMP, DEP, DnBP, BBzP, DEHP et DnOP) sont inclus dans la liste des polluants prioritaires établis par les US-EPA, l'UE et en Chine. Cependant, seule la concentration de DEHP a été fixée pour les eaux de surface par la DCE; elle est fixée à 1,3 µg/L.

Pour les bisphénols, leur suivi dans l'environnement n'est régi, ni par la réglementation française, ni au niveau européen. Actuellement, il n'y a pas de recensement de cette substance dans l'environnement, ni au niveau français (Agence de l'eau, DRIRE, BASOL, BASIAS, IREP, IFEN, BRGM, BDREP), ni au niveau européen (EPER (U25), REACH). Le BPA est un oestrogéno-mimétique, c'est-à-dire qu'il a la capacité de se fixer aux récepteurs alpha et bêta des oestrogènes. Il a la capacité de migrer de ses contenants vers l'aliment ou la boisson qui est à son contact. L'exposition à des faibles doses de BPA contenant des produits de consommation courante peut conduire à un effet de perturbation endocrinienne, l'apparition de troubles de la reproduction, de l'obésité, du diabète, de dysfonctionnements thyroïdiens et des cancers du sein ou de la prostate. Le règlement CE n°

1272/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 a harmonisé le système de classification et d'étiquetage des substances chimiques à l'échelle européenne. Cependant, il n'inscrit pas BPF et BPS dans ce règlement. Et ces deux bisphénols ne possèdent pas, à ce jour, d'étiquetage officiel harmonisé au niveau de l'Union Européenne. Le BPF et BPS ne sont pas inclus dans la liste des substances prioritaires de la DCE (Directive 200/60 du 23 octobre modifiée). En Europe, le BPS est autorisé dans les matières plastiques et articles destinés à être en contact avec les aliments, avec un taux de migration de 0,05 mg/kg (Règlement 10/2011 de la Commission). Le BPF n'est pas cité par cette directive mais il est interdit dans les matières plastiques et articles destinés à être en contact avec les aliments. Pareillement pour les produits pharmaceutiques et les PCB dans l'environnement, à ce jour, la DCE n'a pas fixé de normes pour la qualité environnementale (NQE).

A part la Directive Cadre sur l'Eau, il y a plusieurs autres normes ou recommandations qui peuvent être des valeurs spécifiques aux pays, aux Etats ou adoptées à l'échelle mondiale. Ces valeurs peuvent être différentes d'un pays à l'autre en fonction des objectifs spécifiques. A titre d'exemple, pour le DEHP, la DCE fixe une valeur de 1.3 µg/L pour assurer une qualité environnementale alors que Butwell et al. (2001) ont rapporté une valeur EQS (environmental quality standards) de 20 µg/L. Les lignes directrices australiennes et néo-zélandaises pour la qualité des eaux de surfaces et des eaux marines ont rapporté des concentrations assez élevées pour le DEP ; ces concentrations sont de 3 mg/L, 3.7 mg/L, 4.3 mg/L et 5.1 mg/L pour protéger respectivement 99%, 95%, 90% et 80% des espèces. Une compilation sur les différentes valeurs des normes, recommandations ou guides sur les phthalates a été synthétisée dans Net et al. (2015d).

CHAPITRE II

Activité de recherche sur l'optimisation des Méthodes Analytiques

CHAPITRE II

Activité de recherche sur l'optimisation des Méthodes Analytiques

L'adoption de la directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 (JOCE du 22 décembre 2000) implique une action nationale de recherche et de réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux (RSDE). Les pollutions induites par les micropolluants dans les milieux aquatiques sont devenues une source de préoccupation très sérieuse qui nécessite la réalisation d'études pour mieux appréhender le comportement, le devenir et les impacts potentiels afin d'apporter des solutions appropriées. Néanmoins, si la nécessité de protéger à la fois quantitativement et qualitativement les ressources en eau et les écosystèmes, les outils permettant d'apporter un diagnostic sur l'état actuel des milieux restent à définir.

Les techniques d'échantillonnage, d'extraction et d'analyse évoluent au fur et à mesure des évolutions scientifiques et technologiques. Actuellement, plusieurs techniques adéquates pour la détermination des concentrations de micropolluants organiques, présents à l'état de trace dans l'environnement, sont disponibles. Cependant, aucune technique n'est appropriée pour étudier l'ensemble des micropolluants organiques présents dans l'environnement, car chacune d'entre elles permet d'accéder à une résolution spécifique. Les techniques employées dépendent donc bien évidemment des objectifs des recherches ou des programmes. A titre d'exemple, les échantillonnages peuvent être effectués de manière active ou passive. Et encore, l'échantillonnage actif peut être effectué de différentes manières : l'échantillonnage ponctuel, l'échantillonnage multiple et l'échantillonnage moyenné. Chaque technique ne présente pas la même performance, ni le même coût d'opération et ne fournit pas les mêmes informations. De même, plusieurs techniques d'extraction et de quantification sont également reconnues comme appropriées pour les études des micropolluants organiques tels que les pesticides, les HAP, les PCB, les phtalates, les bisphénols et les résidus de médicaments dans les matrices environnementales. Le choix d'une technique appropriée dépend cependant des objectifs de recherche. Si les différentes techniques s'opèrent différemment, elles peuvent être des alternatives ou complémentaires entre elles. A ce jour, plusieurs milliers de molécules

organiques dangereuses sont présentes dans l'environnement. Chaque molécule possède des propriétés physico-chimiques propres qui rendent impossible l'analyse simultanée de l'ensemble des molécules. De plus, une fois présentes dans l'environnement, certaines molécules peuvent s'associer fortement à des matrices des milieux, rendant ainsi les analyses encore plus difficiles. En raison des grandes variétés des propriétés physicochimiques, des effets de vieillissement et de leurs faibles teneurs dans l'environnement, la quantification de ces molécules s'avèrent généralement difficile. Elles nécessitent des étapes préalables de développement, d'optimisation et de validation des méthodes.

La surveillance de la qualité des milieux aquatiques peut se faire en deux étapes: la caractérisation de polluants (nature et niveau de concentration) et l'évaluation de leurs effets sur les organismes du milieu. Le premier challenge des études environnementales repose sur le développement de méthodes d'analyses polyvalentes, fiables et robustes pour caractériser les polluants dans différentes matrices. Il est également important de noter que ces composés présentent des propriétés physico-chimiques très variées en termes de polarité, d'acidité, de thermo-sensibilité etc., ce qui rend difficile l'optimisation des méthodes d'analyses simultanées. Actuellement, faute d'une base de données suffisante, l'étude précise du comportement, du devenir et des impacts de la plupart de ces molécules se heurte à un manque d'information. En effet, la réduction de RSDE est une étape essentielle pour éviter des conséquences dommageables et irréversibles pour l'écosystème, les ressources en eau et la santé humaine. Un des volets de mes travaux s'oriente dans ce sens ; il vise à développer des techniques fiables de mesure des contaminants organiques dans l'environnement. Ce volet permet par la suite d'évaluer des états de contamination des milieux, des impacts associés et proposer d'éventuelles précautions ou de remédiation des milieux altérés.

II-1. Optimisation d'extraction des hydrocarbures des sédiments par ASE

L'extraction et l'analyse des polluants organiques à partir de matrices telles que les sédiments, constituent une étape essentielle dans la recherche environnementale. Cependant, l'extraction pour l'analyse quantitative peut se révéler difficile, car ces composés sont présents à l'état de traces et peuvent être fortement liés à la matrice. Par conséquent, la précision des analyses environnementales dépend en grande partie de l'efficacité et de la robustesse de l'étape d'extraction. Dans ce travail, une procédure d'extraction séquentielle par ASE (Accelerated Solvent Extraction) a été appliquée pour extraire des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques polycycliques (HAP, Me-PAH et *n*-alcanes) dans des sédiments. En effet,

l'analyse des hydrocarbures dans les sédiments comprend généralement l'étape d'extraction, et d'analyse chromatographique. L'extraction d'hydrocarbures à partir de sédiments est classiquement réalisée par extraction Soxhlet. Malheureusement, cette technique est longue et nécessite de grands volumes de solvants organiques. D'autres techniques d'extraction ont également été développées, non seulement dans le but de réduire le volume de solvants et le temps d'extraction, mais aussi d'améliorer le rendement et la reproductibilité. Ces techniques comprennent l'extraction assistée par micro-ondes (MAE), l'extraction par fluide supercritique (SFE) et l'extraction accélérée par solvant (ASE). Parmi ces techniques, ASE, aussi connue comme extraction liquide sous pression (PLE), reste un outil efficace pour extraire des micropolluants des différentes matrices solides.

L'ASE a reçu une attention croissante en raison de sa facilité de mise en œuvre, un gain de temps, mais aussi parce qu'elle permet d'extraire à haute pression ce qui signifie que les solvants peuvent être chauffés à des températures élevées et supérieures à leur point d'ébullition. Ceci rend la technique beaucoup plus efficace pour dissoudre les micropolluants à partir de la matrice solide. De plus, l'ASE maintient des conditions d'extraction constantes et offre une bonne reproductibilité par son automatisation. Cependant, la capacité d'extraction d'un composé à partir d'une matrice solide telle que les sédiments dépend de la nature des composés, la nature des solvants et des conditions opérationnelles avec lesquelles l'extraction est effectuée.

Le protocole d'extraction a été développé pour 26 HAP, y compris les 16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA, pour 18 homologues HAP alkylés (Me-HAP) et pour 29 *n*-alcanes (de *n*-C12 à *n*-C40). Une série de 30 expériences a été effectuée pour la détermination des conditions optimales d'extraction. Quatre paramètres sont étudiés, ce sont : la pression, la température, le temps d'extraction et la nature du solvant. En effet six facteurs principaux sont connus pour influencer, de manière significative, l'efficacité de l'extraction ASE des micropolluants organiques à partir des sédiments. Ce sont la température, la pression, la nature du solvant, le temps d'extraction, le nombre de cycles et le volume de solvant utilisé pour le rinçage de l'extraction. Cependant, le nombre de cycles d'extraction et le volume de solvant utilisé pour le rinçage n'ont pas été considérés comme des paramètres variables dans cette étude et ils ont été fixés à 60% de rinçage associé à deux cycles d'extraction. Ce volume de solvant pour le rinçage a été préalablement optimisé dans notre laboratoire. Et des essais préliminaires ont montré que l'augmentation du nombre de cycles d'extraction ($n \geq 3$) n'a pas fourni une amélioration significative sur l'extraction des analytes cibles comparée à 2 cycles

d'extraction. En outre, on a observé que le colmatage de la cellule ASE se produit plus fréquemment avec trois cycles d'extraction. C'est pour cette raison que, dans cette étude, seuls quatre paramètres, qui sont la température, la pression, la nature du solvant et la durée d'extraction statique, ont été choisis pour déterminer les conditions optimales. Une température élevée améliore la diffusion de composés organiques à travers les sédiments et améliore également la désorption et la solubilisation des analytes à partir de sédiments. Les variables sélectionnées dans cette étude et leurs niveaux de variation sont résumés dans le tableau II-1.

Tableau II-1: Facteurs et leurs niveaux de variables codées et naturelles (Net et al., 2014a)

Variable	Factor	Level				
		- α	-1	0	+1	+ α
X1	Temperature (°C)	40	70	100	130	160
X2	Pressure (MPa)	8	10	12	14	16
X3	Solvent (DCM/mixture*) (%)	0	25	50	75	100
X4	Static extraction time (min)	(2 x 3)	(2 x 6)	(2 x 9)	(2 x 12)	(2 x 15)

* Mixture corresponds to a mixture of hexane and acetone 1/1 v/v.

Les extraits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS et GC-FID) après l'étape de purification et de pré-concentration. L'analyse des résultats a été réalisée à l'aide d'un modèle mathématique en utilisant le logiciel d'analyse statistique et graphique (Modde 5.0, Umetrics, Suède). Ce modèle mathématique permet d'étudier les effets de chaque paramètre, les interactions entre eux, et permet aussi de visualiser facilement les réponses sous forme de courbes de surface de réponse. Un exemple des effets et des interactions entre chaque paramètre est résumé sur la figure II-1. Les résultats indiquent que la température (T) a une influence importante et positive sur l'extraction des hydrocarbures des sédiments. Cette observation est en accord avec la plupart des études analytiques utilisant la procédure d'extraction ASE. Les rendements d'extraction augmentent avec la hausse de la température. En outre, les interactions entre T et d'autres facteurs sont généralement positives et significatives. En revanche, la combinaison de T avec la présence de DCM a un effet négatif pour les Me-HAP et non significatif pour les HAP et les *n*-alcanes (Figure II-1).

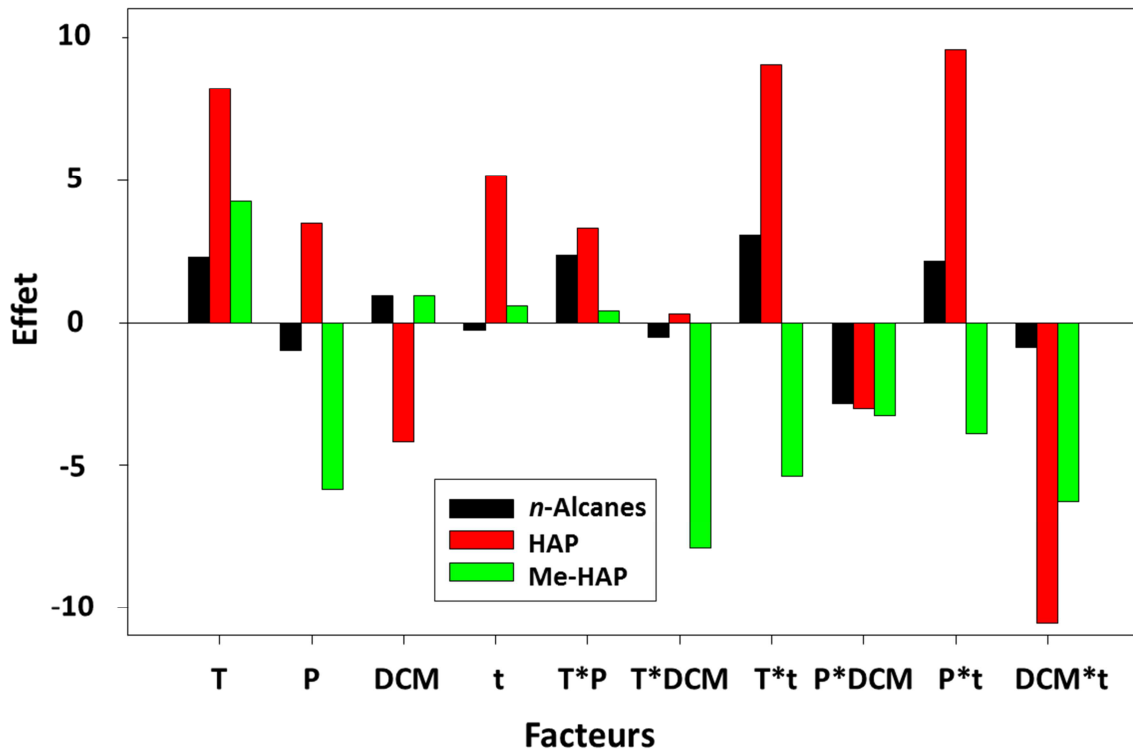


Figure II-1: Effets de différents facteurs sur l'extraction de HAP, Me-HAP et *n*-alcanes (Net et al., 2014a).

Bien que le DCM ait été couramment utilisé comme solvant d'extraction, les résultats ont montré qu'il a un effet négatif pour l'extraction des hydrocarbures. Les effets principaux et les interactions par rapport au DCM ont été révélés négatifs ou négligeables. Pour la pression (P), elle influence légèrement les performances d'extraction quand elle passe d'une valeur faible (10 MPa) à une valeur élevée (14 MPa). Cependant, la pression haute (14 MPa) est préférable car un effet positif peut être observé pour les facteurs d'interaction associés à P, T et t (temps). Même si les variations de pression ne modifient pas de façon significative l'efficacité de l'extraction, une pression haute permet de maintenir le solvant dans un état liquide, ce qui limite en même temps l'évaporation éventuelle des composés de faible poids moléculaire. La dernière variable est le temps d'extraction (t), qui a un effet positif sur l'extraction. Le niveau de P est alors fixé à une valeur élevée (14 MPa) et le solvant est fixé à une valeur faible (0% de DCM). En fixant ces paramètres à leurs valeurs optimales, d'autres paramètres sont davantage étudiés avec les courbes de surface de réponse. La figure II-2 présente quelques exemples de courbes de surface de réponse de HAP, Me-HAP et *n*-alcanes avec la P fixée à 14 MPa et 0% de DCM.

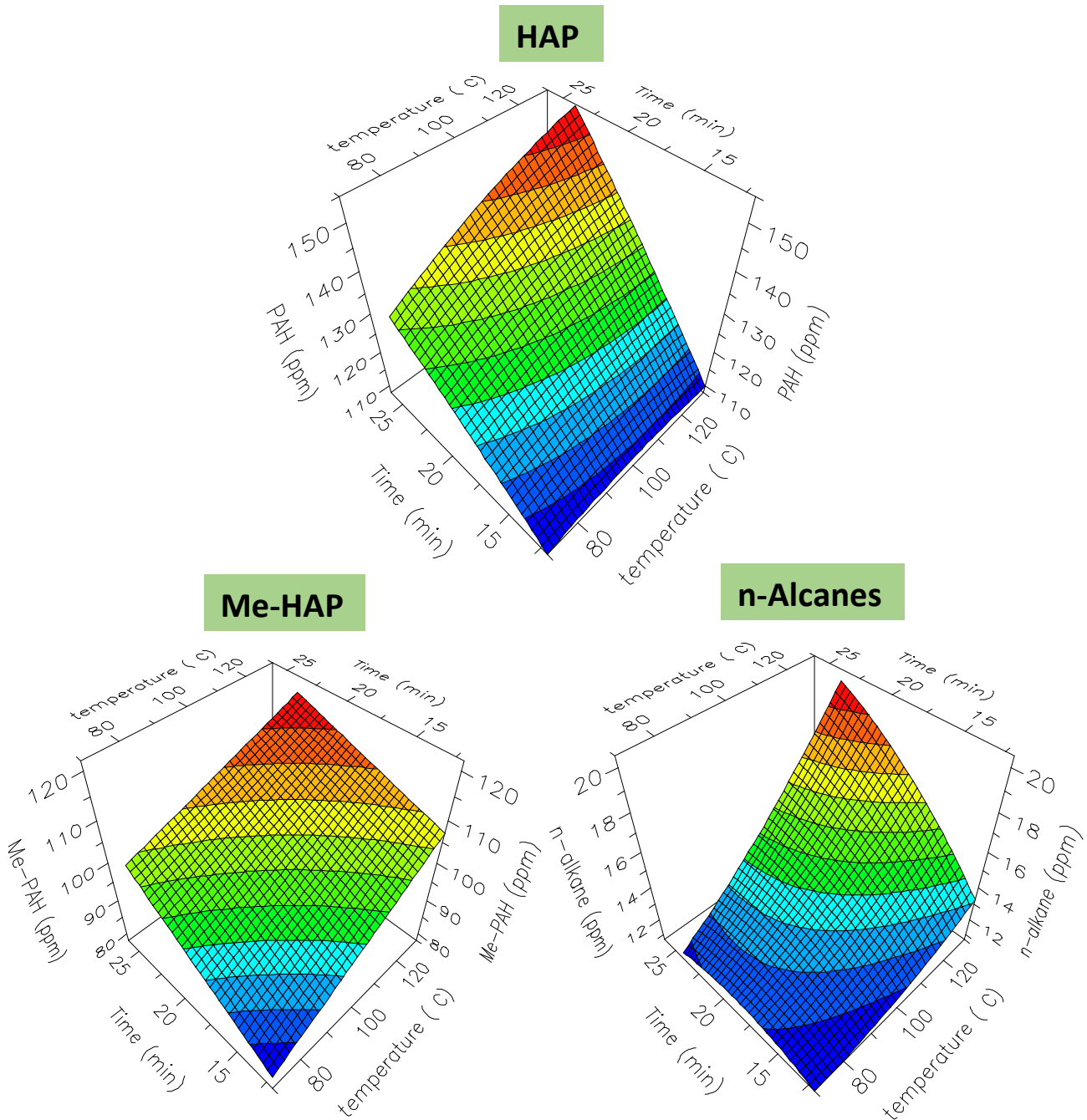


Figure II-2: Courbes de surface de réponse pour chaque famille d'hydrocarbures avec le niveau P élevé (14 MPa), le solvant faible (0% de DCM) (Net et al., 2014a).

Ces surfaces de réponse ont permis de définir le temps et la température pour une extraction simultanée de ces trois sous-groupes d'hydrocarbures. D'après les courbes de surface de réponse de rendement, on peut voir que la température et le temps d'extraction offrent de meilleurs résultats lorsqu'ils sont fixés à leur niveau élevé, respectivement 160 °C et 24 min. Une condition expérimentale a été fixée pour extraire simultanément des HAP, Me-PAH et *n*-alcane dans les sédiments. La procédure analytique a été validée en comparant les

valeurs prédites par le modèle, les valeurs théoriques des matériels standards de référence, et les valeurs expérimentales obtenues en analysant les standards certifiés. Le tableau II-2 présente les concentrations individuelles expérimentales, de HAP et Me-HAP dans les matériels standards de référence, obtenue avec la méthode optimisée. Les résultats de validations confirment la bonne efficacité d'extraction dans les conditions définies. Les conditions optimales pour l'extraction simultanée de HAP, Me-HAP et *n*-alcane sont alors fixées à 14 MPa pour la pression, 160 °C pour la température, de l'hexane/acétone (1/1 v/v) pour une durée d'extraction de 2 x 12 minutes.

Tableau II-2 : Validation de la méthode optimisée avec l'analyse de matériels de référence standards, NIST SRM 1944 (Net et al., 2014a)

PAH	Certified Value (mg.kg ⁻¹)	Experimental value (mg.kg ⁻¹)	Recovery %	Me-PAH	Certified Value (mg.kg ⁻¹)	Experimental Value (mg.kg ⁻¹)	Recovery %
Naphtalene	1.28±0.04	1.35±0.03	105	1-methyl naphthalene	0.47±0.02	0.85±0.07	180
Acenaphthene	0.39±0.03	0.44±0.01	113	2-methyl naphthalene	0.74± 0.06	0.54±0.06	73
Fluorene	0.48±0.04	0.38±0.01	79	1-methyl phenanthrene	1.7±0.1	2.11±0.19	124
Phénanthrene	5.27±0.22	5.43±0.72	103	2-methyl phenanthrene	1.90±0.06	1.79±0.16	94
Anthracene	1.13±0.07	1.48±0.30	131	9-methyl phenanthrene	1.6±0.2	1.22±0.11	76
Fluoranthene	8.92±0.32	11.96±0.43	134	3-methyl phenanthrene	2.1±0.1	2.54±0.23	121
Pyrene	9.70±0.42	11.04±0.60	114	2-methyl anthracene	0.58±0.04	0.65±0.00	112
Chrysen	4.86±0.10	5.26±0.17	108	1,7-dimethyl phenanthrene	0.62±0.02	0.50±0.03	80
Benz(a)anthracene	4.72±0.11	6.16±0.04	131	1-methyl fluoranthene	0.39±0.01	0.51±0.05	130
Benzo(b)fluoranthene	3.87±0.42	7.54±0.25	195	3-methyl fluoranthene	0.56±0.02	0.61±0.02	109
Benzo(k)fluoranthene	2.30±0.42	2.41±0.04	105	1-methyl pyrene	1.29±0.03	1.79±0.07	138
Benzo(a)pyrene	4.30±0.13	4.57±0.03	106	4-methyl pyrene	1.44±0.03	1.91±0.06	133

III-2. Optimisation d'extraction des pesticides dans l'eau par SPE

De nos jours, la contamination du milieu aquatique par les pesticides est une préoccupation majeure dans le monde entier. En raison de leur stabilité, de leur mobilité et de leurs effets à long terme sur les organismes vivants, les pesticides sont parmi les polluants les plus dangereux et les plus souvent surveillés dans l'environnement. L'outil permettant de

déterminer des niveaux de contamination est la première étape cruciale. Cependant, l'extraction pour l'analyse quantitative peut se révéler difficile parce que les pesticides sont présents à très faible teneur dans l'eau. Par conséquent, la précision des analyses environnementales dépend en grande partie de l'efficacité et la robustesse de l'étape d'extraction. Dans ce travail, la méthode d'extraction sur la phase solide (SPE) utilise des cartouches hydrophiles modifiées à base de polymère de styrène (HLB). Il s'agit d'optimiser une méthode pour extraire de l'eau, simultanément 34 pesticides organochlorés et organiques azotés. Cette optimisation s'effectue à l'aide d'un plan d'expérience avec l'emploi de logiciel « MODDE ». Une série de 34 expériences a été réalisée pour modéliser des conditions d'extraction optimales dans la procédure de SPE.

L'extraction des pesticides dans l'eau peut être effectuée selon différentes techniques telles que l'extraction liquide-liquide (LLE), la dispersion de matrice en phase solide (SMD), l'extraction par micro-onde, l'extraction SPE, la micro-extraction sur phase solide (SPME) et bien d'autres. Parmi ces techniques, SPE a reçu une attention croissante en raison de sa facilité de mise en œuvre, le gain de temps, l'élimination des émulsions, et par le fait qu'il réduit considérablement la quantité de solvant d'extraction. Aujourd'hui, la SPE est reconnue comme une méthode efficace pour la préparation incluant la pré-concentration et la purification des échantillons. En outre, elle présente un fort potentiel d'automatisation. En effet, même si les applications de LLE dans l'eau ont été acceptées comme la méthode standard, la procédure LLE nécessite un grand volume de solvant et une longue durée d'extraction. La micro-LLE a été ensuite proposée comme méthode de référence par l'US-EPA, mais cette technique ne permet pas de détecter des concentrations de pesticides présents à basse concentration ($< 0,1 \mu\text{g/L}$) telles que requiert la surveillance des pesticides dans l'eau potable en Europe.

Les rendements d'extraction SPE de chaque pesticide dépendent fortement de la matrice sorbante de la cartouche. Les données récoltées dans la littérature nous conduisent à choisir le HLB comme matrice sorbante de cartouches (El-Osmani et al., 2014a). A part la matrice sorbante, de nombreux facteurs influencent aussi de manière significative l'efficacité de l'extraction SPE. Parmi ces facteurs influents, cinq facteurs connus pour affecter l'efficacité d'extraction, ont été étudiés. Ce sont, le débit de percolation de l'échantillon, le pH de l'échantillon, le débit d'élution, la force ionique (addition de NaCl) et la nature de l'éluant. Les variables sélectionnées dans cette étude et leurs niveaux de variation sont résumés dans le tableau II-3.

Tableau II-3 : Facteurs et leurs niveaux de variables codées et naturelles. Trois niveaux de variables ont été testés dans cette étude, avec un débit d'échantillon variant entre 2 et 10 mL/min, un pH entre 3 et 9, le débit d'élution de 0,2 à 2 mL/min et de force ionique de 0 à 100 g/L de NaCl. L'éluant est une variable qualitative; la composition du solvant a été effectuée avec DCM/MeOH, AcOEt/MeOH et ACN/MeOH dans la proportion de 1/1, v/v (El-Osmani et al., 2014a)

Variable	Factor	Level		
		- 1	0	+1
X1	Sample flow rate (mL.min ⁻¹)	2 - 4	5 - 7	8 - 10
X2	pH	3	6	9
X3	Elution flow rate (mL.min ⁻¹)	0.2	0.5	1
X4	Ionic strength (g.L ⁻¹ of NaCl)	0	50	100
X5	Eluent (1/1 v/v)	DCM/MeOH	AcOEt//MeOH	ACN/MeOH

Une série de 34 expériences a été réalisée selon la conception du plan D-optimal. Ce modèle mathématique permet de réduire le nombre d'expériences en conservant les valeurs les plus précises. Les informations sur l'explication de ce choix de modèle, sur les niveaux de variables et sur les conditions opérationnelles d'extraction (le débit, le pH, la vitesse d'élution, la force ionique de l'échantillon et la nature du solvant d'élution) sont disponibles dans El-Osmani et al. (2014a). Les extraits ont été ensuite analysés par la GC-MS, après l'étape de pré-concentration. Les concentrations déterminées pour chaque molécule de pesticides à chaque expérience sont entrées dans le logiciel MODDE afin de déterminer les conditions optimales.

Premièrement, les effets de chaque paramètre et leurs interactions sont étudiés. Nos résultats indiquent que le débit de percolation de l'échantillon a une influence négative sur le rendement d'extraction. Par conséquent, cette variable est fixée à son niveau bas (2-4 ml/min). L'effet du pH sur l'extraction est négatif. De même, l'interaction du pH avec une force ionique est négative et les interactions avec les solvants et la vitesse d'élution sont non significatives. Des valeurs élevées de pH doivent être exclues. Étant donné le caractère neutre des analytes étudiés, un pH neutre a été sélectionné. La vitesse d'élution influence positivement et significativement l'efficacité de l'extraction. Pour la nature de l'éluant, parmi les trois mélanges d'éluant étudiés, un mélange AcOEt/MeOH (1/1, v/v) a donné les meilleurs rendements d'extraction. Cependant, les interactions de ce paramètre avec d'autres sont généralement non significatives. La vitesse d'élution doit être, par conséquent, examinée davantage en analysant les courbes de surface de réponse. Pour la force ionique, son effet est

positif mais faible. Cependant, les interactions de ce facteur avec d'autres facteurs ne sont pas évidentes à conclure et seront aussi étudiées davantage en analysant les courbes de surface de réponse. Un exemple de courbe de surface de réponse pour les pesticides est présenté sur la figure II-3.

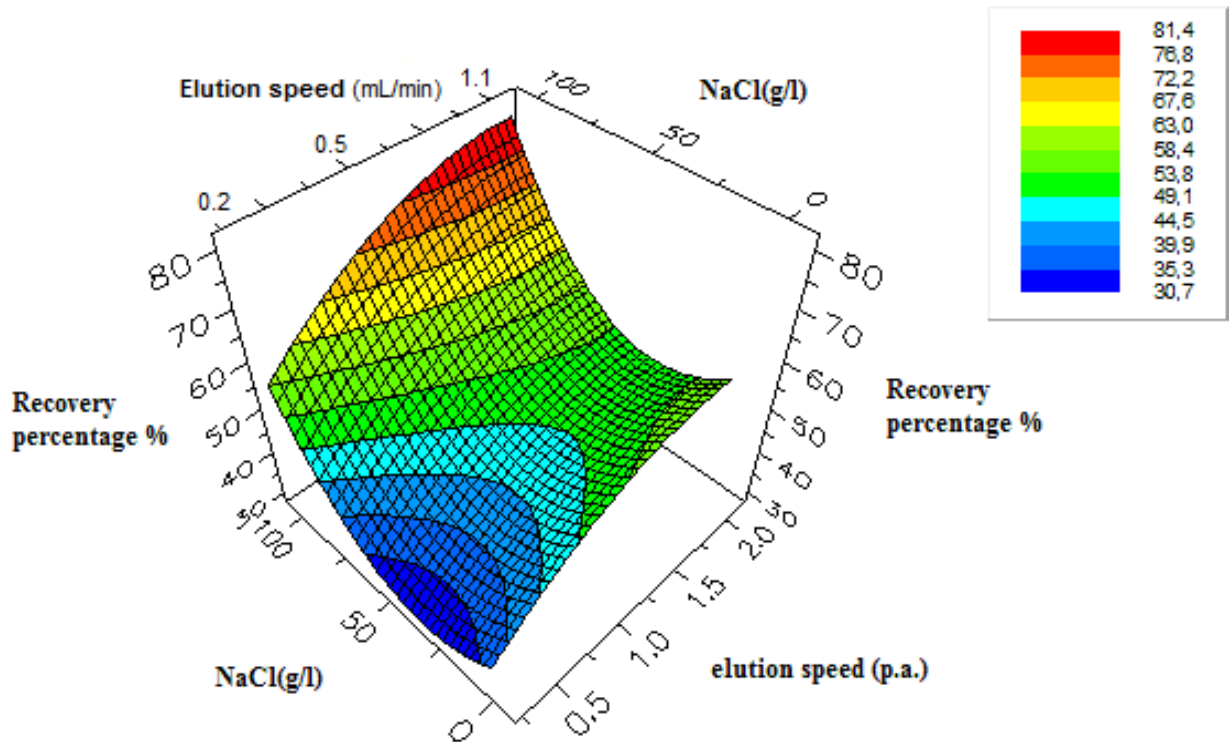


Figure II-3 : Courbe de surface de réponse de pesticides. Les paramètres fixes sont: pH 6, débit d'échantillon: 2-4 ml/min, et un mélange d'AcOEt/MeOH (1/1 v/v) comme éluant (El-Osmani et al., 2014a)

En analysant les influences de chaque paramètre, leurs interactions entre elles et aussi en analysant les courbes de surface de réponse, les conditions optimales d'extraction sont déterminées. Ces conditions ont été choisies et validées en analysant les pesticides dopés à la fois dans l'eau ultra-pure et dans l'eau de rivière. Les résultats expérimentaux sont comparés avec les valeurs théoriques prédites par le modèle mathématique. L'extraction optimale est obtenue dans les conditions suivantes : le débit = 2-4 ml/min, le pH = 6, la vitesse d'éluant = 0,5 ml/min, la force ionique = 100 g/L de NaCl, et solvant d'éluant = AcOEt/MeOH (1/1 v/v).

II-3. Optimisation de méthode de quantification simultanée de 28 médicaments dans l'eau en phase dissoute et particulaire par off-line SPE ou PLE combinée avec on-line SPE-LC-MS/MS

La détection simultanée des antibiotiques et autres résidus de médicaments pour un total de 28 médicaments dans l'eau est optimisée en utilisant une off-line SPE combinée avec une on-line SPE-LC-MS/MS. L'étude se focalise plus particulièrement sur l'optimisation des conditions optimales de détection de ces molécules par on-line SPE-LC-MS/MS. En effet, ces 28 médicaments, y compris les 18 antibiotiques, pourraient être identifiés et quantifiés avec une bonne efficacité par on-line SPE-LC-MS/MS. Cependant, certains paramètres analytiques influencent très fortement la sensibilité de la détection. Parmi ces paramètres, on trouve l'énergie de collision, l'énergie du tube de lentille, la température de vaporisation, la température capillaire, ils sont optimisés pour chaque composé. Cette optimisation est effectuée dans le cadre de la thèse d'Ines Tlili et les informations détaillées sur les conditions optimales de détection de chacune des molécules sont disponibles dans Tlili et al. (2016a). La gamme de linéarité a été déterminée en utilisant des solutions étalons de 16 différentes concentrations: 5, 10, 20, 40, 100, 250, 500, 1000, 2500, 5000, 10000, 20000, 30000, 40000, 50000 et 100 000 ng/L. Pour la plupart des composés, la linéarité a été obtenue dans la gamme de 20-5000 ng/L avec un très bon coefficient de corrélation moyen (R^2) de 0,99. Cependant, la gamme de linéarité entre 20 et 2500 ng/L est la plus appropriée pour chaque médicament. Et les LOQ sont déterminés à $\leq 0,5$ ng/L, à l'exception du sulfadiazine déterminé à 3 ng/L.

On-line SPE améliore la LOQ et réduit les interférences dans les échantillons permettant d'obtenir une ligne de base propre du chromatogramme. Cependant, la valeur de pH de l'extrait final peut influencer l'efficacité de la détection lors d'analyse on-line SPE-LC-MS/MS et ce paramètre est aussi optimisé dans le cadre de cette étude. La Figure II-4 présente un exemple de l'influence du pH de l'extrait final sur la détection. Certains composés, tels que la STZ, SMZ ORB et le TRI, ne sont pas influencés par le changement de pH de l'extrait variant de pH 2,5 à pH 7. Cependant, pour la plupart des composés, l'efficacité dépend fortement des valeurs de pH. En moyenne, l'efficacité de FQ a diminué de 100% à <40% lorsque le pH est passé de pH 2,5 à pH 7. Parmi les 28 résidus de médicaments, seuls DIC, Ff et MON ont montré une efficacité optimale à pH 7. Pour TCs et FQ, des rendements élevés (> 95%) avec une bonne répétabilité ont été obtenus à pH 2,5. Pour les SAs, une bonne efficacité a été obtenue avec un pH compris entre 2,5 et 5,5. En effet, pour les antibiotiques de famille

SAs, le pH 7 offre une bonne efficacité pour les SN, STZ, SMZ et SDMx mais une très faible efficacité a été détectée pour SDZ et SBZ. Le meilleur compromis pour la détection et la quantification simultanée des 28 résidus de médicaments est d'ajuster l'extrait final à pH 2,5. Un ajustement du pH de l'extrait final à 2,5 permet une meilleure efficacité de la détection et une meilleure répétabilité de l'analyse pour la majorité des composés sélectionnés (24 sur 28 résidus de médicaments sélectionnés) à l'exception seulement des DIC et MON (Figure II-4).

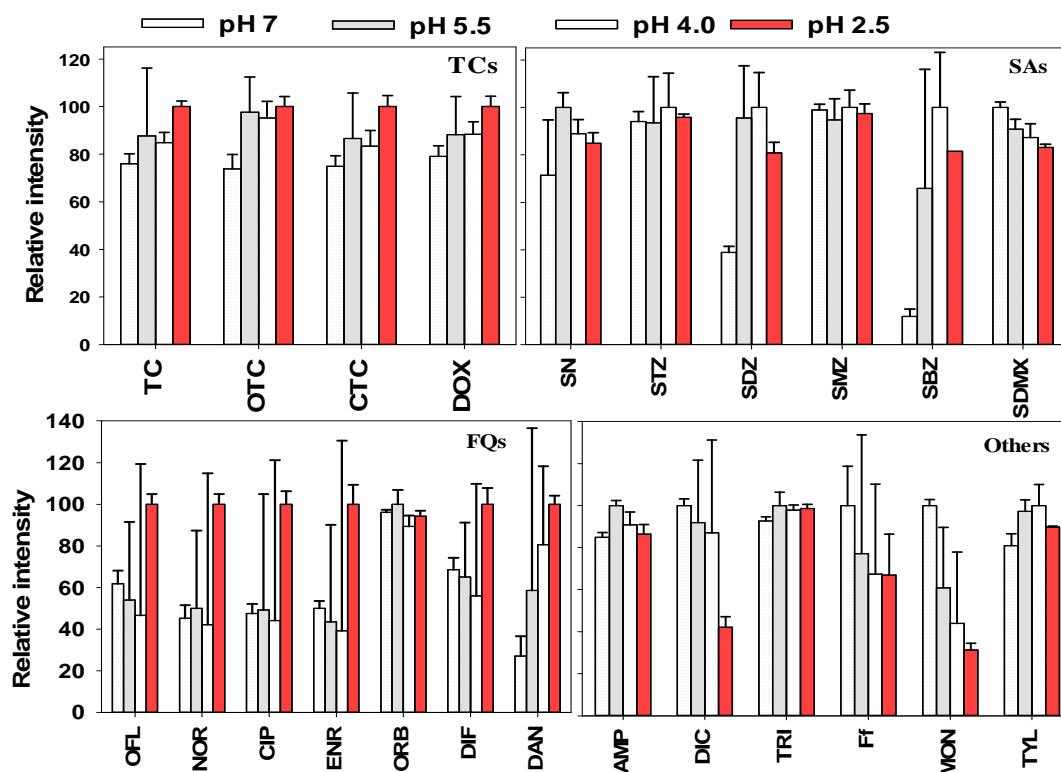


Figure II-4 : Effet de pH de l'extrait final sur la sensibilité de détection de TCs, SAs, FQs et d'autres médicaments (Tili et al., 2016a)

Ces conditions sont validées en incluant l'étape de préparation des échantillons (extraction, purification, etc) à la fois en phase dissoute et en phase particulaire. En phase dissoute, ces conditions optimales sont validées en combinant une off-line SPE pour la pré-concentration et purification afin d'avoir un ensemble de protocole analytique pour les détections et quantifications simultanées de ces molécules dans l'eau en phase dissoute. Les rendements moyens de la méthode (off-line SPE combiné avec on-line SPE-LC-MS/MS) étaient $\geq 63\%$, $\geq 79\%$, $\geq 50\%$ et $\geq 69\%$ respectivement pour TCs, SA, FQ et le reste de médicaments (Tableau II-4).

En phase particulaire, l'extraction s'est effectuée par la PLE et les rendements moyens

de TCs, SA, FQ et le reste des médicaments obtenus à partir de PLE combiné, avec en ligne SPE-LC-MS/MS, étaient respectivement 63%, 77%, 66% et 63%. Les rendements de chaque médicament individuel, pour les deux phases, sont présentés dans le tableau II-4. La durée de conservation des solutions standards a été également étudiée en analysant la solution de chaque composé tous les deux jours sur une période de trois mois. Toutes les solutions standards ont été stockées à -20 °C dans des flacons ambrés pour éviter la photo dégradation. Les résultats ont montré que ces résidus de médicaments ne pouvaient pas être conservés plus d'un mois à -20 °C. La dégradation a été observée à partir de la cinquième semaine de conservation. Ces molécules peuvent être alors conservées pendant un mois dans le congélateur.

Table II-4: Rendement de médicament individuel obtenu par la méthode optimisée pour la phase dissoute (off-line SPE combiné avec on-line SPE-LC-MS/MS) et pour la phase particulaire (PLE combiné avec en ligne SPE-LC-MS/MS) (Tlili et al., 2016a)

Recoveries of the method for dissolved and particulate phases		
Drug residues	Off-line SPE combined with on-line SPE-LC-MS/MS (%)	PLE combined with on-line SPE-LC-MS/MS (%)
AMP	52	74
CBZ	79	61
CTC	43	54
CIP	52	63
DAN	50	62
DIC	73	63
DIF	48	64
DOX	69	81
ENR	49	72
Ff	73	65
GEM	75	87
MON	46	102
NOR	50	64
OFL	48	81
ORB	55	59
OTC	50	56
SBZ	100	56
SDZ	82	67
SDMX	75	55
SMZ	79	79
SMA	93	53
SN	58	67
STZ	68	62
TC	90	62
TRI	94	97
TYL	64	66

II-4. Optimisation de méthode d'analyse simultanée de 13 perturbateurs endocriniens dans l'eau par la combinaison de SPE, BSTFA et de GC-MS

Les perturbateurs endocriniens peuvent être des molécules naturelles comme c'est le cas de certaines hormones ou synthétiques comme les phtalates, le bisphénol A et les hormones. Récemment, les perturbateurs endocriniens sont devenus un des problèmes importants de la pollution de l'eau. De nombreuses méthodes d'analyse ont été alors proposées pour surveiller les perturbateurs endocriniens dans l'eau. Parmi eux, la GC-MS et LC-MS/MS semblent être un outil approprié pour l'analyse simultanée de ces molécules. La GC-MS offre une bonne séparation, une fiabilité d'identification, et une bonne sensibilité pour un coût d'analyse moins élevé. Cependant, l'analyse directe de certains entre eux s'avère être difficile en raison de leurs caractères thermo instable et peu volatils. Afin d'améliorer la sensibilité de détection et d'obtenir une meilleure résolution de séparation dans l'analyse par la GC-MS, la silylation est nécessaire pour dériver des groupes hydroxyle de ces perturbateurs endocriniens, et donc de réduire la polarité, accroître la volatilité et la stabilité thermique des analytes. L'agent dérivant le plus couramment employé est le N, O-bis (triméthylsilyl) trifluoroacétamide (BSTFA). En effet, la technique d'analyse par l'GC-MS combinée avec la dérivation avec le BSTFA comme agent de dérivation permet l'identification d'une grande variété de composés organiques qui contiennent des groupements -OH et/ou des groupements -COOH (Net et al., 2010). Le BSTFA est habituellement utilisé en combinaison avec une faible proportion de catalyseur triméthylchlorosilane (TMCS) pour améliorer l'efficacité de dérivation. Toutefois, les conditions optimales, telles que la température, le temps de chauffage de la réaction de dérivation et le temps d'équilibration varie fortement d'un composé à l'autre qui, pour avoir une bonne efficacité, nécessite une optimisation préalable.

Une partie de l'étude est effectuée dans le cadre de la thèse de Rafika Ben Sghaier. Une procédure d'extraction, de pré-concentration, et de quantification sont optimisées pour une analyse simultanée de trois estrogènes stéroïdes (estrone ou E1, 17 α -estradiol ou α E2 et 17 α -éthinyloestradiol ou EE2), un des androgènes, la testostérone (TES), la progestérone (PG) et deux composés phénoliques (le bisphénol A ou BPA et le 4-nonylphénol ou NP). Cette étude est basée sur une extraction par la technique SPE, la dérivation avec le BSTFA et l'analyse est effectuée par la GC-MS. Pour faciliter l'optimisation, un plan d'expérience factoriel à deux niveaux a été utilisé. Trois facteurs influant sur la procédure d'extraction SPE sont étudiés : l'éluant, le volume d'échantillon et le pH. Pour optimiser l'ensemble du protocole pour l'analyse simultanée, premièrement, les conditions optimales de détection sont étudiées.

(i) *Optimisation de la programmation de la température de GC-MS*

Pour la détection des perturbateurs endocriniens, la température initiale de la colonne peut jouer un rôle important lorsqu'on travaille avec la GC-MS. Une température trop élevée peut détruire les molécules d'intérêts alors qu'une température trop basse ne permet pas une bonne évaporation des analytes dans la colonne. La figure II-5 présente un exemple d'influence de la température initiale de la colonne sur les analyses des 13 perturbateurs endocriniens. Les résultats montrent clairement que la meilleure détection a été obtenue avec une température initiale fixée à 100 °C. En conséquence, la température du GC a été programmée comme suit: température initial 100 °C, maintenue pendant 2 min, 5 °C/min, rampe à 250 °C, puis 3 °C/min, rampe à 300 °C et maintenue pendant 2,33 minutes.

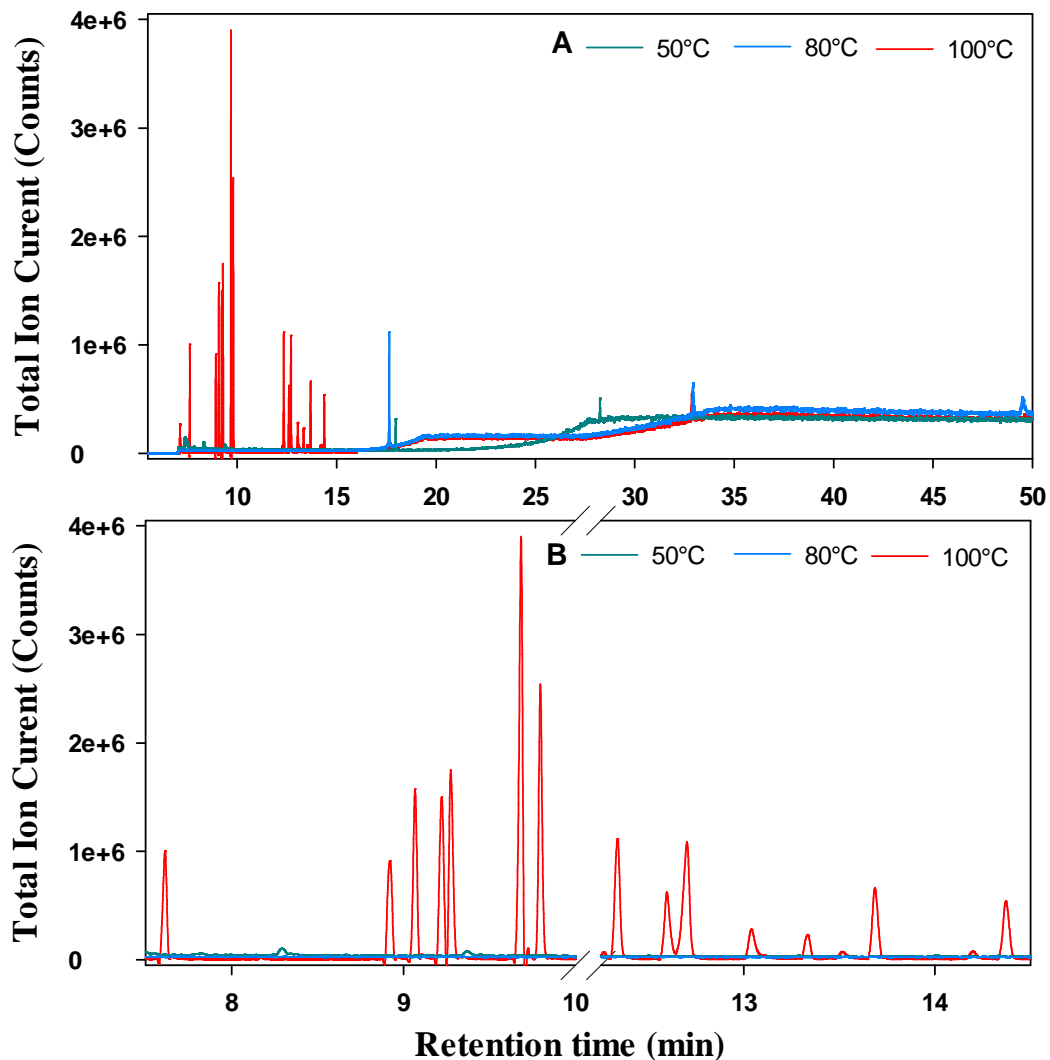


Figure II-5: Chromatogrammes des échantillons contenant 13 perturbateurs endocriniens à trois niveaux de température initiale: 50 °C, 80 °C et 100 °C (A) entre 5 et 50 min et (B) zoom entre 7,5 et 15 minutes.

(ii) Optimisation des conditions de dérivation avec le BSTFA

Les 13 perturbateurs endocriniens contiennent chacun de 1 à 3 groupements hydroxyles dans leurs structures. L'analyse directe de ces composés en utilisant la GC-MS ne permet pas d'obtenir une bonne limite de détection. Pour améliorer cette sensibilité et la résolution de séparation de ces molécules par l'analyse en GC-MS, la dérivation est une étape essentielle pour accroître leurs volatilités et leurs stabilités thermiques. La silylation en employant le BSTFA est la plus couramment employée en raison de sa bonne efficacité. Le groupement de triméthylsilyle de BSTFA réagit avec le groupement hydroxyle de molécule d'intérêt pour obtenir un dérivé de triméthylsilyle (TMS) (Figure II-6). Cependant, les conditions de dérivation optimale et complète doivent être déterminées.

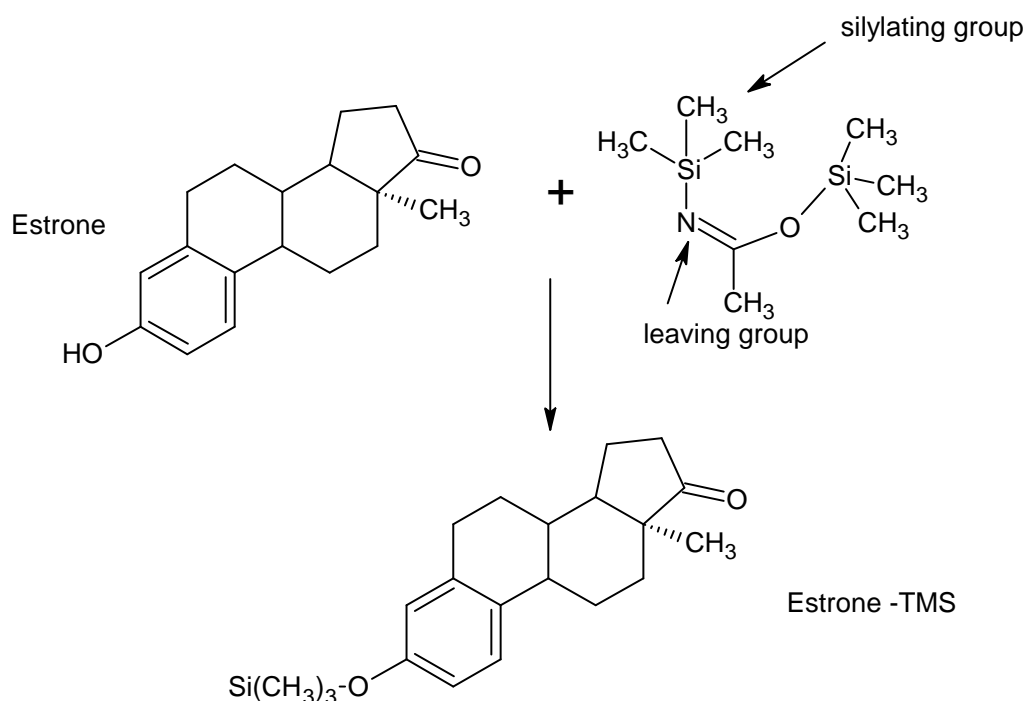


Figure II-5: Réaction de silylation de l'estrone avec le BSTFA (Rafika et al., 2016a)

Dans cette étude, les groupes hydroxyles sont dérivatisés par le BSTFA catalysé avec 1% de TMCS à 65 °C. L'influence du temps de réaction (temps de chauffage à 65 °C) a été réalisée pour étudier la durée optimale. Les temps de chauffage de 30 min, 1h, 1h30, 2h, 3h et 4h ont été effectués et les résultats sont présentés sur la figure II-6-A. Le temps d'équilibration à la température ambiante après le chauffage peut également influencer de manière significative la détection (Figure II-6-B). En effet, après le chauffage à 65 °C, les mélanges ont été refroidis à la température ambiante pendant différents temps : 0 min, 15 min, 1h, 2h, 4h, 6h, 8h et 10h avant de procéder à l'analyse par la GC-MS.

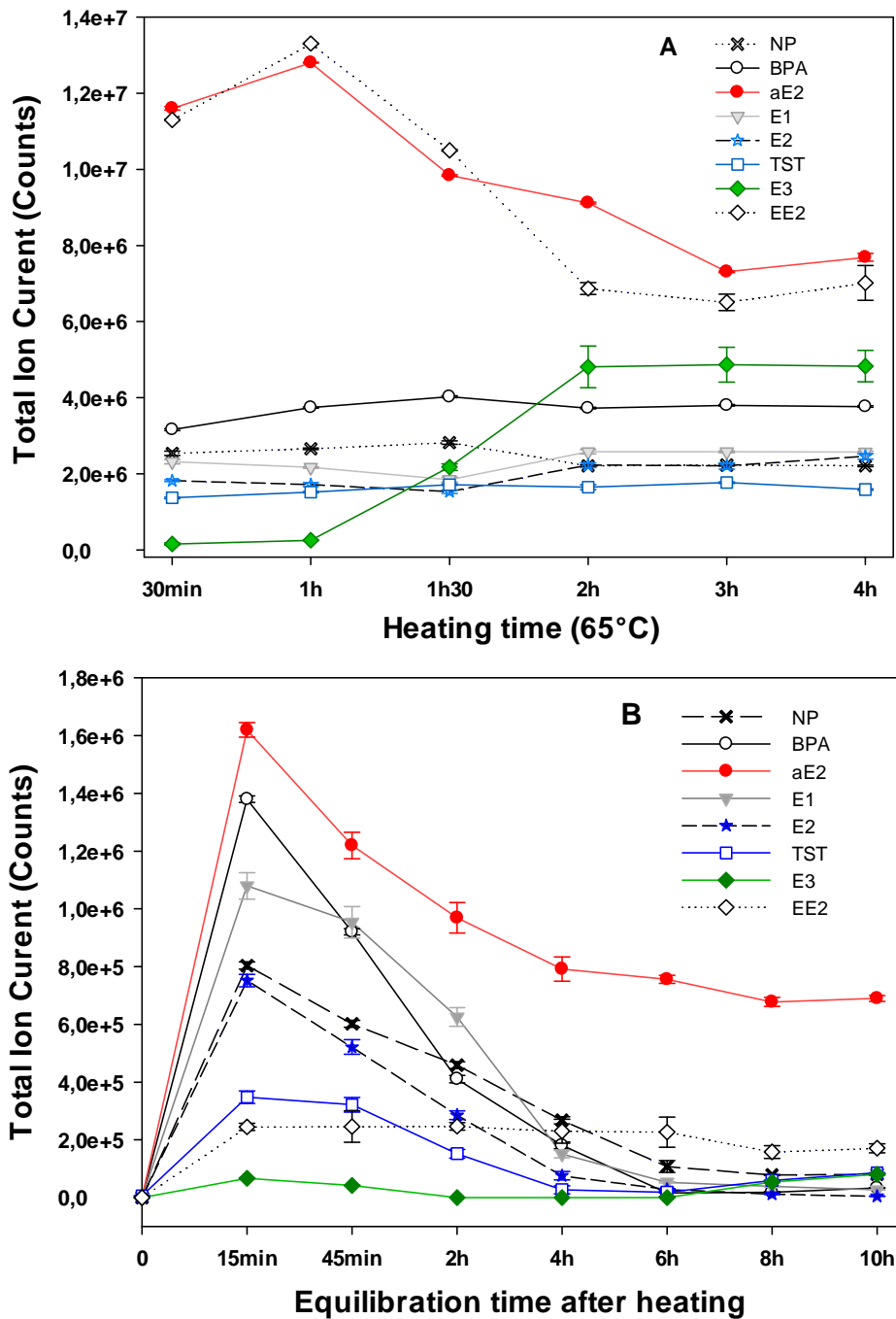


Figure II-6: (A) Influence du temps de chauffage sur la réaction de silylation à 65 °C. (B) Effet de durée de stabilité à température ambiante après chauffage à 65 °C (Ben Sghaier et al., 2016a)

Les résultats ont montré que les meilleurs compromis de rendements ont été obtenus lorsqu'on chauffe à 65 °C pendant 2h, sauf pour EE2 et α E2 pour lesquels la meilleure détection a été obtenue 1h ; leur efficacité diminue lorsqu'on prolonge le temps de chauffage. Cependant, ces deux composés (EE2 et α E2) ont de très bonnes sensibilités de détection, même leurs efficacités diminuent après 2h de chauffe ; elles restent cependant très

satisfaisantes. Pour le temps de stabilisation après le chauffage, l'optimum est obtenu après 15 minutes de stabilisation à la température ambiante pour l'ensemble des composés sélectionnés. Le meilleur compromis pour la détection simultanée de ces hormones et bisphénols est de chauffer à 65 °C pendant 2h puis maintenir à une température ambiante pendant 15 minutes pour atteindre l'équilibre avant l'analyse GC-MS.

Les conditions optimales ont été alors validées et la gamme de linéarité, la répétabilité de ces 13 molécules ont été aussi étudiées. Pour cela, une série de mélanges de ces composés aux concentrations variant de 0,001 à 5 µg/ml (0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ; 5,0 et 10,0 µg/ml) contenant 1 µg/ml des étalons internes sont analysées afin de déterminer la gamme de linéarité. Pour chaque concentration, l'analyse a été réalisée en triplicata. Les LOQ varient de 1 à 10 ng/L.

(iii) Optimisation des conditions optimales d'extraction avec SPE

Pour optimiser les conditions d'extraction, un plan factoriel à deux niveaux a été utilisé. Les facteurs les plus influençant, incluant le solvant éluant, le volume de l'échantillon et le pH sont optimisés. Les expériences ont été réalisées selon les critères de la matrice de Doehlert. En SPE, le premier paramètre à étudier est le choix de la matrice sorbante de la cartouche. En effet, l'efficacité d'extraction dépend de l'affinité entre les molécules d'intérêt et la matrice sorbante. Dans cette étude, trois types de cartouche sont étudiés. Ce sont Supel-Select HLB, Supelclean ENVI-18 et Supelclean LC-18. L'efficacité de ces trois types de cartouches à extraire les perturbateurs endocriniens est étudiée pour les paramètres opérationnels identiques: le volume d'eau fixé à 500 ml, le pH de l'échantillon ajusté à 7, la nature de l'éluant est acétonitrile/éthylacétate (1/1, v/v), et volume d'éluant est fixé à 10 ml. Les résultats ont montré que le meilleur rendement d'extraction est obtenu avec le cartouche HLB (Figure II-7).

La cartouche HLB est ensuite choisie afin d'obtenir les rendements optimaux d'extraction. Trois paramètres sont étudiés : le pH d'échantillon à extraire, le volume de l'échantillon, et le ratio de l'éluant (acétonitrile/éthylacétate). Une série de 13 expériences est réalisée. Les informations détaillées sont disponibles dans Ben Sghaier et al. (2016b). La figure II-8 présente un exemple de rendements d'extraction en fonction des volumes d'échantillon et de pH. Plusieurs contours et de surfaces de réponse en 3D sont visualisés et interprétés pour évaluer les influences de chaque paramètre. Les conditions optimales ont pu être ensuite déterminées.

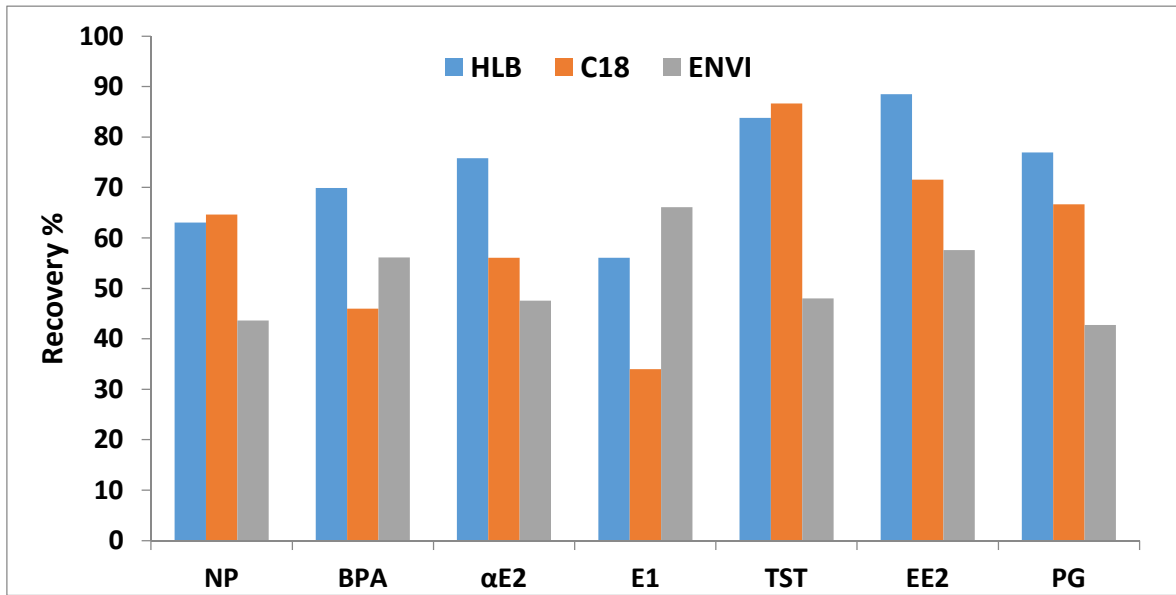


Figure II-7: Rendements d'extraction obtenus pour les trois types de cartouches (Ben Sghaier et al., 2016b)

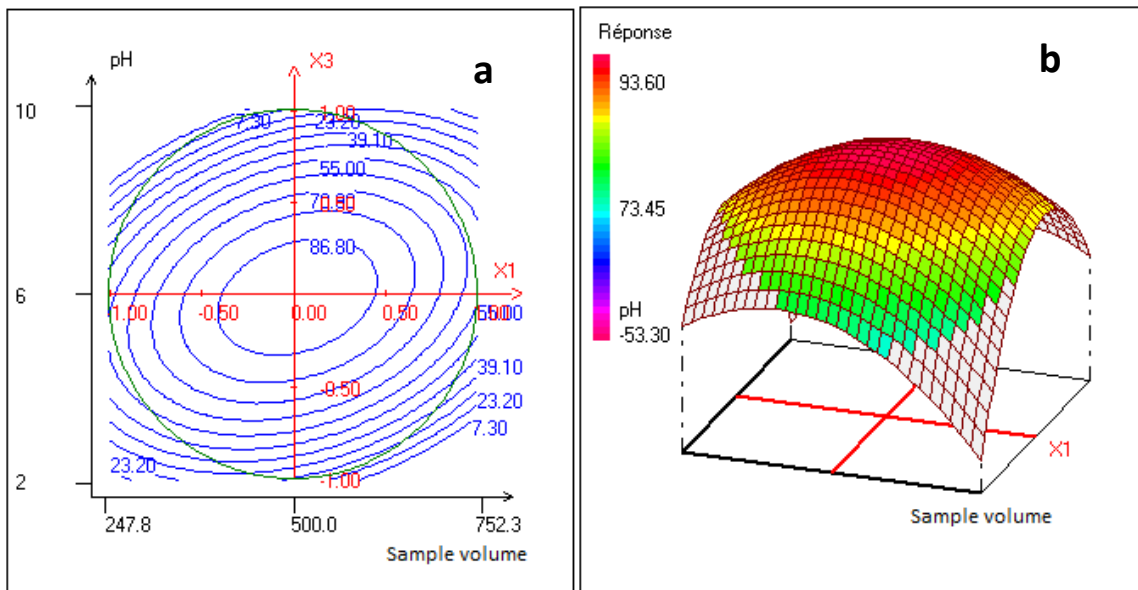


Figure II-8: (a) Contour de rendement d'extraction en fonction de volume d'échantillon et de pH. (b) Surface de réponse en 3D (Ben Sghaier et al., 2016b)

II-5. Optimisation de méthode d'analyse simultanée de 28 résidus de médicaments des sols par extraction sous fluide pressurisé (PLE) et on-line SPE-LC-MS/MS

Si dans les entrées de STEP, les médicaments peuvent se présenter sous formes sulfatés ou glucuronidés, les boues de STEP et les fumiers contiennent des antibiotiques sous formes non conjuguées (Sukul et Spiteller, 2006). En effet, les molécules mères de médicaments sont libérées de leurs formes sulfatées ou glucuronidées lors de stockage du fumier (Białk-Bielinska et al., 2012). Les fumiers et les boues de STEP sont souvent utilisés pour fertiliser le sol agricole. En conséquence, une multitude de produits pharmaceutiques sont dispersés sur le sol agricole. Les boues qui sont valorisées pour l'épandage représentent 62% des boues municipales produites en France ; cela représentait une quantité d'environ 1018 million de tonnes de matières sèches en 2008. Or, il est bien connu que les fumiers/lisiers des animaux et les boues de STEP urbaines contiennent des quantités non négligeables de résidus de médicaments. A titre d'exemple, les antibiotiques sont détectés à 0-40 mg/kg ps dans les fumiers/lisiers des animaux et à 0-2,9 mg/kg ps dans les boues de STEP urbaines. L'épandage des fumiers et des boues de STEP sur les champs constituent la principale source de contamination des sols agricoles. Des antibiotiques sont détectés à <LOD-1,1 mg/kg ps dans les sols amendés par les fumiers et lisiers des animaux, et à <LOD-0,4 mg/kg ps dans les sols amendés par des boues de STEP urbaines.

Cependant, si les fumiers ou boues de STEP doivent répondre à certains critères selon la directive sur les boues de station d'épuration (86/278/CEE), ces critères n'incluent pas de produits pharmaceutiques. En effet, cette directive prend en compte essentiellement les métaux lourds (Cr, Hg, Cd, Cu, Pb, Zn) et pour les polluants organiques, seuls les HAP et PCB sont pris en compte. Plus récemment, la directive cadre sur la protection des sols (COM(2006)232 final) a été proposée afin de lutter contre la régression et la dégradation des sols. Il s'agit de limiter dans le sol l'introduction de substances dangereuses qui peuvent entraîner des risques sanitaires et environnementaux. Cependant, à l'heure actuelle, aucune liste de composés dangereux susceptibles de polluer les sols n'a encore été élaborée. Le lessivage des sols agricoles contaminés constitue une des principales sources de la contamination des eaux. Les médicaments peuvent également contaminer les nappes phréatiques *via* l'entraînement en profondeur par l'infiltration. Cependant, à ce jour, très peu de données sont disponibles pour les recherches sur les produits pharmaceutiques en relation avec le sol, qui souvent s'expliquent par le manque de techniques de routine. Mes recherches sur cette partie se sont effectuées dans le cadre de la thèse d'Inès Tlili et en coopération avec

le Laboratoire d'Analyse du Sol (LAS) d'INRA d'Arras. Il s'agit de l'optimisation d'une méthode d'analyse simultanée de 28 produits pharmaceutiques par extraction sous fluide pressurisé (PLE) combinée par la purification et pré-concentration par la SPE et enfin l'analyse qualitative et quantitative par la SPE-LC-MS/MS. La propriété physico-chimique de sol peut également influencer le rendement de la méthode d'extraction. Dans cette étude, cinq types de sols ont été sélectionnés pour l'optimisation (Tableau II-5).

Tableau II-5 : Propriétés physico-chimiques des 5 sols sélectionnés.

Nom	Texture sol	Argile (%)	Limons (%)	Sable (%)	pH	CO _{tot}	MO _{tot} (%)	CEC (Cmol/Kg)	N _{Total}
Sol 1 : Lievin	Limoneux	21,3	51,5	27,2	6,6	10,48	0,79	13	1,53
Sol 2 : Airon-Saint_Vaast	Limoneux-sableux	9,5	21,5	69	8	4,35	0,34	8	1,17
Sol 3 : Dompierre-Sur-Helpe	Limoneux argileux	31	50,8	18,2	5,5	10,71	1,02	21	4,03
Sol4 : Bailleul (Steenwerck)	Limoneux argileux	28,7	46,8	24,5	7,5	10,59	0,55	19,84	1,36
Sol 5 : Marcq-En-Ostervent	Limoneux	26,1	41	32,9	7,9	8,04	0,47	15,44	1,22

Plusieurs paramètres tels que la nature de solvant d'extraction, la température, la pression, le temps et le nombre de cycles d'extraction ont des influences sur le rendement d'extraction des médicaments dans les sols. Une compilation des données disponibles dans la littérature a permis de fixer préalablement quatre paramètres. Ce sont la température, la pression, le temps d'extraction et le nombre de cycles qui sont respectivement fixés 80 °C, 120 bars, 10 minutes et 2 cycles. Cependant, les données disponibles dans la littérature sur l'influence de la nature du solvant ne permettent pas d'en tirer une conclusion fiable. Ce paramètre est alors l'objectif principal pour l'optimisation.

Etant donné la grande diversité des propriétés physico-chimiques, faire des choix de compromis pour mieux extraire simultanément l'ensemble des 28 résidus de médicament est une tâche délicate. Le méthanol, l'acétone, le mélange d'acétone/méthanol (50/50, v/v), ou encore le mélange de méthanol/acétonitrile, seul ou mélangé avec des solutions aqueuses sont rapportés comme des solvants efficaces pour extraire des médicaments des matrices solides. Parmi eux, le méthanol et l'acétonitrile sont rapportés comme des solvants offrant de bonnes efficacités d'extraction des produits pharmaceutiques. Ils sont en conséquence testés en premier et individuellement. Les résultats montrent que des rendements d'extraction avec le méthanol et l'acétonitrile seuls ne fournissent pas des rendements satisfaisants. La figure II-9 montre un exemple de rendement obtenu avec le méthanol et l'acétonitrile comme solvant

d'extraction, dans le cas des antibiotiques de types Tétracyclines (TCs). Pour les TCs, les rendements d'extraction ne dépassent pas 40% pour une moyenne voisine de 20%. De même, pour le méthanol, les rendements dépassant 50% sont obtenus seulement pour le doxycycline dans le sol 2 et sol 4.

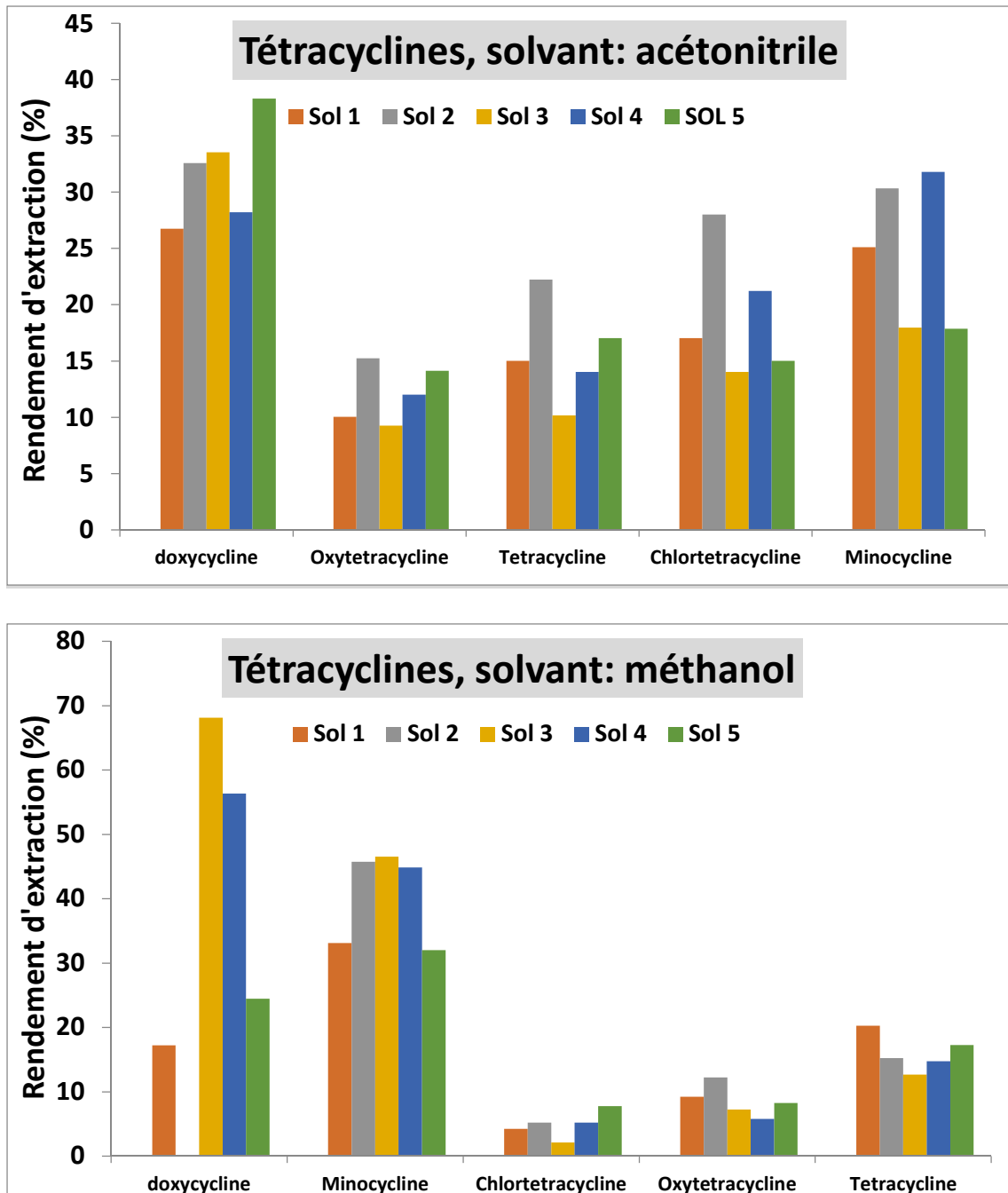
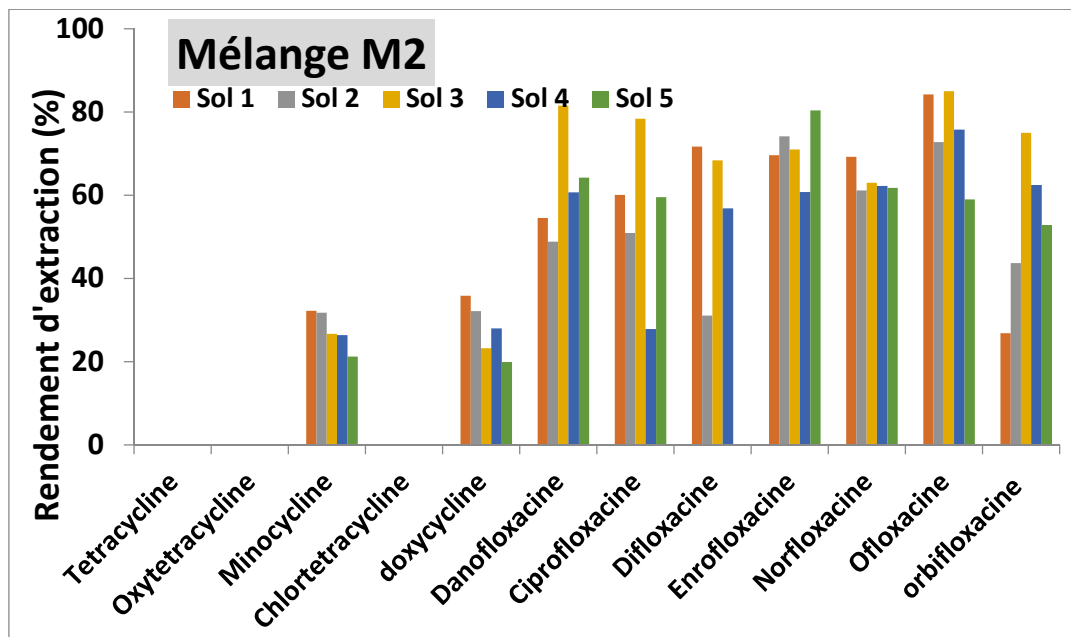
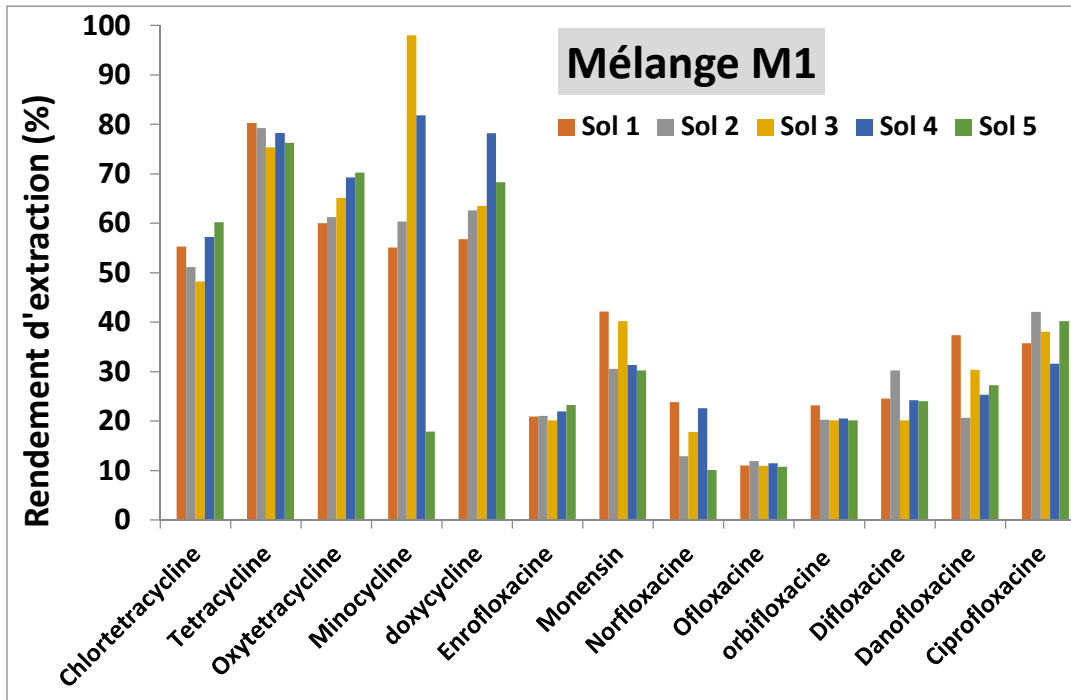


Figure II-9 : Rendements d'extraction des tétracyclines avec l'acétonitrile (en haut) et le méthanol (en bas)

Globalement, pour l'extraction avec l'acétonitrile, les rendements obtenus étaient inférieurs à 50% pour la majorité des 26 médicaments. Seuls, la carbamazépine et le

triméthoprimine montrent de bons rendements pour les cinq types de sols. Un rendement inférieur à 30% a été déterminé pour la plupart des médicaments. L'utilisation du méthanol comme le solvant d'extraction permet d'obtenir de meilleurs rendements comparés à l'acétonitrile. Le méthanol semble être un bon solvant pour extraire des sulfonamides (SAs); les rendements d'extraction sont moyennement compris entre 60 et 85%. Il semble aussi efficace pour extraire le dicyclanil, le triméthoprimine, l'ampicilline, carbamazépine, flofenicol et le gemfibrozil (Tlili, 2016). Cependant, pour le monensin, le rendement était très faible. Pour les FQs et les TCs, les rendements ont été améliorés en changeant le solvant d'extraction de l'acétonitrile au méthanol. Cependant, cette amélioration n'était pas satisfaisante car les rendements obtenus restent encore faibles ne dépassant pas 55% pour la plupart de médicaments. Afin d'améliorer le rendement, les solvants à base d'acide citrique sont étudiés. En effet, les TCs et FQs forment des complexes avec les groupes hydroxy à la surface des particules du sol où des réactions hydrophobes ou encore des échanges cationiques peuvent avoir lieu. Les FQs sont bien extraits avec de l'acétonitrile/acide citrique alors que les tétracyclines sont plus efficaces avec du méthanol. Comme notre objectif était de les extraire simultanément, il est judicieux d'utiliser un mélange d'acétonitrile, de méthanol et d'acide citrique à différents pH, compris entre 4 et 5. Trois mélanges ont été étudiés : (M1) 25/25/50 méthanol/acétonitrile/0,2 M acide citrique ajusté à pH 3; (M2) 40/40/20 méthanol/acétonitrile/0,2 M acide citrique ajusté à pH 4,5 et (M3) 50/50 méthanol/ acétonitrile (acide citrique à 0,1 M acide citrique). Les meilleurs rendements de TCs sont obtenus avec le M1, avec 48-81% de rendement (Figure II-10). Cependant, le FQs est mieux extrait avec le M2, donnant des rendements variant de 26 à 84%. Le M3 ne donne pas un bon rendement.



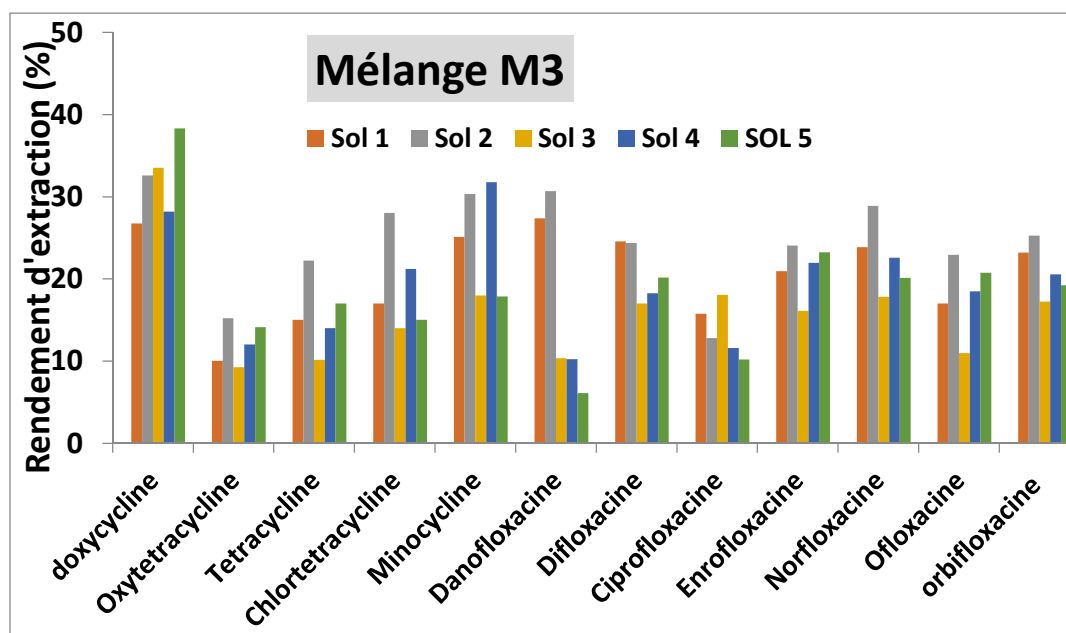


Figure II-10: Rendement d'extraction des TCs et FQs avec le mélange M1, M2 et M3 (Tlili, 2016)

Plusieurs expériences ont été conduites afin d'obtenir des rendements d'extraction simultané satisfaisant pour l'ensemble des 26 médicaments. En se basant sur ces études expérimentales, nous avons alors retenu deux différents solvants pour extraire les TCs et FQs et une autre nature de solvants pour extraire les restes des molécules sélectionnées (Tableau II-6).

Tableau II-6: Solvants d'extraction appropriés à chaque famille de médicaments. La durée de chaque extraction est d'environ 30 minutes et le volume d'extrait obtenu est d'environ 20 ml.

Familles	Solvant l'extraction
SAs	100% méthanol
TCs	25/25/50 méthanol/ acétonitrile/0,2 M acide citrique ; pH = 3
FQs	40/40/20 Méthanol/ acétonitrile/ 0,2 M acide citrique ; pH = 4,5
Autres antibiotiques	100% méthanol

Afin d'obtenir un protocole complet d'analyses simultanées des 28 médicaments, la condition optimale de l'évaporation a également été étudiée. Après extraction et avant l'étape de pré-concentration, 100 µl de keeper (composé d'enchaînement ramifié, peu volatil, permettant d'empêcher la volatilisation des médicaments) est ajouté dans chaque extrait afin

de protéger les produits d'intérêt. L'étape de pré-concentration a aussi été optimisée. Les meilleurs rendements d'évaporation sont obtenus à l'aide d'un évaporateur rotatif à 60 °C et 350 mbar jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 5 ml, puis suivi par une évaporation à sec sous flux d'azote à 0,8 bar. Une fois l'extrait évaporé à sec, il a été repris avec 6 ml de mélange H₂O/CH₃OH (97/3, v/v). Ensuite, chaque extrait est purifié avec l'off-line SPE pour être enfin analysé par l'on-line SPE-LC-MS/MS selon la méthode développée par Tlili et al. (2016a). Les informations détaillées sont disponibles dans Tlili (2016).

Le protocole d'extraction basé sur la PLE suivi de la purification/pré-concentration SPE a été validé pour l'ensemble des 28 produits pharmaceutiques sélectionnés. La linéarité, la répétabilité, la reproductibilité, le rendement d'extraction ainsi que les LOD ont été évalués afin de valider l'ensemble de protocole et les résultats sont présentés dans le tableau II-7. Cette procédure offre une bonne linéarité, répétabilité et aussi les LOD sont très satisfaisants avec des valeurs variant de 0,06 à 0,9 ng/g respectivement (Tableau II-7). Le tableau II-7 montre que les rendements de SAs, TCs et FQs sont respectivement 40%-79%, 39-81% et 47-81%. Pour les 9 autres molécules, les rendements ont varié entre 35% et 102%. Pour toutes les molécules, les rendements varient fortement en fonction des teneurs des médicaments dans le sol. Plus la concentration est élevée, plus le rendement est élevé. A titre d'exemple pour le cas de gemfibrozil, le rendement était seulement de 59 % lorsque sa concentration dans le sol était de 1 ng/g. Et, lorsque sa concentration augmente à 50 ng/g ps et 150 ng/g ps, les rendements obtenus étaient plus élevés, respectivement 70% et 87%.

De manière plus globale, si on fait la somme de chaque famille d'antibiotiques, on obtient les moyennes des rendements présentés dans le tableau II-8 ci-dessous. Les moyennes de rendements des différentes familles d'antibiotiques étaient de 39 – 52% ; de 52 – 60% et de 59 - 74% respectivement pour la concentration de dopage de 1 ng/g, 50 ng/g et 150 ng/g. Les moyennes de rendement des 28 médicaments étaient de 45%, 57% et 67% correspondent respectivement à la concentration des dopages 1 ng/g, 50 ng/g et 150 ng/g. Ces rendements sont comparables à ceux trouvés dans la littérature (Garcia-Calan et al., 2013 ; Pamreddy et al., 2012 ; Golet et al., 2002). D'autres travaux ont rapporté des rendements un peu plus élevés que ceux obtenus dans notre étude. Cependant, ces travaux n'ont pas utilisé les mêmes types de sols que nos travaux. Des sols limoneux ou sableux ou encore des boues des stations d'épuration sont souvent utilisés. Ce type de matrices solides engendrent moins d'interaction entre les composés à extraire et la matrice (Jacobsen et al., 2004 ; Kumar et al., 2005) que les sols utilisés dans notre travail qui contiennent des pourcentages très importantes d'argile

allant de 9.5% à 31%. On doit aussi noter que les études antérieures se sont focalisées souvent sur une ou deux familles d'antibiotiques seulement. Ce qui rend l'optimisation plus facile.

Tableau II-7: LOD, rendement (Rd), répétabilité et reproductibilité obtenus pour trois concentrations de médicaments dans le sol

Composés	R ²	Rd (%)			Répétabilité (CV, %)			Reproductibilité (CV, %)			LOD ng/g
		1 ng/g	50 ng/g	150 ng/g	1 ng/g	50 ng/g	150 ng/g	1 ng/g	50 ng/g	150 ng/g	
Sulfonilamides											
Sulfadiazine	0.995	55	59	67	8	6	6	12	7	10	0.9
Sulfabenzamide	0.990	45	51	56	5	5	3	7	5	19	0.06
Sulfadiméthoxine	1.000	40	47	55	7	5	6	15	8	6	0.06
Sulfamerazine	0.995	51	66	79	6	3	7	9	9	13	0.06
Sulfaméthoxazole	0.999	41	47	53	5	7	3	4	9	4	0.06
Sulfanilamide	0.992	58	61	67	4	5	6	7	3	11	0.06
Sulfathiazole	0.999	49	55	62	3	7	4	9	7	9	0.06
Tétracyclines											
Chlortétracycline	0.999	39	48	54	5	8	3	7	9	15	0.06
Tétracycline	0.999	48	55	62	11	9	8	8	11	17	0.06
Oxytétracycline	0.997	43	50	56	9	5	9	6	9	9	0.15
Minocycline	0.991	ND	37	43	ND	21	9	ND	19	23	0.06
Doxycycline	0.999	65	71	81	5	4	5	9	6	8	0.06
Fluoroquinolones											
Enrofloxacin	0.999	60	66	72	4	3	4	6	4	6	0.06
Norfloxacin	0.998	51	57	64	6	6	9	14	9	11	0.15
Ofloxacin	0.997	69	74	81	3	3	7	9	7	9	0.15
Orbifloxacin	0.999	40	47	59	6	3	2	6	8	5	0.15
Difloxacin	1.000	51	55	64	14	4	5	5	8	13	0.06
Danofloxacin	0.995	47	55	62	16	5	4	4	8	16	0.06
Ciprofloxacin	0.995	48	55	63	15	11	15	10	15	14	0.06
Le reste d'antibiotiques											
Dicyclanil	0.995	35	50	63	6	2	8	12	6	7	0.15
Triméthoprim	1.000	87	90	97	18	5	14	19	9	21	0.06
Tylosine	0.998	46	57	66	16	5	4	4	8	16	0.06
Ampicilline	0.999	49	66	74	7	2	6	10	4	13	0.15
Carbamazépine	1.000	46	51	61	4	5	4	8	7	15	0.06
Monensin	0.999	ND	64	102	ND	7	6	ND	10	14	0.15
Florfenicol	1.000	44	51	65	5	7	3	4	9	4	0.15
Gemfibrozil	0.999	59	70	87	7	7	4	11	12	6	0.15
Erythromycine	0.990	ND	37	51	ND	22	6	ND	21	11	0.9

Tableau II-8 : Moyenne des rendements d'extraction (Rd, %) pour différentes familles d'antibiotiques à trois concentrations de dopage dans les sols : 1 ng/g, 50 ng/g et 150 ng/g

Moyenne de rendement (%)			
Concentration	1 ng/g	50 ng/g	150 ng/g
Sulfonilamides	48	55	63
Tétracyclines	39	52	59
Fluoroquinolones	52	58	66
Le reste d'antibiotique	41	60	74
Les 28 médicaments	45	57	67

Dans ce travail, l'étude a été focalisée sur l'optimisation d'une méthode qui permet d'extraire simultanément 28 médicaments regroupant plus de 4 familles d'antibiotiques. Enfin, les rendements d'extraction dépendent fortement de la concentration des médicaments dans le sol. De plus, notre méthode permet de détecter simultanément l'ensemble des 28 médicaments présents dans le sol à des teneurs infimes, allant jusqu'aux teneurs inférieures à 0,2 ng/g ps, à l'exception l'érythromycine et le sulfathiazole qui ne peuvent être détectés seulement qu'à partir de 0,9 ng/g ps. Ces valeurs de LOD et LOQ sont comparables ou inférieures à celles rapportées dans la littérature. En effet, Pamdelly et al. (2013) ont mentionné des LOD très élevés pour les tétracyclines allant de 3.2 ng/g pour l'oxytétracycline jusqu'à 13 ng/g pour la tétracycline alors que les valeurs obtenues par notre méthode étaient de 0,2 ng/g pour l'ensemble des tétracyclines étudiées. Pour les FQs, les LOQ obtenus par la méthode développée par Lillenberg et al. (2009) étaient de 0,8 ng/g pour l'ofloxacin et 1,8 ng/g pour la ciprofloxacine. Notre méthode permet cependant de les quantifier à des niveaux beaucoup plus bas de 0,2 à 0,5 ng/g ps et à notre connaissance, il n'y a pas de travaux publiés et disponibles dans la littérature qui rapportent des valeurs LOD et LOQ aussi basses.

CHAPITRE III

Contaminants organiques dans les milieux naturels

CHAPITRE III

Recherche sur les contaminants organiques dans l'environnement : eaux usées et eaux de surface, sédiments et biotes

La pollution de l'environnement liée aux activités anthropiques est une des préoccupations des scientifiques depuis plusieurs décennies. Cette pollution anthropique s'intensifie avec l'augmentation de la population. Au XX^{ème} siècle, la population mondiale a été multipliée par quatre, passant de 1,6 à 6 milliards d'habitants, et la consommation d'eau potable par sept. Cependant, si la population augmente, la ressource en eau reste constante et, dans certains cas, sa qualité se détériore sous la pression anthropique. L'urbanisation et l'industrialisation conduisent à la contamination des différents compartiments de l'environnement ; le milieu aquatique est le réceptacle final. Actuellement, 38% de la population, notamment au Moyen-Orient, en Asie Centrale, en Inde et en Afrique connaissent une situation de contrainte hydrique plus ou moins importante. D'ici à 2025, 2/3 de la population mondiale devrait se retrouver en situation de contrainte modérée à grave (Groupe Agence Française de Développement, 2003).

En effet, toutes les activités urbaines et industrielles engendrent des émissions de polluants chimiques incluant les micropolluants dans l'environnement. Les micropolluants sont présents dans l'air ambiant, dans les sols, dans les eaux incluant les eaux usées. Dans beaucoup de pays en voie de développement, des effluents sont rejetés directement dans le milieu naturel sans traitements appropriés. Au niveau de l'Europe, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) a été établie pour protéger les ressources en eau qui comprennent les rivières, les lacs, les eaux souterraines et les eaux littorales, sur le territoire européen. Les principaux objectifs de la DCE sont de restaurer le bon état écologique et chimique de toutes les ressources en eau de la Communauté Européenne. Elle repose sur (i) la prévention de détérioration supplémentaire et sur la protection et l'amélioration de l'état des ressources en eau, (ii) l'utilisation durable des ressources en eau, (iii) le renforcement de la protection et l'amélioration de l'environnement aquatique par des mesures spécifiques pour la réduction progressive des rejets. Une des actions menées est de veiller à la qualité de l'ensemble des

bassins versants et en particulier ceux qui se trouvent en zones anthropisées. Ces bassins versants reçoivent en continue une multitude de polluants. Dans les états Européens, les eaux usées sont traitées dans les stations d'épuration pour éliminer le maximum de polluants avant de les rejeter dans le milieu naturel. Cependant, au point de vu des micropolluants organiques, les procédés conventionnels de traitement ne permettent pas de les éliminer complètement. Certains micropolluants, incluant certaines substances prioritaires, sont réfractaires aux procédés de traitements comme dans le cas des pesticides, HAP, phtalates et médicaments. En conséquence, ils sont présents dans les rejets en sortie de stations de traitement et dans les eaux naturelles (Tlili et al., 2016a, b ; Net et al., 2015a,c,d; Ben Sghaier et al., 2016). Un des axes de mes recherches se focalise sur les études des contaminants organiques dans différentes matrices environnementales telles que les eaux usées, les eaux de surface, les sédiments, les sols et dans les biotes. Mes recherches dans cet axe ont été effectuées à travers plusieurs programmes de recherche et de coopérations, nationaux et internationaux.

III-1. Etude sur les micropolluants dans les eaux douces de surface

Les eaux douces de surface dans des bassins hydrographiques en milieu urbain et en milieu récepteur anthropisé constituent un réservoir de multiples sources de pollutions. En effet, des eaux résiduaires urbaines et industrielles, des eaux de ruissellement ou des rejets urbains contenant des quantités importantes de polluants sont susceptibles d'être rejetés dans ces bassins. A la réception de ces rejets, les caractéristiques des milieux peuvent être alors modifiées. Non seulement les propriétés physico-chimiques mais aussi la biodiversité des milieux peuvent être altérées. En Europe, l'enjeu est de parvenir à une gestion durable du cycle de l'eau. La DCE fixe pour objectif l'atteinte du « bon état » des milieux et met en avant le principe de non dégradation de l'état des eaux. Plusieurs programmes de recherche sur l'évaluation de l'état des eaux sont opérés sur l'ensemble des compartiments du milieu. En France, la gestion de l'eau se base sur un découpage en sept bassins hydrographiques. Mes études se focalisent essentiellement sur les eaux douces de surface (eaux continentales) du bassin Artois-Picardie. Ce bassin couvre le département du Nord, du Pas-de-Calais, de la Somme et une partie des départements de l'Aisne et de l'Oise.

III-1-1. Cas du bassin Nord-Pas-de-Calais

La zone d'étude est localisée dans la région Nord-Pas-de-Calais et fait partie du bassin Artois-Picardie. Elle fait partie du bassin versant de l'Escaut qui présente des activités anthropiques élevées et où il y a une forte densité de population. De plus, il présente une

industrialisation historique parmi les plus élevées d'Europe, comme par exemple la zone de Metaleurop. Bien que l'exploitation minière et les activités métallurgiques dans le bassin de l'Escaut aient été réduites au cours des dernières décennies, la remobilisation de nombreux contaminants enfouis dans les sédiments depuis le début de l'époque industrielle est une des sources majeures de pollution. Cependant, très peu de données sont disponibles dans la littérature concernant les contaminants organiques prioritaires et émergents. Les travaux sont effectués dans le cadre de plusieurs programmes et objectifs. Ci-dessous, sont présentés les points de prélèvements effectués dans le cadre du projet BIOFOZI soutenu par la Région Nord-Pas-de-Calais avec le partenariat de la Fondation pour la Recherche sur la Biodiversité (Figure III-1). Un des objectifs de ce projet était d'étudier la corrélation entre la pollution et la biodiversité des milieux.

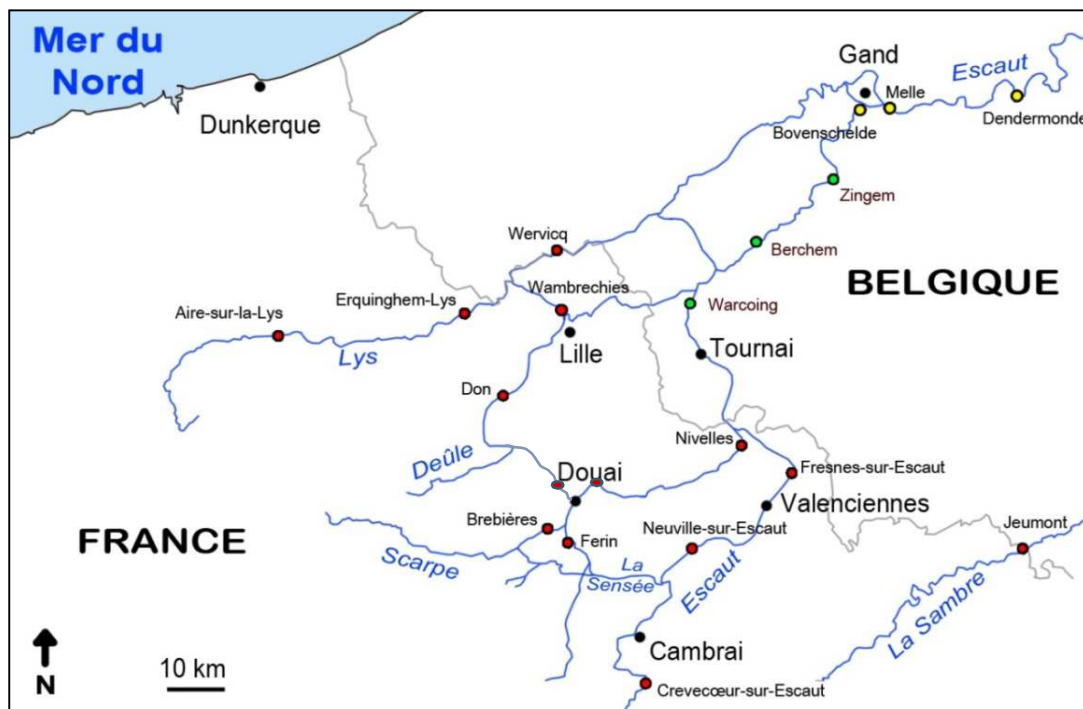


Figure III-1: Sites d'étude dans le bassin versant en amont de l'Escaut, en zone transfrontalière Nord de la France - Belgique.

Les stations d'échantillonnage sont indiquées par des cercles rouges et verts pour les zones étudiées et situées respectivement en France et en Belgique. Six sites sont situés le long de l'Escaut (Fresnes, Neuville-sur-Escaut, Crevecoeur-sur-Escaut, Warcoing, Berchem et Zingem), trois sur la Lys (Aire sur-la-Lys, Erquinghem-Lys et Wervicq), deux sites sur la Deûle (Don et Wambrechies), deux sur la Scarpe (Brebière et Nivelles), un sur la Sensée (Férin) et un sur la Sambre (Jeumont).

Dans ce cadre d'étude, 16 HAP, 18 Me-HAP, 28 PCB, 6 phtalates, 14 médicaments, 24 pesticides, 5 bisphénols et nonylphenol pour un total de 112 contaminants organiques sont recherchés dans ces 15 sites qui se localisent dans six rivières. Les informations détaillées sur les propriétés physico-chimiques et les niveaux de concentrations de chacune des molécules sont disponibles dans Net et al. (2015e), Rabodonirina et al. (2015) et Ben Sghaier et al. (2016). Les résultats ont montré que, pour chaque famille de molécules, la concentration de chaque molécule varie considérablement d'une station à l'autre et aussi d'une rivière à l'autre. La figure III-2 présente à titre d'exemple la dispersion Σ_{16} HAP dans la phase dissoute, associée aux MES et dans les sédiments pour chaque site et chaque rivière. Les concentrations de Σ_{16} HAP sont très hétérogènes. Les HAP en milieu aquatique sont dominants en phase sédimentaire ; les concentrations détectées dans les sédiments sont de quelques mg/kg ps à quelques dizaines de mg/kg ps alors que dans l'eau, leurs concentrations présentent une unité d'écart (mg/kg pour les sédiments contre $\mu\text{g/L}$ d'eau ; environ un facteur 1000). Dans la colonne d'eau, on observe que les HAP sont dominants en phase particulaire ; leurs concentrations sont présentes à des niveaux quantifiables dans tous les sites. Alors qu'en phase dissoute, les concentrations de Σ_{16} HAP ne sont supérieures à la limite de détection qu'une fois sur trois (Figure III-2).

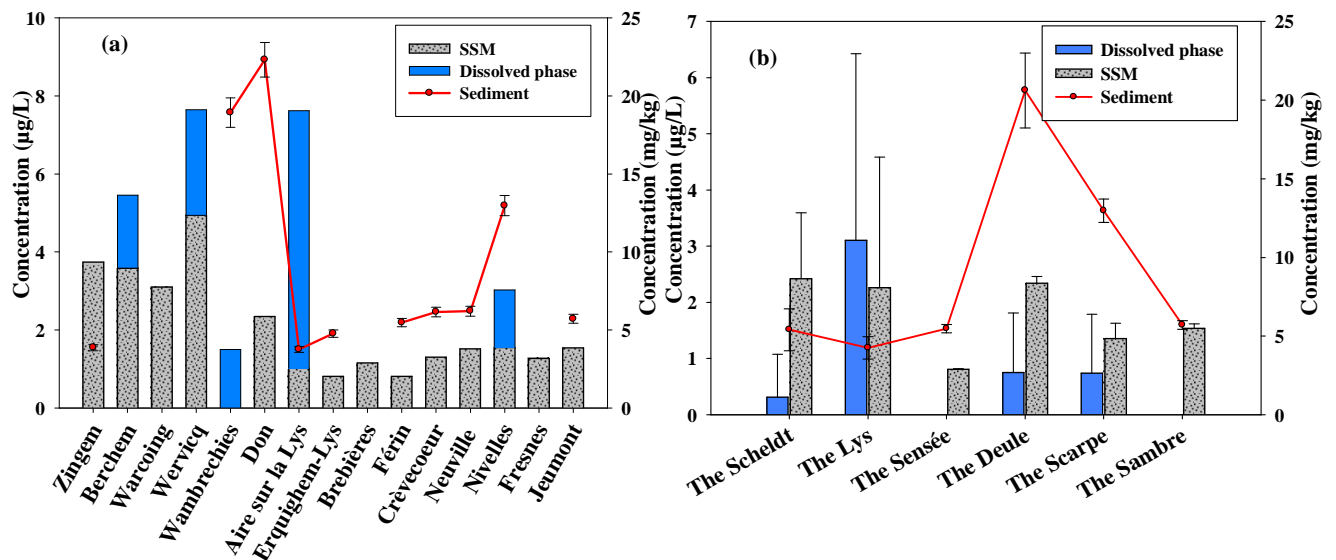


Figure III-2 : Moyenne des concentrations de Σ_{16} HAP dans la phase dissoute, particulaire et sédimentaire pour (a) chaque point de prélèvement et (b) chaque rivière (Rabodonirina et al., 2015)

La figure III-3 présente les concentrations individuelles de quatre bisphénols et nonylphenol dans les six rivières. Les concentrations de ces molécules phénoliques varient

fortement d'une molécule à l'autre ainsi qu'entre les rivières. L'Escaut, La Scarpe et La Lys sont les plus polluées. La Sensée est peu contaminée par les composés phénoliques.

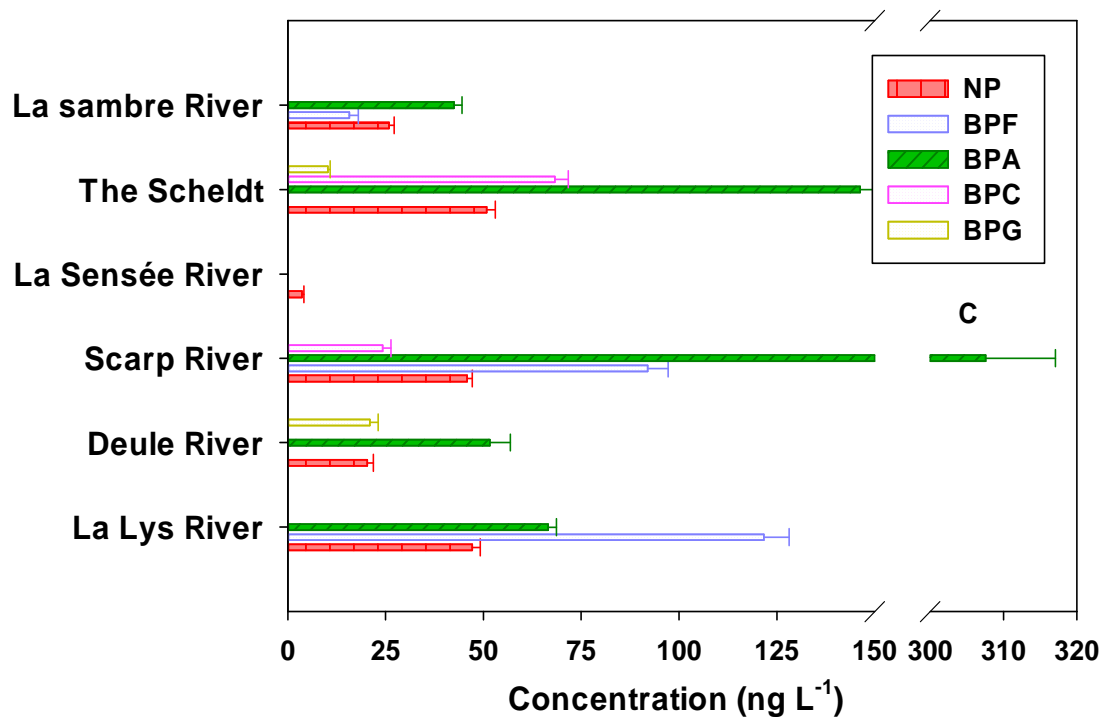


Figure III-3: Concentration individuelle de quatre bisphénols et nonylphenol dans chaque rivière (Ben Sghaier et al., 2016).

Cette distribution hétérogène est aussi observée pour toutes les autres familles de contaminants organiques étudiés (Net et al., 2015e, Rabodonirana et al., 2015 ; Ben Sghaier et al., 2016). Cette hétérogénéité de la distribution pourrait être due aux sources locales situées à proximité du site de prélèvement. Pour les HAP, PCB et les phtalates, leurs concentrations sont dominantes dans les sédiments, comparées à celles de la colonne d'eau. Cependant, pour les médicaments, la prédominance varie en fonction de la molécule. Par exemple, la caféine a été détectée à des niveaux très élevés dans la phase dissoute alors qu'elle est absente dans l'extrait de sédiment et de MES. Pour les sédiments, seul le paracétamol a été mesuré à des niveaux de concentration assez élevés. La plupart des médicaments détectés sont associés à des MES. Cependant, ils sont présents à des niveaux de concentration relativement faibles de l'ordre de quelques ng/L ou proche de la limite de quantification (Figure III-4).

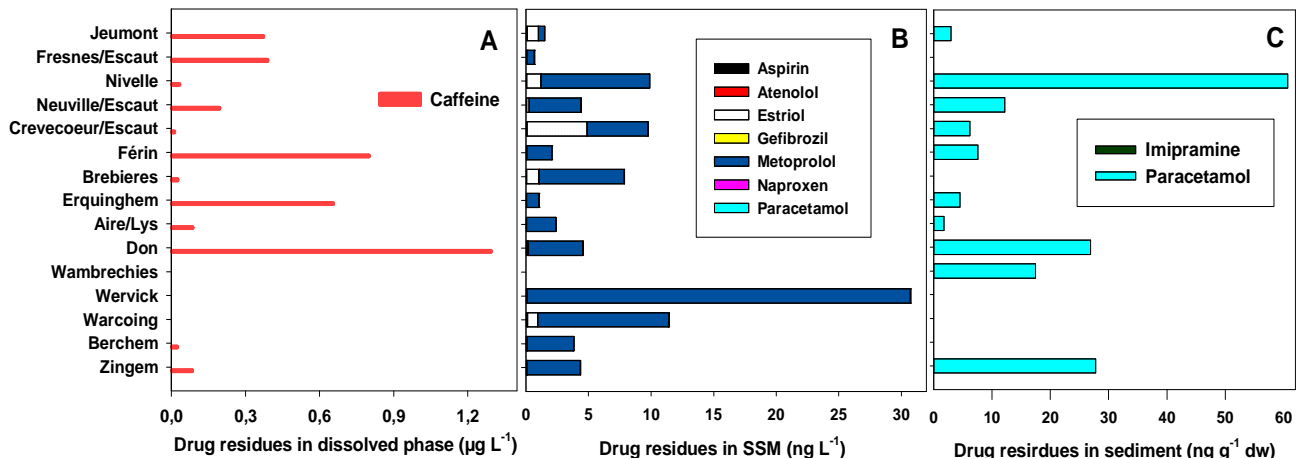


Figure III-4: Concentration individuelle des résidus de médicaments dans la phase dissoute, particulaire et sédimentaire à chaque station (Net et al., 2015e)

La contamination des quinze cours d'eau et des rivières situés dans la zone transfrontalière Nord de la France et de la Belgique a été évaluée. Sept familles de polluants organiques (les HAP, Me-HAP, PCB, les résidus de médicaments, les pesticides, les bisphénols et les phtalates), pour un total de 112 contaminants organiques, ont été étudiées dans les trois phases de milieux aquatiques dans 15 sites localisés dans six rivières. Aucune trace de pesticides n'est détectée dans la phase dissoute et dans les sédiments. Parmi les 24 pesticides, seul l'EPTC a été quantifié dans le SSM. Dans l'ensemble, sur la base du composé sélectionné dans cette étude, la station de Nivelle est la plus contaminée. Cela peut être dû au fait que ce site est entouré par des grandes villes (Lille, Douai, Cambrai et Valenciennes) où se concentrent les activités urbaines et industrielles. Dans l'ensemble, basé sur les valeurs guides fixées par l'Union Européenne pour les micropolluants organiques, les concentrations de la plupart des micropolluants étudiés ne dépassent pas la limite des normes de qualité environnementale (NQE). Cependant, il n'existe pas de valeur NQE pour tous les micropolluants organiques. Pour les médicaments, à ce jour, il n'y a pas de ligne directrice officielle européenne pour la qualité environnementale. De même pour les bisphénols, le suivi des bisphénols dans l'environnement n'est régi, ni par la réglementation française, ni au niveau européen. Actuellement, il n'y a pas de recensement de cette substance dans l'environnement ni au niveau français (Agence de l'eau, DRIRE, BASOL, BASIAS, IREP, IFEN, BRGM, BDREP) ni au niveau européen (EPER (U25), REACH). Pour les pesticides, les six rivières respectent bien les valeurs NQE. Cependant, des valeurs élevées supérieures à la NQE, fixée à $1,3 \mu\text{g/L}$, ont été mesurées pour le DEHP dans la plupart des sites. En outre, les concentrations de DEHP étaient plus élevées que PEC (concentration d'effet probable =

3,2 µg/L) qui identifie les concentrations au-dessus desquelles des effets nocifs sur les organismes peuvent avoir lieu fréquemment. Pour les PCB, les sites sont en bonne qualité environnementale. Cependant, les HAP et les 2-méthylphenanthrene sont susceptibles d'impacter la faune aquatique.

La figure III-5 présente les risques écotoxicologiques de chaque site basé sur Σ_{16} PAHs et PCB 153 et 2-méthylnaphtalène, le DEHP et pesticides. Les autres familles de molécules sélectionnées (les médicaments et les bisphénols) n'ont pas encore de valeurs limites fixées.

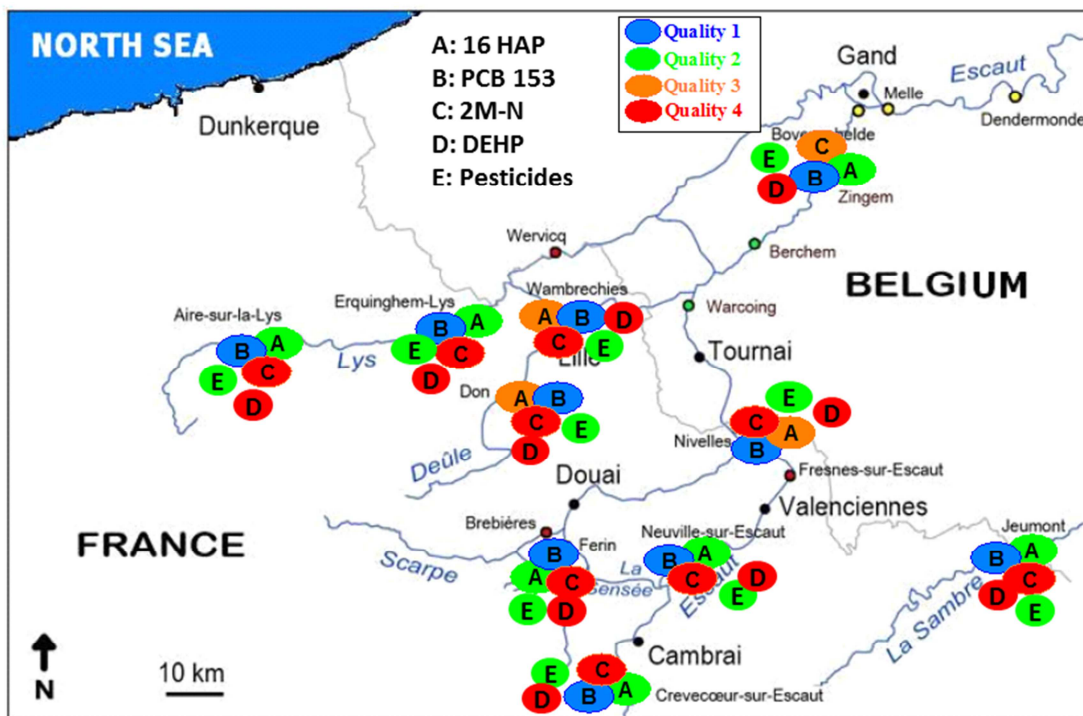


Figure III-5: Risques écotoxicologiques de chaque site basé sur Σ_{16} PAHs et PCB 153 et 2-méthylnaphtalène (2M-N), le DEHP et les pesticides.

Dans la région Nord-Pas-de-Calais, d'autres rivières et fleuves tels que le fleuve Canche et la rivière Cojeul sont aussi étudiés mais de manière plus ciblée pour les résidus de médicaments à usage humain et vétérinaire. Cette partie est réalisée dans le cadre de la thèse d'Inès Tlili et en coopération avec l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) d'Arras. 28 produits pharmaceutiques dont 18 antibiotiques répertoriés dans les trois groupes d'antibiotiques à savoir TCs (TC, CTC, OTC et DOX), SA (SBZ, SDZ, SDMZ, SMZ, SMA, SN et STZ) et FQ (CIP, DAN, DIF, ENR, NOR, FTO et ORB) sont étudiés (Tlili et al., 2016).

En raison de l'utilisation massive et continue des médicaments, ces substances finissent par s'introduire dans le milieu aquatique naturel. Les résultats montrent que tous les médicaments sélectionnés ont été détectés dans la Canche et Cojeul aussi bien dans la phase

dissoute qu'en phase particulaire; à l'exception des SBZ et TC qui étaient absents dans la phase particulaire. Les niveaux de concentration de GEM et DAN ont été détectés à des niveaux élevés dans l'eau de la Canche et le Cojeul. Dans l'eau de surface, la dégradation de GEM est lente. De fortes concentrations d'antibiotique de type FQs, variant de $4,8 \pm 1,4$ ng/L à $71,0 \pm 0,5$ ng/L, ont été détectées (Figure III-6). Ces valeurs élevées peuvent être expliquées par le fait que les FQs sont très persistantes et non-dégradables dans l'environnement aquatique tel que les rivières et les cours d'eau. En outre, les deux rivières sont entourées par des zones agricoles où la pratique d'épandage de fumier et de boues des STEP est courante. En raison de leur stabilité et leur utilisation médicale importante, les FQs ont été classés par l'Organisation mondiale de la santé comme un sujet important. Des concentrations de FQs aussi élevées que 570 ng/L sont détectées dans l'eau à Osaka, au Japon. En général, leurs concentrations sont plus élevées en hiver qu'en été ; 0,1- 570 ng/L en hiver contre 2,0-480 ng/L en été. Ceci pourrait être dû à la faible dégradation biologique à basse température en hiver. De plus, plus de médicaments sont détectés au-dessus du niveau de détection pendant l'hiver que pendant l'été (Adachi et al., 2013, Tang et al., 2015; Yao et al., 2015). Notre étude a été menée en hiver 2014, par rapport aux résultats rapportés par Adachi et al. (2013), les FQs ont été détectés dans la même gamme, mais les concentrations de FQs maximales étaient plus faibles. Pour d'autres médicaments, les concentrations détectées dans la Canche et le Cojeul étaient du même ordre de grandeur comparées à celles de la littérature. Les concentrations OFL dans la Canche et le Cojeul étaient similaires à celles détectées dans la Seine (<LQ-55 ng/L) et dans l'eau de surface (0,3-990 ng/L) à Pekin en Chine. Cependant, elles étaient beaucoup plus faibles que celles détectées dans la rivière Pearl en Chine (53-108 ng/L) et la région de Valence en Espagne (1547-4778 ng/L) (Tlili et al., 2016).

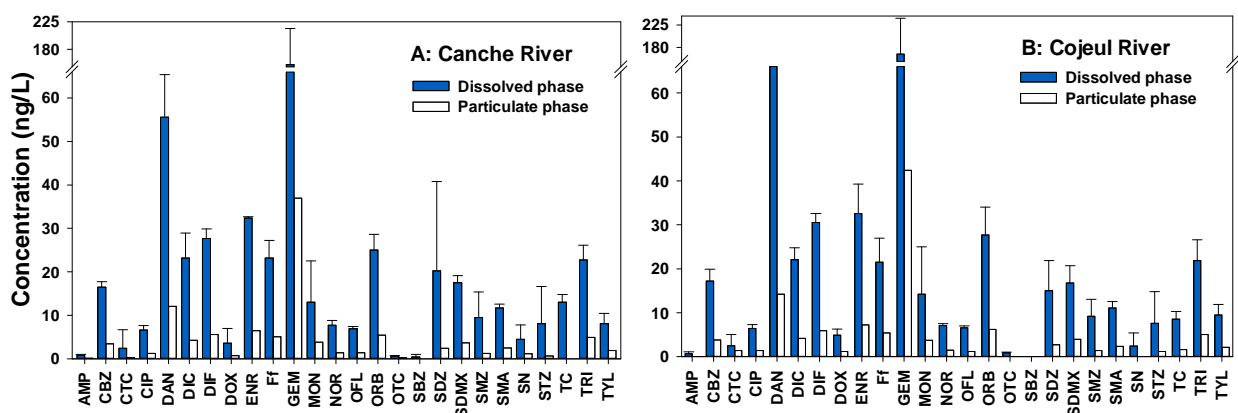


Figure III-6: Concentrations individuelles de produits pharmaceutiques dans la Canche (A) et le Cojeul (B) (Tlili et al., 2016).

Parmi les 26 médicaments, une attention particulière s'est portée sur les trois groupes d'antibiotiques (TCs, SAs, FQs) en raison de leur utilisation médicale importante et de leur forte persistance dans l'environnement aquatique. Les FQs étaient prédominants dans tous les échantillons, et parmi eux, le DAN a été détecté au niveau le plus élevé (Figure III-6). TCs ont été détectés à de faibles concentrations dans la phase dissoute de la Canche et le Cojeul, variant de 0,6 à 13,0 ng/L qui étaient de 40 à 270 fois inférieures à celles rapportées pour la rivière Huangpu en Chine (440-2690 ng/L). Pour les SAs, le SDMX a été le plus étudié en raison de son utilisation dans le traitement des infections bactériennes chez l'homme. Certains composés vétérinaires tels que STZ, SMZ et SDZ ont été inclus dans de nombreuses études en raison de leur présence dans l'environnement naturel. Ils ont été détectés dans les eaux de surface et les eaux usées. Une concentration non négligeable de la CBZ, neurotrope, a été détectée dans tous nos échantillons. Les concentrations de CBZ dans la Canche et le Cojeul étaient légèrement inférieures à celles détectées à la sortie de la station d'épuration ou de la lagune. Cela peut être dû au fait que CBZ est résistant à la dégradation dans le milieu naturel (Tlili et al., 2016).

Dans la Canche et le Cojeul, les résidus de médicaments étaient présents principalement dans la phase dissoute. Les concentrations individuelles étaient dans l'intervalle de 6,4 à 71,0 ng/L dans la phase dissoute contre seulement de 1,2 à 14,2 ng/L dans la phase particulaire. Les Σ_{26} Médicaments en phase dissoute représentent 77 - 100% et 64 - 96% respectivement pour la Canche et le Cojeul. La concentration Σ_7 FQs a été détectée à 162 ng/L dans la phase dissoute contre seulement 33 ng/L associée au MES pour la Canche, et 182 ng/L dans la phase dissoute contre 38 ng/L associée au SSM pour le Cojeul. Les Σ_4 TCs, Σ_7 SAs et Σ_7 FQs dans la phase dissoute représentaient respectivement 94, 86 et 83% de la pollution totale (pollution totale = dissoute + particulaire).

Le problème des résidus médicamenteux à usage humain et vétérinaire dans les eaux est devenu une préoccupation croissante partout dans le monde. Ces molécules font l'objet de plusieurs programmes de recherche nationaux (Seine-Aval, ENIMED, AMPERES...) et internationaux (Rempharmawater POSEIDON, ERApharm ou encore ERAVMIS). Ceci souligne le besoin urgent d'améliorer les connaissances sur le comportement, le devenir et les impacts sanitaires des produits pharmaceutiques. Ces travaux ont montré la contamination très sérieuse par les résidus de médicaments des différentes matrices de l'environnement. Compte tenu de leur omniprésence et du fait que ces produits sont conçus pour être biologiquement actifs à de faibles concentrations, l'exposition chronique des

organismes aquatiques et des hommes suscite par conséquent de nombreuses interrogations. Une évaluation du risque environnemental est désormais imposée pour ces résidus par l'Agence Européenne des Médicaments (EMA). A ce jour, la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE) n'inclut pas de produits pharmaceutiques dans la liste des substances prioritaires mais, elle offre de manière indirecte un cadre réglementaire pour cibler les résidus pharmaceutiques. Par ailleurs, bien qu'il n'y ait pas de seuil réglementaire imposé, un suivi annuel de la contamination par les résidus de médicaments en aval des STEP de capacité supérieure à 200000 équivalents habitants est devenu obligatoire par arrêtés nationaux et préfectoraux. Cette obligation vient d'être étendue en 2013 aux stations de plus faibles capacités (à partir de 10000 équivalents habitants). Ainsi une dizaine de STEP sont désormais concernées dans la région Nord-Pas-de-Calais.

III-1-2. Contaminants organiques dans le fleuve Somme en Picardie

La Somme est un fleuve de 245 km de long situé au nord de la France, en Hauts-de-France, il traverse les départements de l'Aisne et de la Somme. Il prend sa source sur la commune de Fonsomme (Aisne) et se jette dans la Manche dans la Baie de Somme entre le Crotoy et Saint-Valery-sur-Somme. Les sites concernés pour les échantillonnages se situent depuis l'amont au niveau de St Quentin jusque Béthencourt-sur-Somme. 11 stations ont été échantillonnées entre St-Quentin et Béthencourt-sur-Somme (Figure III-7) et trois stations localisées dans les étangs autour de Béthencourt-sur-Somme ont été également étudiées dans le but d'évaluer la potentielle accumulation des contaminants. Les stations de prélèvements sont caractérisées par des terres agricoles entourées par les zones urbanisées et industrialisées (i.e. St-Quentin, Ham) et constituent une zone de forte activité de pêche. Cependant, ces zones sont aussi connues par leurs hauts niveaux de contamination par les PCB dans les sédiments enregistrés depuis 1997 (AEAP, 2010). En 2009, une campagne de suivi a été effectuée par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Cette étude a permis d'affiner le diagnostic de la contamination en PCB des sédiments de la Somme amont (AEAP, 2010). Des concentrations élevées (pour la plupart supérieures à 200 µg/kg) ont été enregistrées sur l'ensemble du bassin versant, avec des niveaux de pollution élevés entre Castres et Fontaine-lès-Clercs suivis d'une diminution régulière des concentrations vers l'aval. Cependant, cette étude a également mis en évidence qu'il existait une forte variabilité des teneurs en PCB : (i) suivant la position dans le cours d'eau (au centre ou près des rives), et (ii) suivant la profondeur de la couche de sédiment, sans qu'il soit possible d'en dégager une tendance.

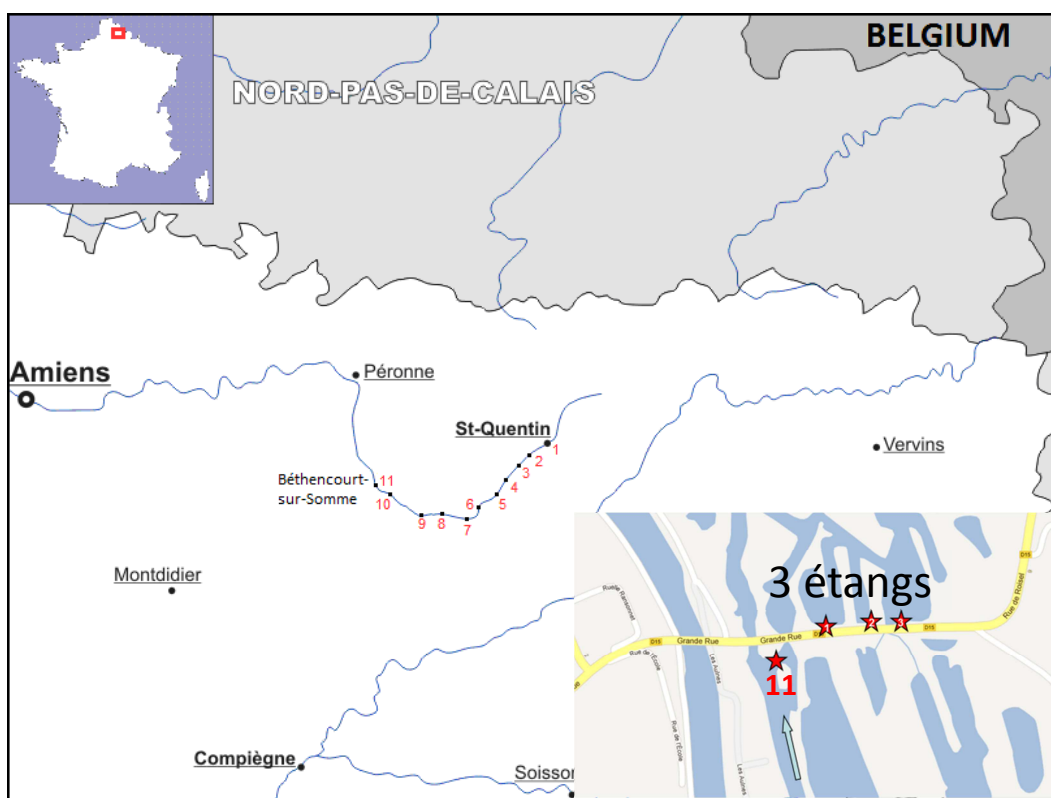


Figure III-7: Stations de prélèvements dans la Somme en Picardie. 1/Gauchy, 2/Castres, 3/Fontaine-lès-Clercs, 4/Séraucourt-le-Grand, 5/Artemps, 6/Tugny-et-Pont, 7/Dury, 8/Pithon, 9/Ham, 10/Voyennes, 11/Béthencourt-sur-Somme, et les trois étangs.

Dans la Somme, mes travaux ont été effectués dans le cadre d'une collaboration entre l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP) et l'Université de Lille 1. En effet, l'équipe a été chargée de réaliser en 2012 une nouvelle campagne d'analyses des PCB indicateurs sur les 12 mêmes stations étudiées lors du plan local PCB 2009. Ces nouveaux résultats ont été comparés avec ceux des campagnes réalisées en 2008 et 2009 ainsi qu'avec les données historiques de l'Agence de l'Eau depuis 1997. Cette campagne PCB 2012 intègre un « profil en long » à deux profondeurs (en surface et à environ -30 cm par carottage), ainsi que deux transects (rive gauche/centre/rive droite) dans le but d'étudier la variabilité de la contamination en PCB. En parallèle, des échantillons d'eau ont été prélevés afin d'étudier les niveaux de contamination en PCB dans l'eau. Le niveau de contamination d'autres micropolluants a été également déterminé. Il s'agit de 16 HAP prioritaires de l'US-EPA, 18 Me-HAP, 6 phtalates, 28 pesticides et 28 PCB pour un total 96 contaminations organiques (Net et al., 2014d).

Sur le plan de la toxicité, il est possible de distinguer deux types de PCB selon leur mécanisme d'action. (i) Les PCB « Dioxin-Like » ou PCB-DL ont la particularité, en raison de leur structure plane, de pouvoir se lier au même récepteur cellulaire que les dioxines. Ils sont communément mesurés dans le biote. (ii) Les PCB « Non Dioxin-Like » présentent quant à eux un mécanisme d'action qui diffère de celui des dioxines. Parmi l'ensemble des PCB, sept molécules sont particulièrement retrouvées dans les produits contaminés et constituent bien souvent près de la moitié des PCB retrouvés dans les milieux aquatiques. Ces composés sont qualifiés de PCB indicateurs (PCBi). Dans les sédiments, il existe plusieurs seuils de concentration de PCBi considérés comme des limites à ne pas dépasser. La majorité de ces seuils avoisinent les 200 µg/kg. Il est cependant difficile de retenir avec précision une concentration présentant un risque compte tenu de la grande disparité des limites répertoriées dans la littérature : le seuil plus élevé étant fixé à 277 µg/kg (Probable Effect Threshold, EC, 1995) et le plus faible à 60 µg/kg (Seuil de «dégradation potentiellement inacceptable pour l'environnement» Cemagref, Babut, 2008).

Pour les sédiments, afin de comparer avec les données antérieures, la discussion se concentre sur (i) les 7 congénères de PCB qualifiés d'indicateurs (PCBi) : PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180. (ii) les 3 congénères de PCB « Dioxin-Like » ou PCB-DL (PCB 77, 118 et 169). A noter que le PCB 118 est à la fois un PCB « Dioxin-Like » et un PCB indicateur. Un profil « en long » a été réalisé à deux profondeurs (en surface à 0-5 cm et en profondeur à 25-30 cm) entre Saint Quentin et Béthencourt-sur-Somme. Le long de la Somme, les concentrations en PCBi dans les sédiments de surface sont importantes et pour la plupart supérieures à 200 µg/kg pour 10 des 12 stations étudiées. Cette teneur peut être considérée comme un seuil d'alerte (Babut et al., 2003). Seules les stations situées au niveau des communes de Tugny-et-Pont et Ham présentent des valeurs inférieures à ce seuil (respectivement 159 et 161 µg/kg). La concentration maximale a été enregistrée sur la commune de Séraucourt-le-Grand (1023 µg/kg). Les concentrations en PCBi tendent ensuite à diminuer en aval de cette station (Figure III-8). En ce qui concerne les trois étangs de pêche situés en amont du débouché de la Somme, au niveau de Béthencourt-sur-Somme, tous présentent une concentration bien moindre en PCBi (< 200 µg/kg) par comparaison avec les valeurs enregistrées dans les 11 stations de la Somme. Les teneurs tendent par ailleurs à diminuer en s'éloignant de la rivière. Nous ne notons donc pas d'effet d'accumulation dans les étangs en sortie de la Somme (Figure III-8).

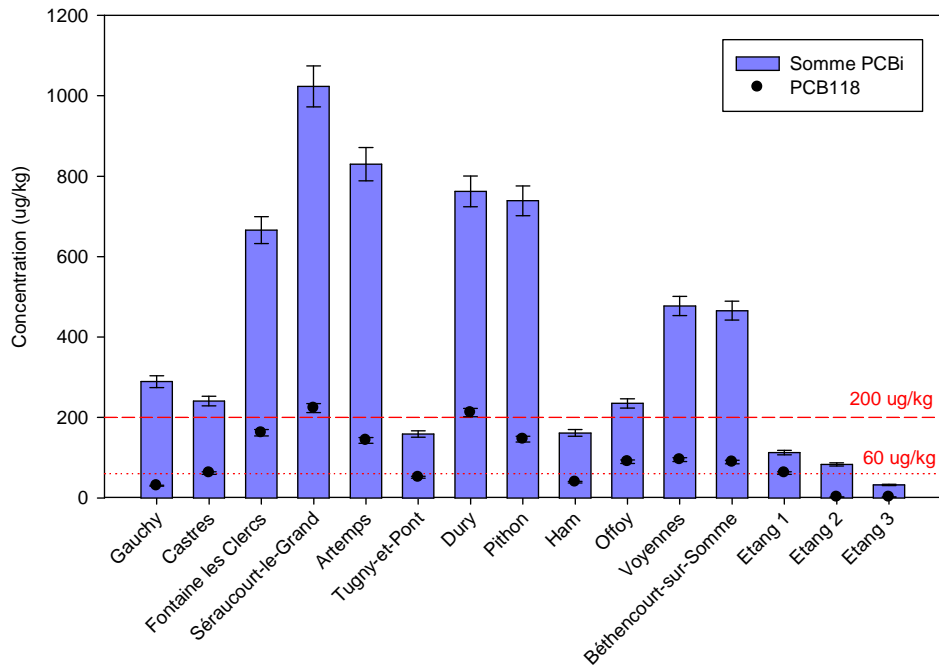


Figure III-8: Evolution des teneurs en PCBi dans les sédiments de surface

La figure III-9 ci-après représente les évolutions comparées des concentrations des PCBi dans les sédiments de surface et dans la couche plus profonde. Généralement, les teneurs en PCB sont plus faibles dans les sédiments plus profonds mais semblent corrélées avec les valeurs des sédiments de surface.

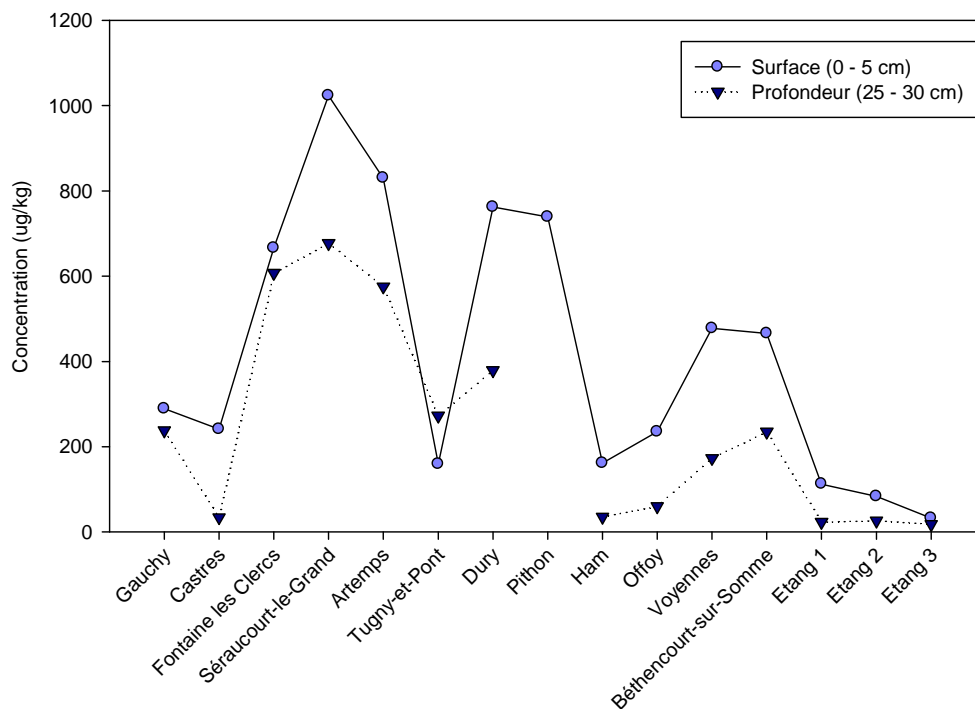


Figure III-9: Evolution des teneurs en PCBi dans les sédiments de surface et en profondeur (Dumoulin et al., 2013)

Dans la Somme, l'Agence de l'Eau réalise depuis 1997 des analyses de PCB dans les sédiments au niveau des stations de Séraucourt-Le-Grand et Offfoy. Des données sont également disponibles depuis 2007 pour la station d'Ham. L'évolution des concentrations en PCB_i pour ces trois stations est représentée sur la figure III-10. On constate que les concentrations varient fortement selon les années (en particulier au niveau de Séraucourt-le-Grand) sans qu'une réelle tendance puisse se dégager. Il est admis que des variations importantes de l'ordre de 70 % peuvent exister au cours d'une même année en seulement quelques jours d'intervalle (AEAP, 2010), probablement en raison de l'hétérogénéité des sédiments. On remarque aussi que les données 2012 présentent des concentrations en PCB_i du même ordre de grandeur que pour les années 2008 et 2009 avec une tendance à la stabilisation. Une nouvelle fois, une zone de contamination importante a été mise en évidence au niveau des stations de Fontaine-lès-Clercs, Séraucourt-le-Grand et Artemps. On notera cependant que le pic de pollution est moins marqué qu'en 2009 et qu'il s'est légèrement déplacé vers l'aval.

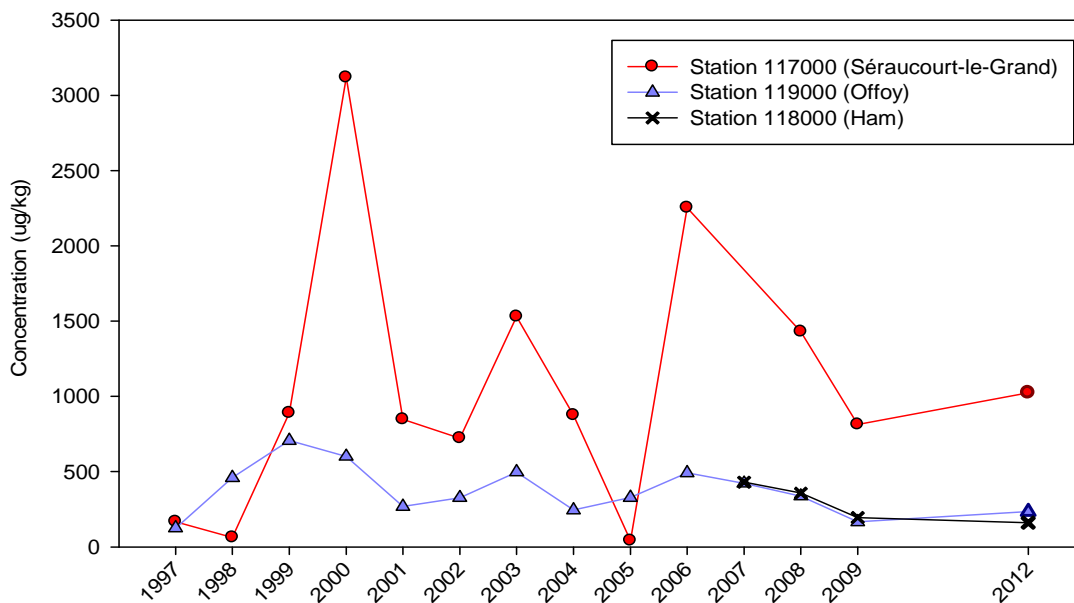


Figure III-10: Evolution des concentrations en PCB_i depuis 1997 pour les stations de Séraucourt-le-Grand, Offfoy et Ham (Dumoulin et al., 2013)

En ce qui concerne les deux transects, on observe que les concentrations présentent une forte hétérogénéité selon la position du prélèvement dans le cours d'eau (rive gauche / centre / rive droite) sans qu'il soit possible d'en dégager une tendance. L'étude de transects supplémentaires le long de la Somme pourrait permettre d'établir un diagnostic quant à la variabilité de la contamination en PCB.

Dans l'eau, parmi les 96 molécules recherchées, 41 molécules sont détectées à des concentrations supérieures à la limite de quantification. Pour les hydrocarbures, 16 HAP et 18 Me-HAP sont quantifiés et les sommes des concentrations sont présentées dans la Figure III-11. Les $\Sigma_{16}\text{HAP}$ et $\Sigma_{18}\text{Me-HAP}$ varient sensiblement le long de la section de la rivière avec une valeur moyenne de 284 ng/L et de 185 ng/L respectivement pour les $\Sigma_{16}\text{HAP}$ et $\Sigma_{18}\text{Me-HAP}$. Deux sous-maximums de concentration ont été enregistrés à Fontaine-lès-Clercs et Artemps pour les $\Sigma_{16}\text{HAP}$. Les $\Sigma_{18}\text{Me-HAP}$ sont détectés à des niveaux plus faibles mais semblent suivre le même profil de distribution que les $\Sigma_{16}\text{HAP}$. Parmi les HAP, trois cycles aromatiques sont dominants et représentent 60% $\Sigma_{16}\text{HAP}$. Aucune trace significative de HAP de cinq et six cycles aromatiques n'ont été détectés dans les échantillons d'eau. En ce qui concerne les Me-PAH, les Me-HAP de deux cycles étaient dominants avec une proportion moyenne de 79% des $\Sigma_{18}\text{Me-HAP}$. Avec ces compositions, les origines de la pollution par les hydrocarbures ont été déterminées en se basant sur différents ratios caractéristiques. Les résultats montrent que les hydrocarbures de la Somme proviennent de la source pyrolytique ; les informations détaillées sont disponibles dans Net et al. (2014d).

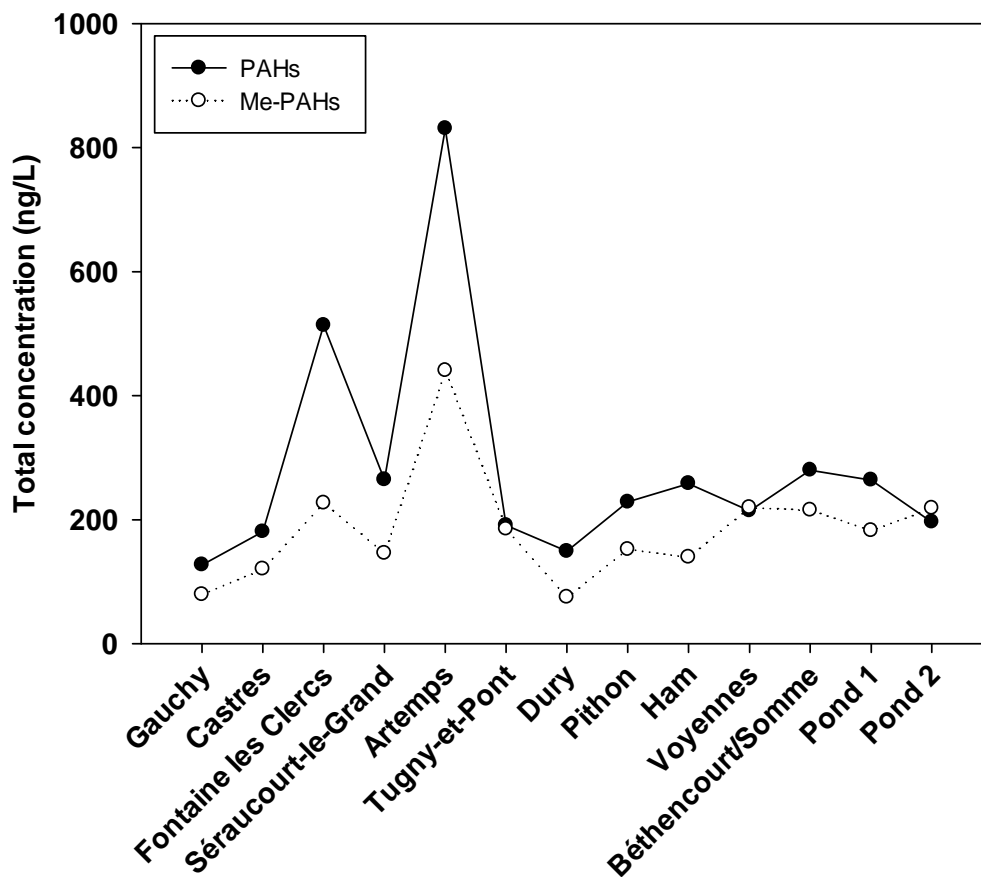


Figure III-11: Répartition de HAP et Me-HAP dans l'eau de la Somme (Net et al., 2014d).

Parmi les cinq familles de micropolluants étudiés, les phtalates sont dominants avec des niveaux de concentration qui pourraient dépasser 23 $\mu\text{g/L}$ pour la somme des six ($\Sigma_6\text{Phtalates}$). Les concentrations varient fortement d'une station à une autre, de 6.9 $\mu\text{g/L}$ à Artemps à 23.3 $\mu\text{g/L}$ à l'Etang 2. La DEHP est le dominant parmi les six phtalates ; il représente une moyenne de 68% de $\Sigma_6\text{Phtalates}$. Aucune trace de benzyle butyle phtalate et de di-octyle phtalate n'a été détectée dans l'eau de la Somme. Pour les pesticides, seules trois molécules sont présentes à des niveaux quantifiables et seulement dans quatre stations avec une concentration variant de 90 à 281 ng/L . Pour les PCB, si les concentrations de PCB dans les sédiments de la Somme sont fortement surveillées, il n'y a pas de données disponibles concernant les PCB dans l'eau de ce fleuve. Même si les teneurs élevées de PCB sont détectées dans les sédiments, leurs concentrations dans l'eau sont relativement faibles (Net et al., 2014d). Seuls les PCB52, 44, 66, 101, 77 et 118 sont présents à des teneurs quantifiables.

De fortes variations de concentrations de PCB ont été observées entre les différents sites. Les concentrations les plus élevées de $\Sigma_{28}\text{PCB}$ ont été détectées à Artemps (201 ng/L), Pithon (246 ng/L) et Voyennes (179 ng/L), et dans 50% des sites, aucun PCB n'est présent à des niveaux détectables. Ces concentrations relativement faibles dans la colonne d'eau ne sont pas corrélées avec la valeur précédemment enregistrée dans les sédiments pour les mêmes sites d'échantillonnage. Ceci peut être expliqué par une faible solubilité des PCB dans l'eau par la remobilisation non significative des PCB des sédiments vers la colonne d'eau pour la section étudiée de la Somme. En outre, dans la colonne d'eau, les PCB dissous représentent une petite fraction des PCB totaux dans la colonne d'eau en raison de leur association rapide à des matières en suspension et le biote.

Les résultats montrent que les sédiments de la Somme sont pollués par les PCB à des teneurs beaucoup plus élevées que les valeurs seuils S2 proposées par le Cemagref. Pour l'eau, dans l'ensemble des sites d'étude, les niveaux de concentrations de phtalates, HAP, Me-HAP sont en dessous des valeurs seuils. Cependant, les concentrations de l'alpha-lindane et le gamma-lindane enregistrées pour quatre sites, ont dépassé les seuils fixés par la Commission Européenne. Actuellement, aucun seuil n'a été fixé pour les PCB dans l'eau de surface. Par rapport à des valeurs de références fixées par la directive cadre, l'eau de la Somme est de bonne qualité vis-à-vis des cinq familles de micropolluants organiques (HAP, Me-HAP, PCB, phtalates et pesticides). Cependant, ces niveaux de contamination pourraient affecter la vie aquatique, car ils sont souvent détectés à des valeurs supérieures aux valeurs guides fixées par CWQG (Canadian Water Quality Guideline for the protection of Aquatic life).

III-2. Eaux souterraines : Cas de la plaine d'Akkar au Liban

La plaine d'Akkar couvre une superficie de 798 km² dans le nord du Liban, à proximité des frontières syriennes. Cette plaine se caractérise par la présence d'une grande plaine côtière avec de hautes montagnes à l'Est. C'est la deuxième plaine agricole du Liban juste après celle de la Bekaa. On y trouve presque tous types de cultures telles que la culture de pommes de terre, de blé, de maïs, d'arbres fruitiers, d'olives et de divers légumes. Les cultures d'olive, d'arbres fruitiers et de légumes couvrent respectivement environ 40%, 24% et 28% de la superficie. Les pesticides sont abondamment utilisés à la fois pour protéger les produits agricoles et augmenter les rendements. En 2000, plus de 10,7 kg/ha de pesticides ont été utilisés pour la culture de légumes au Liban. Le site d'étude avec les points de prélèvement est présenté dans la Figure III-12.

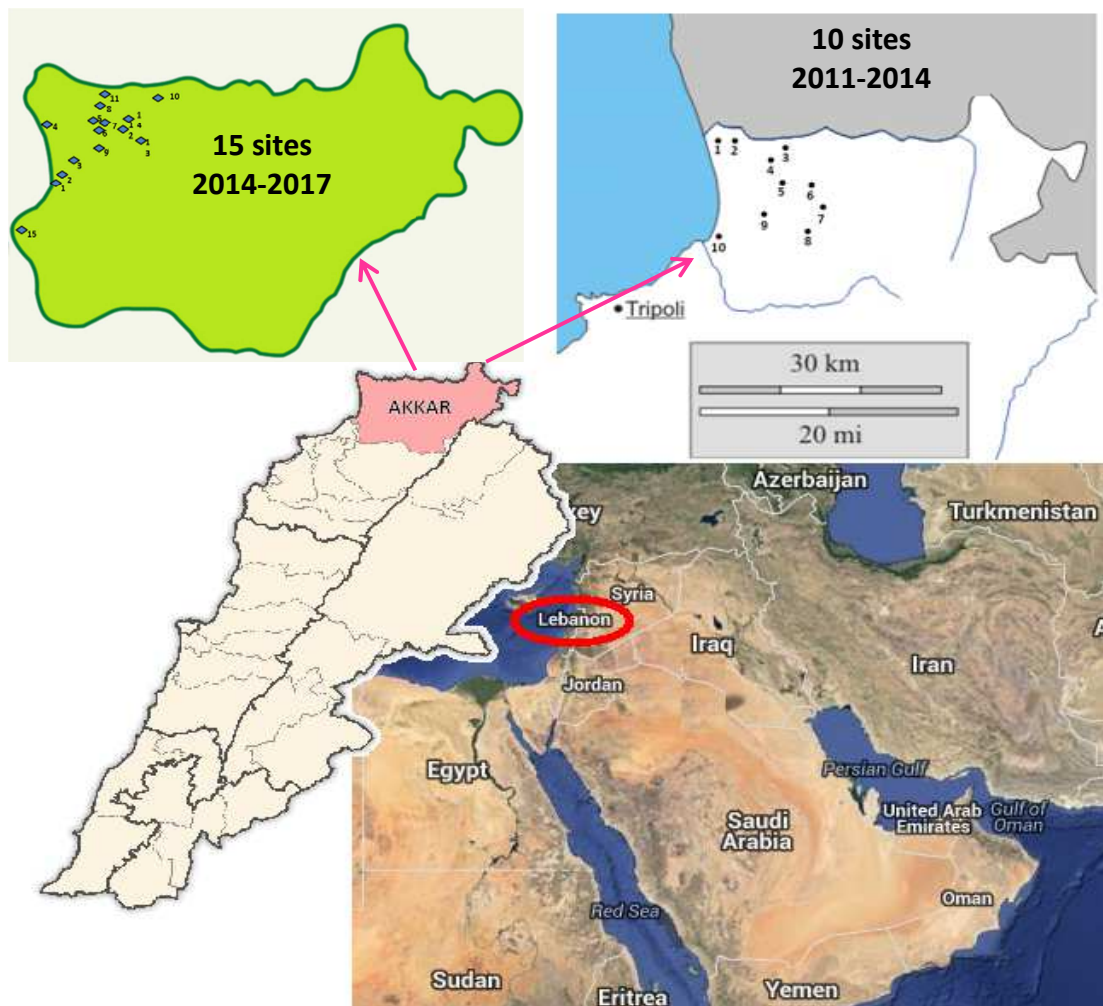


Figure III-12: Site d'étude avec la localisation des points d'échantillonnage à Akkar au Liban.

Dans la plaine d'Akkar, la majeure partie de la terre est karstique, composée principalement de formations calcaires (DAR IAURIF., 2004). Cependant, en raison du développement de la désertification et des fracturations rocheuses, le système karstique ne dispose peu ou pas de couverture de sol, ce qui conduit à une mauvaise filtration, une mauvaise pré-purification (Liu et al., 2010) et une infiltration rapide. En outre, la zone phréatique qui alimente les puits et les sources d'eau potables sont profondes (supérieure à 20m). Par conséquent, les caractéristiques de cette zone (les dimensions, la couleur, la profondeur, et les conditions du sol) conduisent à la vulnérabilité importante de l'aquifère d'Akkar face à la pollution anthropique telle que les pesticides utilisés dans l'agriculture (El-Osmani et al., 2014 ; Chbib et al., 2016). Il a en effet été récemment rapporté que l'eau souterraine de cette région est fortement contaminée par les nitrates, les nitrites et les résidus de pesticides (Baroudi et al., 2012).

De plus, en raison de l'absence d'un réseau public de distribution d'eau, les eaux souterraines sont utilisées comme eau potable. Or les nitrates, nitrites et les pesticides sont néfastes pour la santé. Dans ce contexte, des études approfondies sur la contamination des eaux souterraines d'Akkar par les pesticides ont été effectuées. Plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été effectuées depuis 2011. D'abord dans le cadre de la thèse de Racha El-Osmani, puis de la thèse de Chaza Chbib en cours et suivie par la thèse Rayane Khaldoune Sahmarani. La thèse de Racha El-Osmani est focalisée principalement sur la mise au point de méthodes d'extraction et de quantification de pesticides dans les eaux souterraines, et suivie par des études d'application pour les premières évaluations des niveaux de concentrations de différentes familles de pesticides organochlorés dans les eaux souterraines d'Akkar. Les prélèvements sont effectués dans des forages. 31 molécules de pesticides sont recherchées incluant 2 fongicides, 25 insecticides, 1 herbicide. La Figure III-13 présente des niveaux de concentration de pesticides organochlorés (OCP) dans les eaux souterraines d'Akkar, cas des échantillons prélevés en septembre 2012. Les concentrations de Σ OCP les plus faibles sont détectées proche de côte et les plus élevées sont détectées à l'intérieure des terres. Dans tous les cas, les sites présentent des niveaux de contaminations élevés, supérieurs à 2 μ g/L (El-Osmani et al., 2014). Ce qui est à noter également c'est que cette eau souterraine est non seulement une ressource en eau pour les activités agricoles mais aussi une ressource en eau de consommation pour la population d'Akkar. Des niveaux élevés de pesticides dans ces eaux pourraient en conséquence avoir un impact sanitaire important pour les habitants. Or, les concentrations de pesticides mesurées sont largement supérieures aux valeurs maximales

autorisées pour l'eau potable ; en général largement $<1 \mu\text{g/L}$. L'Union Européenne spécifie les concentrations acceptables de $0,1 \mu\text{g/L}$ pour chacun des pesticides et de $0,5 \mu\text{g/L}$ pour la Σ pesticides, à l'exception de l'aldrine, dieldrine, heptachlore et l'heptachlore époxyde où le niveau est fixé à $0,03 \mu\text{g/L}$ (Directive n° 98/83/CE du 03/11/98 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine). Les informations détaillées sur cette campagne de prélèvements sont disponibles dans El-Osmani et al. (2014).

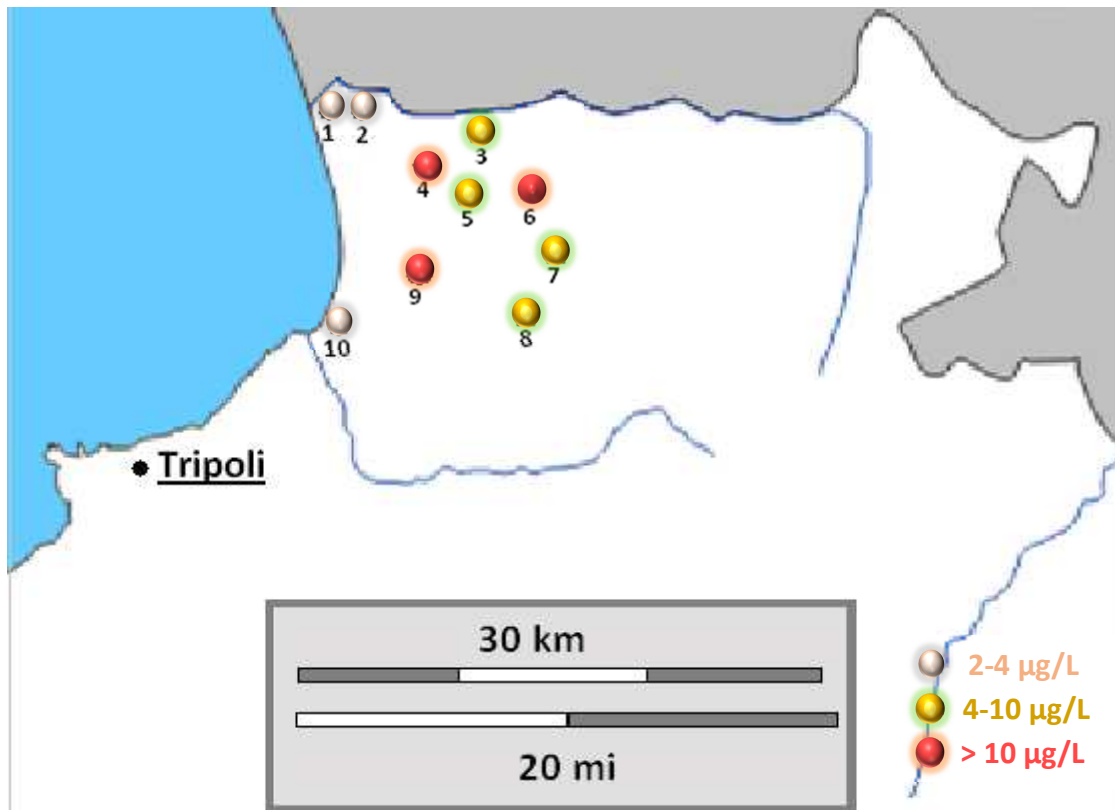
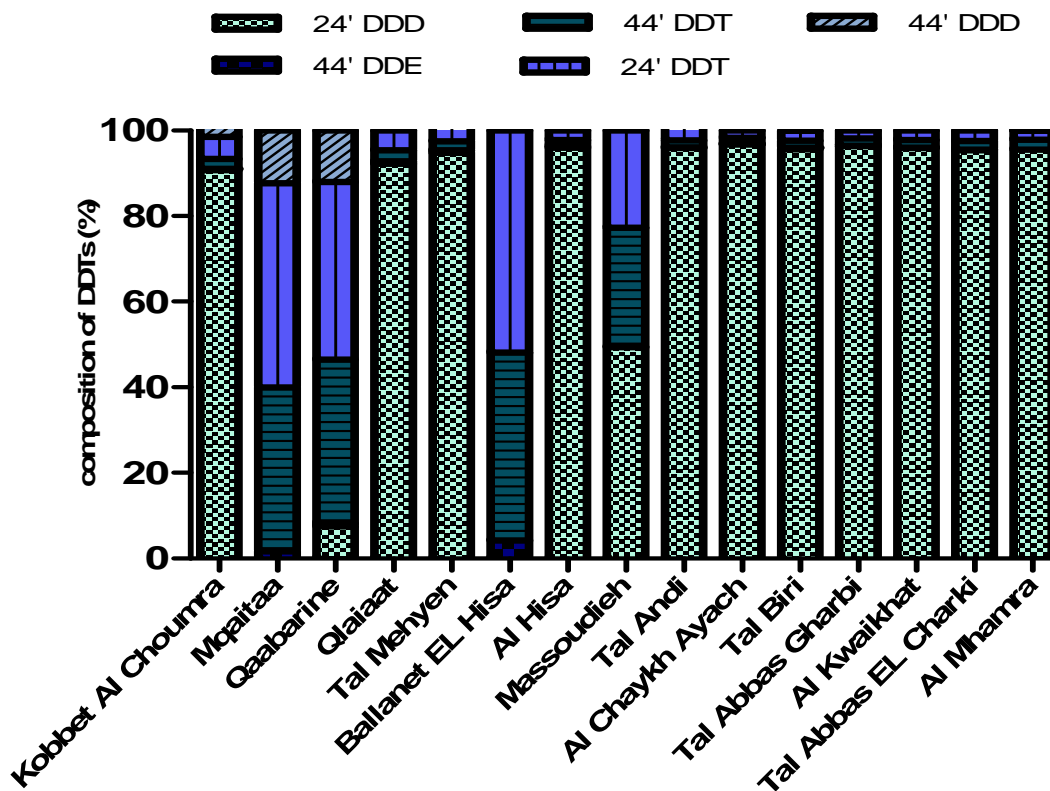


Figure III-13: Niveaux de contamination des eaux souterraines d'Akkar par 16 OCP (échantillonnage de septembre 2012) (El-Osmani et al., 2014).

Vu la vulnérabilité des sites, les travaux sont poursuivis dans le cadre de la thèse de Chaza Chbib afin d'étudier les niveaux de la contamination en élargissant à plusieurs autres molécules de pesticides, et de connaître la corrélation entre la pollution par les pesticides et la santé de la population d'Akkar à travers des études épidémiologiques. Trois classes de pesticides incluant 19 OCP, 8 pesticides organophosphorés (OPP) et 6 pesticides organoazotés (ONP) sont étudiées dans 15 sites (puits) récoltés dans différents villages de la plaine d'Akkar. Les résultats ont montré une forte contamination des eaux souterraines par Akkar OCP avec des niveaux pouvant atteindre $58,87 \mu\text{g/L}$. Ils ont été détectés dans la majorité des échantillons et représentent 95 à 100% de Σ pesticides (Chbib et al., 2016). Les

OCP sont très toxiques et aussi très résistants à la dégradation biologique et chimique. Pour cette raison, ils ont été interdits en vertu de la Convention de Stockholm dans les années 70. Cependant, ils sont encore présents dans l'environnement incluant les eaux souterraines. Les OCP ont été quantifiés dans 95-100% des échantillons d'eau souterraine d'Akkar avec des Σ OCP allant de 2,61 $\mu\text{g/L}$ à Mqaitaa à 58,87 $\mu\text{g/L}$ détectés à Tal Mehzen (Chbib et al., 2016). Les concentrations de Σ OCP à Akkar sont plus élevées que les niveaux détectés dans les eaux souterraines de la Chine, de l'Inde et de la Syrie. (Zhoa et al., 2009; Singh et al., 2005; Hajjar et Mouna, 2011). Pour la majorité des pesticides, les valeurs ont dépassé les limites fixées par l'Union Européenne. L'étude de l'origine de ces molécules a été effectuée afin d'identifier si cette pollution est historique ou récente. Celle-ci se base sur différents ratios. La figure III-14 ci-dessous présente la composition du DDT et ses produits de dégradation et de lindane (γ -HCH) et leurs différents isomères.



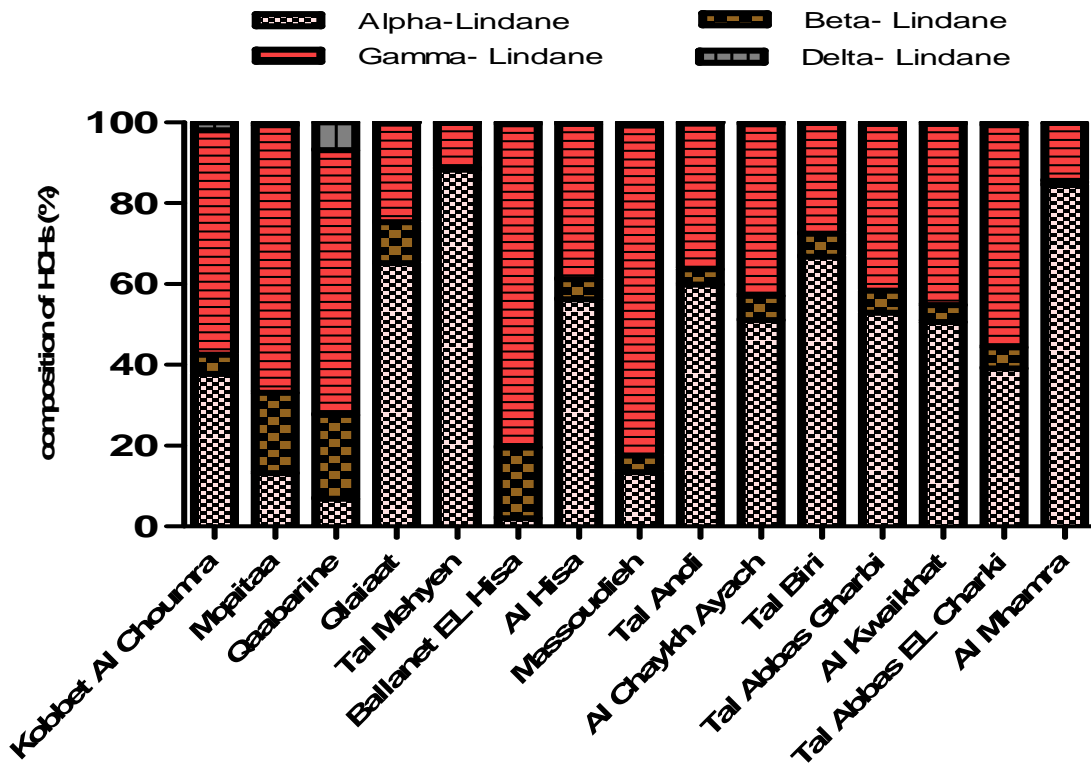


Figure III-14: Composition des OCP dans l'eau souterraine d'Akkar, cas de DDT et ses produits de dégradation, les différents isomères de lindane (Campagne 2015)

Avec cette composition, les différents rapports peuvent être calculés afin de déterminer l'origine de la contamination (Chbib et al., 2016a). Les résultats ont montré que l'utilisation récente de ces molécules est la principale origine de la contamination. En parallèle, une étude épidémiologique a été effectuée dans 15 villages de la plaine d'Akkar. Même si seulement une partie des résultats est traitée, il est clair que la contamination des eaux souterraines d'Akkar représente une menace environnementale et sanitaire très sérieuse. De multiples maladies sont observées dans la région et le problème des fausses couches y est rencontré de manière anormalement plus élevée que la normalité. La thèse de Rayane Khaldoune Sahmarani commence cette année par l'étude de cette importante zone agricole. Dans le cadre de cette thèse, la contamination par les éléments traces métalliques est aussi prise en compte afin d'avoir des informations globales sur la pollution des eaux souterraines d'Akkar. Aussi, une attention spéciale se focalisera sur le développement des techniques d'élimination des pesticides et d'autres pollutions éventuelles afin d'apporter des solutions appropriées pour réduire leurs impacts.

III-3. Milieu marin : Zones côtières et portuaires

Les zones côtières jouent un rôle important dans le développement économique et social à l'échelle locale, nationale et mondiale. Cependant, l'exploitation excessive de ces zones peut causer une menace importante pour l'environnement marin. L'impact causé par les polluants chimiques organiques et métalliques dans les zones côtières est une des préoccupations majeures dans notre société actuelle. Les zones côtières concentrent diverses activités de transports portuaires, de pêches, de tourisme et aussi des activités industrielles. Ces activités génèrent de grandes variétés de contaminants qui polluent ensuite les côtes environnantes. Afin de mieux comprendre l'impact potentiel de ces polluants sur le fonctionnement de l'écosystème ainsi que sur la santé humaine, une attention croissante a été mise en œuvre non seulement sur l'étude du niveau de contamination dans l'eau ou dans les sédiments, mais aussi sur leur niveau d'accumulation dans les organismes aquatiques.

III-3-1. Zones côtières et littorales Françaises : Cas de la zone côtière de la Mer du Nord

En région Nord-Pas-de-Calais, la forte industrialisation associée à une densité de population élevée entraîne des pollutions chroniques (non accidentelles et étalées dans le temps) de plusieurs types telles que des pollutions thermiques, chimiques (métaux lourds, phtalates, détergents, hydrocarbures, pesticides et bien d'autres) et physiques (matières en suspension). La pollution thermique est plus rare sur les côtes que dans les eaux fluviales du fait du volume et du brassage des eaux. Mais certaines implantations industrielles, en particulier les centrales nucléaires (comme c'est le cas pour la centrale nucléaire de Gravelines) utilisent pour leur système de refroidissement de l'eau de mer qu'elles rejettent ensuite, générant localement des « zones chaudes ». La pollution littorale peut avoir (i) une origine continentale par le rejet des eaux fluviales ou des eaux de ruissellement ou (ii) une origine marine, les polluants produits au large (transports maritimes, plates-formes pétrolières) ou au niveau d'autres zones côtières, étant apportés par l'action des courants littoraux. Ainsi les polluants industriels rejetés en baie de Seine, qui demeure malgré des efforts importants de traitement l'un des estuaires les plus contaminés en Europe du Nord Occidental, sont transportés le long des côtes de la Manche jusqu'en Mer du Nord.

Mes recherches dans ces zones côtières sont effectuées via trois projets dont 2 soutenus par la Région Nord-Pas-de-Calais. Un des objectifs principaux est d'étudier l'impact de la pollution d'origine anthropique, telle que les phtalates issus des déchets plastiques et les métaux lourds, sur les organismes marins en particulier les vers vivants dans les sédiments

marins. Il s'agit aussi d'étudier l'influence du réchauffement climatique sur la biodiversité. En tant que chimiste spécialisée dans l'étude des micropolluants traces, je m'implique dans l'analyse des phtalates issus des matières plastiques. En effet, la contamination des eaux par les déchets plastiques est un enjeu écologique majeur. Le milieu marin se trouve tout particulièrement touché; une étude très récente révèle ainsi que plus de 60% de la surface des eaux de l'Atlantique Nord contiennent des particules de plastique d'échelle millimétrique (concept du « sixième continent ». Ces particules entrent directement dans la chaîne alimentaire marine via leur décomposition progressive au contact de l'eau de mer et leur ingestion à tous les niveaux trophiques. Dans cette étude, en ce qui concerne les phtalates, quatre zones côtières ont été étudiées, trois sur la côte de la Mer du Nord (Gravelines, Dunkerque et le port de Boulogne) et une sur la côte de l'Atlantique Nord (Roscoff) (Figure III-15).



Figure III-15: Emplacement des sites d'étude.

Six phtalates (DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP et DOP) sont recherchés dans ces sédiments côtiers entre 2012 et 2015. Un exemple de concentrations, de \sum_6 Phtalates dans les sédiments de Boulogne, Dunkerque et d'Authie, est présenté dans la figure III-16 ci-dessous. Une distribution hétérogène est observée entre les sites d'étude et les années. Mais globalement, l'Authie est moins contaminé par les phtalates que Boulogne et Dunkerque. En

effet, l’Authie est reconnu comme un site propre, il est situé à proximité d’une réserve naturelle et il est plus sableux que les autres sites. Les teneurs élevées des phtalates dans les sites de Boulogne et Dunkerque sont probablement liées aux diverses activités urbaines et industrielles environnantes. Pour Roscoff, les échantillons ont été prélevés seulement en 2012 et les résultats montrent une faible contamination avec un niveau ne dépassant pas 0.2 µg/g ps. Il faut aussi remarquer que les échantillons de Roscoff très sableux pourraient peut-être expliquer les faibles teneurs en phtalates.

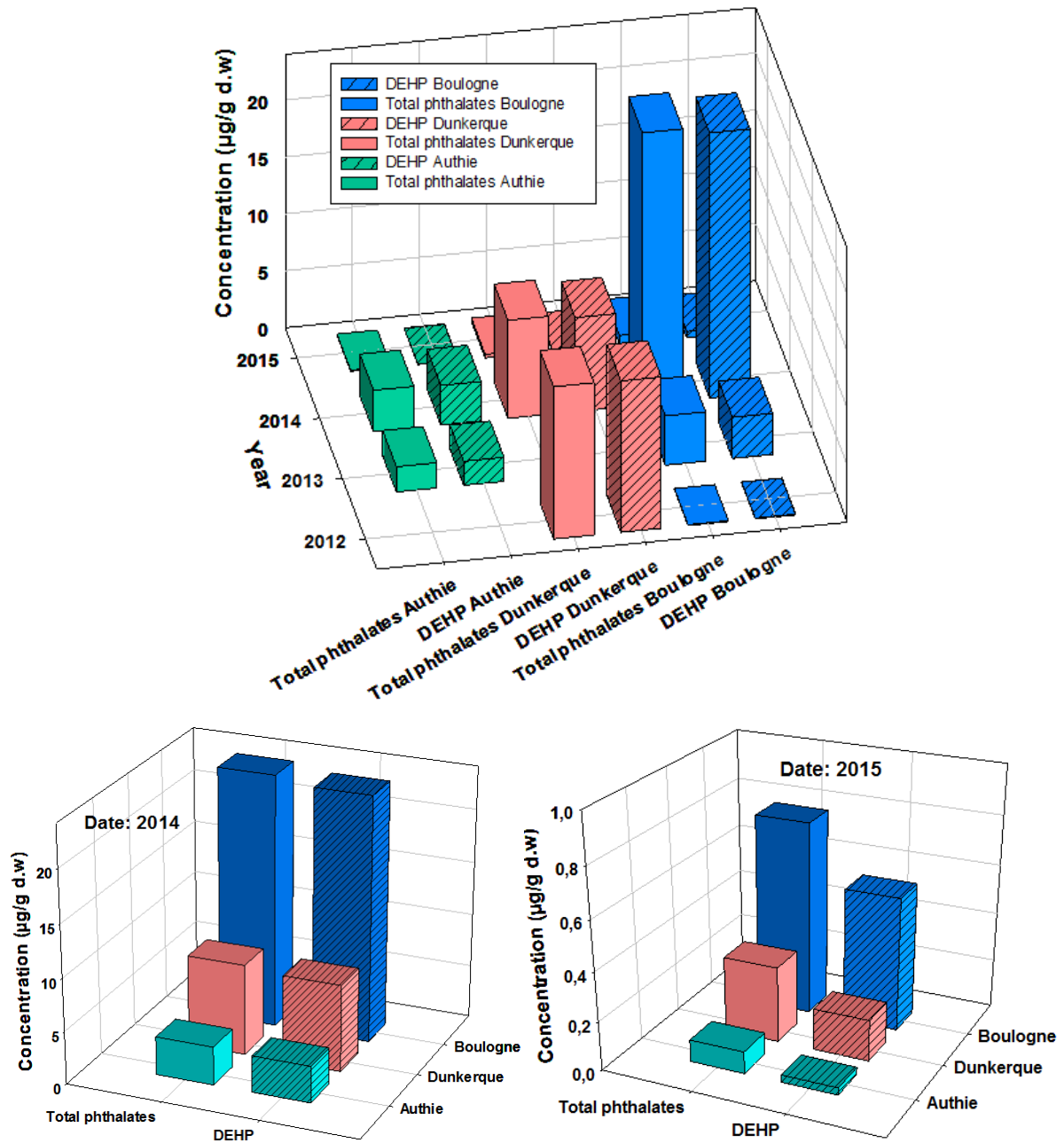


Figure III-16: Concentrations de \sum_6 Phtalates dans les sédiments de Boulogne, Dunkerque et d’Authie entre 2012 et 2015 ($n \geq 6$)

III-3-2. Zone côtière de Dakar au Sénégal

Le côte sénégalaise est l'une des zones les plus productives du monde en raison de la présence de remontées des eaux profondes (upwellings) riches en éléments nutritifs (Romeo et al., 1999). La région de Dakar, est située dans la zone des alizés de l'Afrique de l'Ouest, vents permanents qui soufflent de la terre vers la mer et qui poussent les eaux côtières de surface vers le large. Ce manque d'eau en surface est compensé par des eaux profondes qui remontent en créant un peu au nord de Dakar et en Mauritanie, un upwelling très puissant. Ces eaux remontées du fond de la mer sont plus froides que les eaux de surface et sont très riches en sels nutritifs assimilés par le phytoplancton qui est ensuite consommé par le second maillon de la chaîne alimentaire représenté par le zooplancton (comme par exemple les copépodes). Le zooplancton est ensuite lui-même mangé par les poissons. Les zones d'upwelling sont des zones de pêches formidables. Le noyau de l'upwelling de la côte nord-ouest de l'Afrique est situé à moins de 50 km de la côte de Mauritanie et s'étend au sud jusqu'au Nord du Sénégal. Même si l'industrialisation n'a pas atteint un niveau très élevé par rapport aux pays développés, la pollution côtière est un problème inévitable en particulier dans la péninsule de Dakar qui concentre plus de 80% des industries et plus de 25% de la population du pays. La concentration des activités industrielles et de la population sur le littoral de Dakar peut provoquer une dégradation de la qualité du milieu aquatique et engendrer des risques sanitaires chez les populations locales. En effet, la plupart des eaux usées domestiques et industrielles sont déversées directement dans la mer. Ces rejets anthropiques permanents contribuent à la dégradation environnementale et écologique des côtes de Dakar. Cependant, peu de données sur la qualité chimique des eaux et des organismes marins comestibles sont disponibles. Le manque de données relatives à la teneur en contaminants des eaux côtières du Sénégal demeure alors un problème préoccupant pour ces zones productives et soumises à des pressions anthropiques croissantes.

En coopération avec des collègues de l'Equipe FEBEPI du LOG-UMR 8187 et avec le Laboratoire de Toxicologie et d'Hydrologie de l'Université Cheikh Anta Diop (Dakar au Sénégal), les études sur les polluants organiques, tels que les PCB, les HAP et les Me-HAP présents dans les sédiments, sont effectuées dans trois sites le long de la côte de Dakar (Figure III-17). Le mercure total est aussi étudié afin de compléter les niveaux de contamination globale. Il s'agit de la première évaluation de la qualité du sédiment et des organismes représentatifs du réseau trophique local de Dakar. Les poissons et les invertébrés restent la principale source de protéines pour la population. Mais peu d'études se sont focalisées sur la

qualité de ces organismes comestibles. Pour pallier à ce manque de données, 62 micropolluants sont recherchés dans les sédiments, et dans les organismes comestibles à savoir : une espèce de macro-algues (*Ulva lactuca*), deux espèces d'invertébrés (moules : *Perna perna* et crevettes : *Penaeus kerathurus*), et quatre espèces de poissons (rougets gris: *Mugilcephalus*, tilapia *Sarotherodon melanotheron*, poissons plats *Soleasenegalensis* et sardines *Sardinella aurita*). Ces deux invertébrés et ces quatre espèces de poissons ont été choisis parce qu'ils représentent une grande importance économique et écologique dans ces zones côtières.



Figure III-17: Les organismes étudiés et les trois sites d'études : (A) Soumbédioune : site dominé par des rejets d'eaux domestiques (zone urbaine) et rejets hospitaliers et automobiles, (B) Yarakh : site à proximité d'activités industrielles avec prédominance d'industries alimentaires, et (C) Rufisque : site à proximité de la SAR (Société de Raffinage Africaine et une cimenterie)

Les niveaux de contaminations de $\Sigma_{16}\text{HAP}$, $\Sigma_{18}\text{Me-HAP}$ et les $\Sigma_{28}\text{PCB}$ mesurés dans les sédiments au long des côtes de Dakar étaient $197 \pm 240 \mu\text{g/kg ps}$ dans la gamme de 2-636, 11 ± 8 dans la gamme de 3-31, et $58 \pm 81 \mu\text{g/kg ps}$ dans la gamme de 4-333 $\mu\text{g/kg ps}$, respectivement. Les concentrations individuelles des HAP et Me-PAH détectées à la station Soumbédioune étaient d'un ordre de grandeur plus faible par rapport à une étude précédente rapportée par Ndiaye et al. (2012). Les PCB ont été détectés également à une concentration inférieure. Cependant, il n'y a pas de données sur la contamination organique rapportée pour Yarakh et Rufisque. Parmi ces trois sites d'échantillonnage, Yarakh était le moins contaminé par les $\Sigma_{16}\text{HAP}$ ($18 \mu\text{g/kg ps}$) et les $\Sigma_{28}\text{PCB}$ ($12 \mu\text{g/kg ps}$). Le site Rufisque (site C) est le plus contaminé par les HAP et PCB ; les $\Sigma_{16}\text{HAP}$ et $\Sigma_{28}\text{PCB}$ y sont détectés à 420 et $127 \mu\text{g/kg ps}$ respectivement (Figure III-18). Les concentrations de $\Sigma_{16}\text{HAP}$ et $\Sigma_{28}\text{PCB}$ mesurées à Rufisque étaient 23 fois et 11 fois supérieures à celles du site B (Yarakh) et étaient 2 et 4 fois plus élevées que celles détectées au site A (Soumbédioune). Les teneurs élevées de HAP et PCB détectées à Rufisque sont probablement dues à la proximité de la Société de Raffinage Africaine et de la cimenterie.

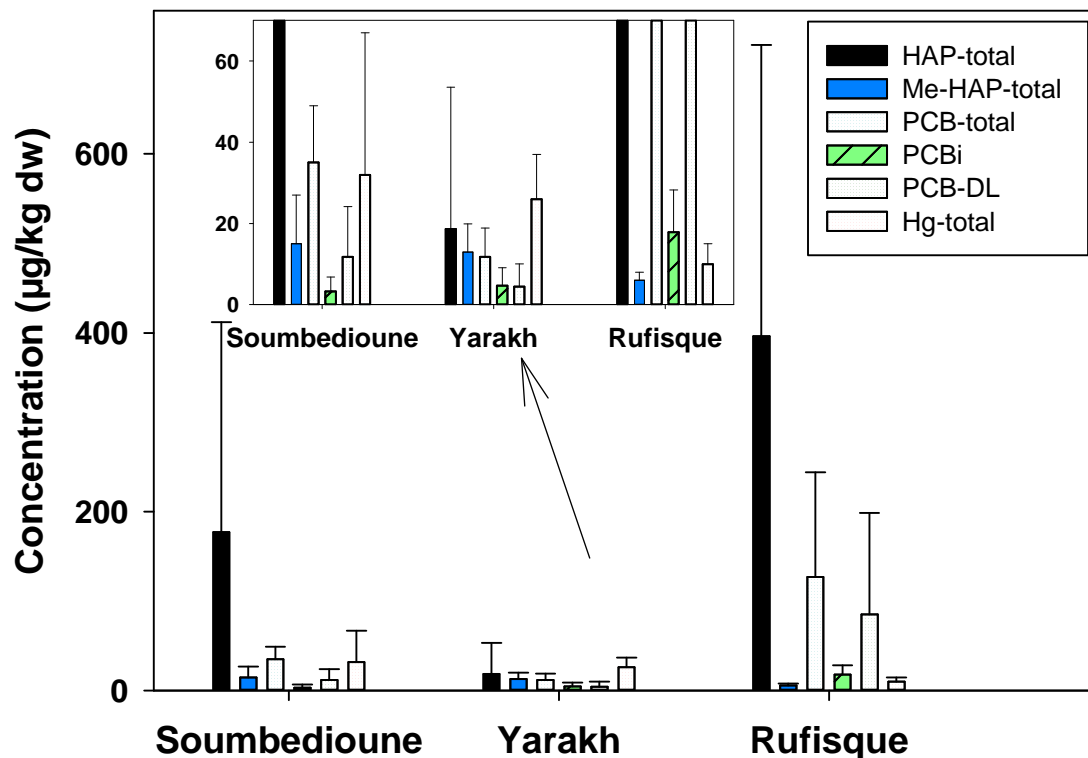


Figure III-18: Les concentrations moyennes de $\Sigma_{16}\text{HAP}$, $\Sigma_{18}\text{Me-HAP}$, les $\Sigma_{28}\text{PCB}$, les PCBi, les PCB-DL et les mercures totaux dans les sédiments prélevés à Soumbédioune, Yarakh et Rufisque ($n \geq 5$) (Net et al., 2015b)

Les risques écotoxicologiques liés à ces micropolluants organiques sont évalués et basés sur différentes approches, le détail des informations est disponible dans Net et al. (2015b). Les résultats montrent que les sédiments côtiers de Dakar ont des effets biologiques indésirables peu probables sur les écosystèmes aquatiques. Globalement, malgré une forte influence des activités urbaines et industrielles le long du littoral de Dakar, la contamination des sédiments par les HAP, Me-HAP et les PCB a été détectée à des niveaux modérés. Ceci est probablement dû à de forts niveaux de marées qui renouvellent rapidement les masses d'eau sur la côte et en conséquence, les processus de sédimentation ne sont pas favorisés. En effet, le littoral autour de Dakar est appelé microtidal, l'amplitude des marées varie entre 0,5 m (période de morte eau) et 1,6 m (lors des vives eaux ou grandes marées) (Ruffman et al., 1977). Cela suggère que les rejets urbains et industriels du littoral pourraient être alors rapidement dilués ou transportés vers le large.

Les concentrations de ces 62 polluants organiques quantifiées dans les organismes comestibles permettent d'estimer les risques pour la santé publique. La législation de l'Union Européenne a établi des niveaux maximaux autorisés dans les produits aquatiques pour différents composés toxiques, dont certains HAP, PCB et mercure. Les concentrations de HAP, PCB et de mercure obtenues en $\mu\text{g}/\text{kg}$ ps (poids sec) sont convertis en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de poids humide afin de les comparer avec les valeurs guides. Selon la pesée de masse avant et après séchage, les facteurs suivants ont été appliqués pour obtenir les concentrations en poids humide: 0,23 pour le muscle de *Mugilcephalus*, *Sarotherodon melanotheron*, *Solea senegalensis* et les tissus comestibles de *Perna perna*, 0,30 pour le muscle de *Sardinella aurita* et 0,26 pour *Penaeus kerathurus*. Les teneurs mesurées comparées aux valeurs limites sont présentées dans le tableau III-1 ci-dessous. Les informations détaillées sont disponibles dans Net et al. (2015b). Pour toutes les espèces, les concentrations de mercure et de PCB ne montrent pas de concentrations dépassant les limites fixées par l'Union Européenne. En ce qui concerne les HAP, les valeurs limites proposées concernent les poissons et crustacés fumés (Journal Officiel de l'Union européenne, 2011). Aucune norme sur les poissons frais n'a été fixée pour les HAP. Dans notre étude, le niveau limite ($30 \mu\text{g}/\text{kg}$ de poids humide) n'a été dépassé que dans un échantillon de sardine avec une concentration de tissu musculaire de $34 \mu\text{g}/\text{kg}$ de poids humide. En ce qui concerne les PCB, les HAP et le mercure, sur la base de la législation européenne, les espèces étudiées présentent de bonnes qualités pour la consommation.

Compounds	Maximum admissible content ($\mu\text{g}/\text{kg}$ wet weight)			
	Mussel	Fish	Crustacean	Reference
BaP, BaA, BbF, Chr	30	30*	30*	UE N° 835/2011
	3.4-20 (8)	0.2-4.3 (1.1) ¹ 8 – 34(19) ² 3.2-18 (10.1) ³ 1.8-3.2 (2.7) ⁴	8-12 (10)	This work
PCB: 28, 52, 101, 138, 153, 180	75	75	75	UE N° 1259/2011
	0.7-12 (6)	<LOQ-12 (5) ¹ <LOQ ² 7-10 (8.5) ³ <LOQ-27 (6) ⁴	<LOQ	This work
Total mercury	100-500	500-1000	100-500	UE N° 466/2001/2006
	9-17 (12)	3-101 (34) ¹ 11-38 (21) ² 9-30 (22) ³ 4-18 (7) ⁴	7-12 (9)	This work

* produits fumés; ¹sole; ²sardine; ³tilapia; ⁴mullet

Table III-1: Σ_4 PAHs, Σ_6 PCBs et le mercure total mesurés dans ce travail (valeur minimale-maximale et la valeur moyenne dans les parenthèses) comparées aux valeurs maximales admises (Net et al., 2015b).

Même si les résultats montrent que l'impact de ce type de pollution en zone côtière de Dakar est modéré, il est urgent d'adopter des stratégies adéquates de contrôle de la pollution dans cette zone avant que le problème ne devienne irréversible étant donné la forte densité de population et les rejets permanents des effluents urbains et industriels, dans la plupart des cas sans traitement approprié. En effet, la plupart des eaux usées urbaines et industrielles sont rejetées directement dans le littoral et peuvent conduire à une dégradation environnementale et écologique importante des zones côtières. De plus, la marée est relativement importante sur ces côtes conduisant aux transports importants de polluants vers le large. Une attention particulière doit être portée aux niveaux des produits chimiques dans les organismes marins comestibles consommés par la population locale. Les poissons et les invertébrés marins sont la principale source de protéines pour la population de Dakar. Même si les résultats montrent que l'accumulation en PCB, HAP et en mercure dans ces espèces comestibles marines, ne dépassent pas les seuils admissibles, étant donné le peu de données disponibles sur un sujet si important, il est souhaitable de mener davantage d'études avant de conclure définitivement.

III-3-3. Zones côtières Libanaises

Les littoraux libanais sont détruits et remplacés par des stations balnéaires, de grandes installations commerciales, des industries et des ports (Zahreddine et al., 2004). Ces activités anthropiques intensives sont des sources potentielles de pollution des côtes. Les études se sont focalisées sur tout le long du littoral (Figure III-19). Ces sites sont des zones entourées par diverses industries, des zones influencées par la navigation intense et des zones estuariennes. Les stations sélectionnées représentent un large éventail de conditions environnementales, en particulier dans les ports, les baies et les estuaires où l'accumulation de polluants est renforcée par des zones semi-fermées où l'échange d'eau est limité avec la mer ouverte. Cette étude couvre environ 110 km le long du littoral libanais qui s'étendent de Jiyeh à Tripoli. Il s'agit du port commercial de Tripoli, du port commercial de Beyrouth, du port de Jiyeh où il y a la centrale électrique, de l'estuaire Abou Ali, de la baie touristique de Chekka, et de la baie de Jounieh.



Figure III-19: Emplacement des cinq sites d'étude le long des côtes libanaises. L'estuaire Abou Ali; près de l'embouchure du fleuve Abou Ali, la Baie de Chekka et de Jounieh; le port commercial de Beyrouth; et le port de Jiyeh proche de la centrale électrique.

Six sites ont été sélectionnés pour évaluer l'état de contamination. (i) Le port de Beyrouth est le principal port du Liban et c'est un des ports les plus actifs de la Méditerranée, il est situé dans le centre du Liban. (ii) Le port de Jiyeh est situé sur la côte à 30 km au sud de Beyrouth, lieu où est implanté une grande centrale électrique. Les activités portuaires sont essentiellement réservées à l'approvisionnement en combustible de la centrale. (iii) La baie de Chekka, se situe à 65 km au Nord de Beyrouth. Les prélèvements sont effectués dans la station balnéaire privée dans laquelle il y a des activités touristiques et les centres de plaisance. Il y a de multiples industries à proximité, en particulier deux usines de ciment. (iv) Pour la baie de Jounieh, les échantillons ont été prélevés dans une plage privée située environ 18 km au nord de Beyrouth. Cette baie concentre des activités touristiques sans l'influence significative des activités industrielles. (v) La rivière Abou Ali mesure 44,5 km de long et se situe au nord du Liban. Son bassin couvre près de 236 villes et villages où vivent environ 800000 habitants. La source est située à 1850 m d'altitude et coule vers la mer en passant par la plaine côtière de Tripoli où habitent 350000 habitants ; c'est la deuxième plus grande ville libanaise. La rivière Abou Ali amène environ 369 Mm³/an d'eau douce sur la côte de Tripoli ; les échantillons ont été prélevés dans l'estuaire. (vi) Le port de Tripoli est parmi le plus important port des bassins de la Méditerranée Orientale. L'étude se concentre sur une partie du port de pêche, sur le vieux bassin et le nouveau bassin dont une station est proche de la zone de déchargement de déchets solides de Tripoli. Les concentrations moyennes de Σ_{16} HAP, Σ_{18} Me-HAP, Σ_{28} PCB, PCBi et PCB-DL dans les sédiments provenant de différents sites le long des côtes libanaises sont présentées sur la figure III-20.

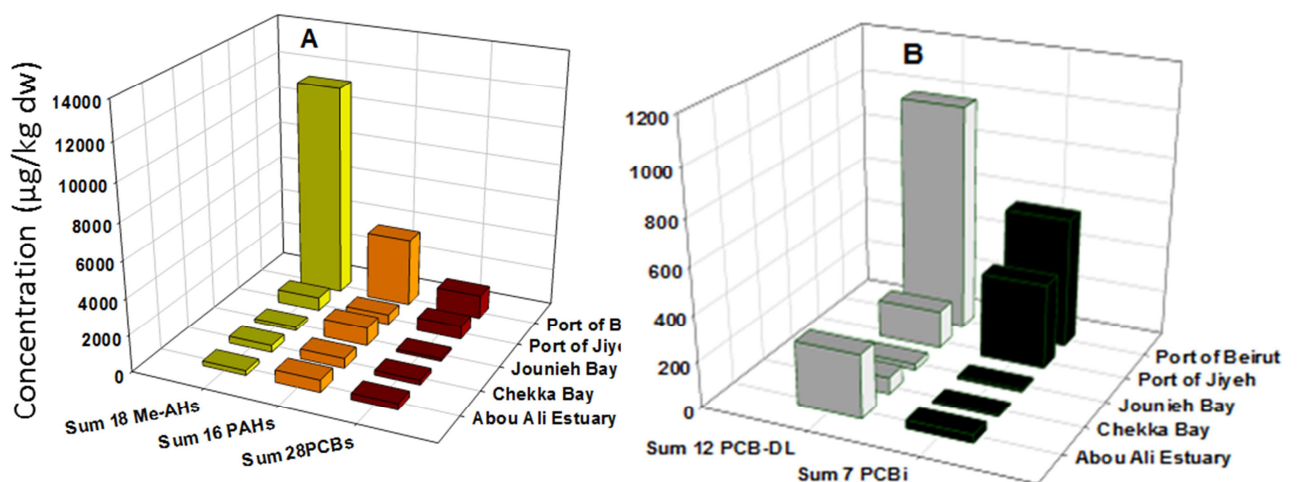
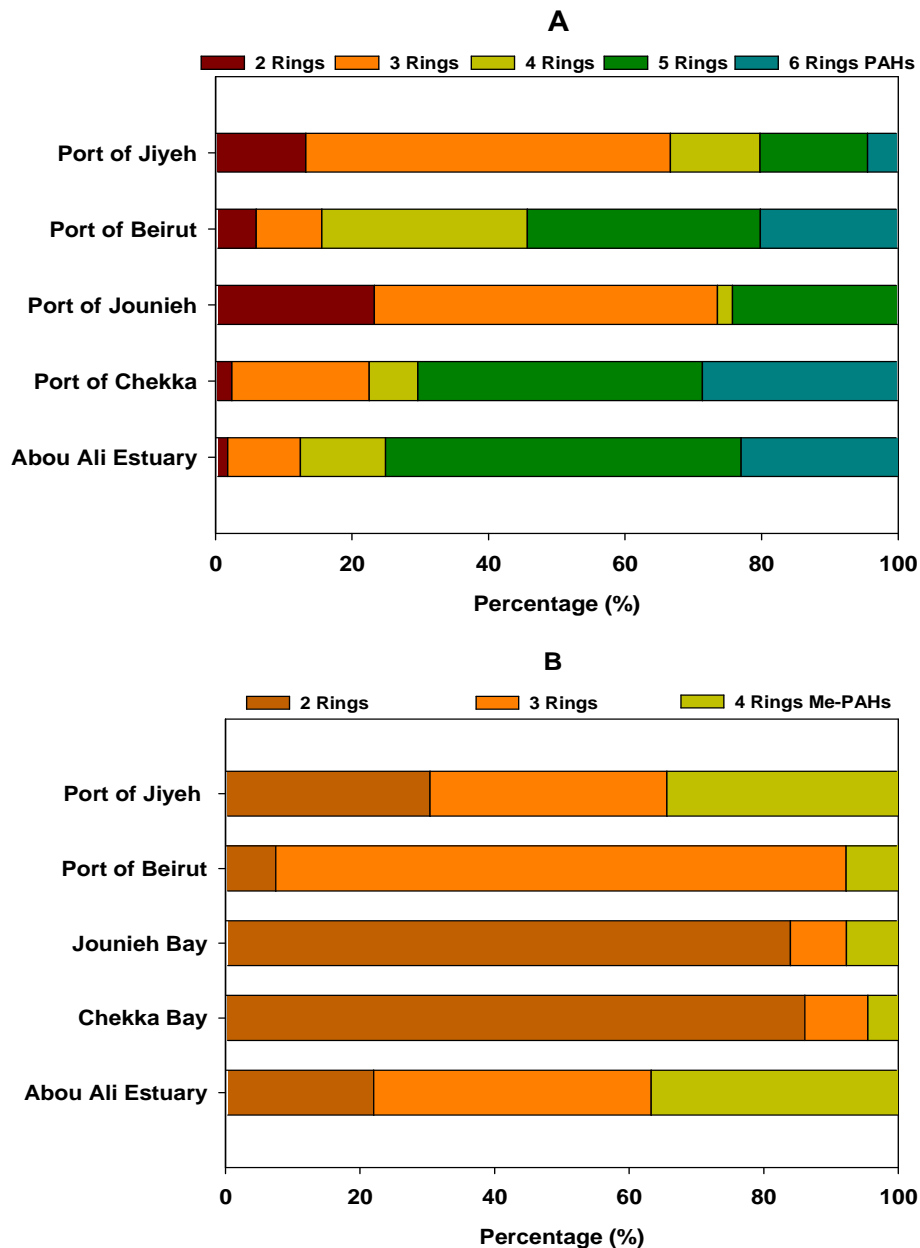


Figure III-20: Les concentrations moyennes de Σ_{16} HAP, Σ_{18} Me-HAP, Σ_{28} PCB, PCBi et PCB-DL dans les sédiments provenant de différents sites le long des côtes libanaises (Merhaby, 2015).

Parmi les six sites portuaires et estuariens, le port de Beyrouth est le plus contaminé par les HAP, Me-HAP et les PCB suivi par le port de Tripoli (moyenne de 1047 $\mu\text{g/kg ps}$, et 55 $\mu\text{g/kg ps}$ pour $\Sigma_{16}\text{HAP}$, $\Sigma_{28}\text{PCB}$ respectivement) (Merhaby, 2015 ; Merhaby et al., 2015). Pour les HAP, la contamination est dominée par les HAP de 3 à 5 cycles aromatiques. Cependant, la composition de HAP varie d'un site à l'autre. A titre d'exemple, dans les sédiments des ports de Jiyeh et de Jounieh, les HAP avec 2 cycles aromatiques sont dominants alors que dans les sédiments provenant du port de Chekka et de l'estuaire d'Abou Ali ils sont dominés par les HAP à 5 cycles aromatiques (Figure III-21-A). Pour les Me-HAP, on observe une dominance par les 2-3 cycles aromatiques. La composition de PCB varie très fortement d'un site à l'autre ; les sédiments de l'estuaire d'Abou Ali sont dominés par les PCB à 7 atomes de chlore alors que les sédiments de Beyrouth sont dominés par les PCB à 5 atomes de chlore (Figure III-21-C).



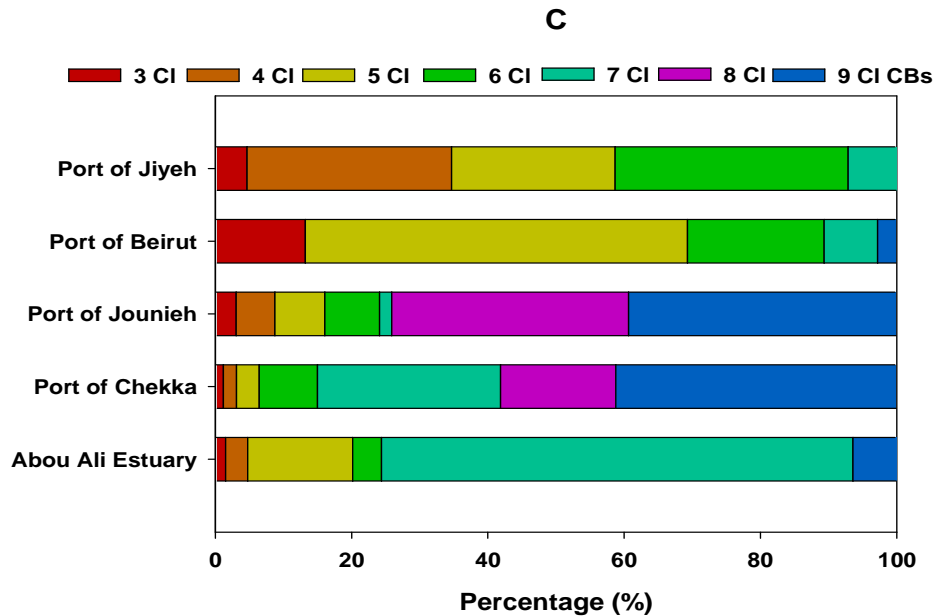


Figure III-21: Les compositions de HAP, Me-HAP et PCB dans les sédiments le long de côte libanaise (Merhaby et al., 2016a).

Ces résultats sont comparés avec ceux d'autres zones côtières du bassin Méditerranéen. Une des difficultés dans ce type d'étude est la limitation de données. Parmi les 21 pays du bassin méditerranéen, les données de HAP, Me-HAP et les PCB ont pu être récoltées dans seulement 12 pays. Les sites les plus étudiés sont concentrés dans le bassin nord-ouest de la Mer Méditerranée (France, Italie, Espagne et Egypte) et des lacunes importantes existent dans les bassins du Sud et du Sud-est, à l'exception des côtes égyptiennes et libanaises (Merhaby et al., 2016b). Cependant, ces études ne sont pas forcément focalisées sur le même nombre de molécules. Pour les HAP, le nombre de molécules étudiées varie de 10 à 26 alors que celui de PCB varie de 7 à 41. Les moyennes de Σ_{10-26} HAP et Σ_{7-41} PCB dans des sédiments collectés dans le bassin de la Méditerranée sont présentées sur la figure III-22 pour chaque pays.

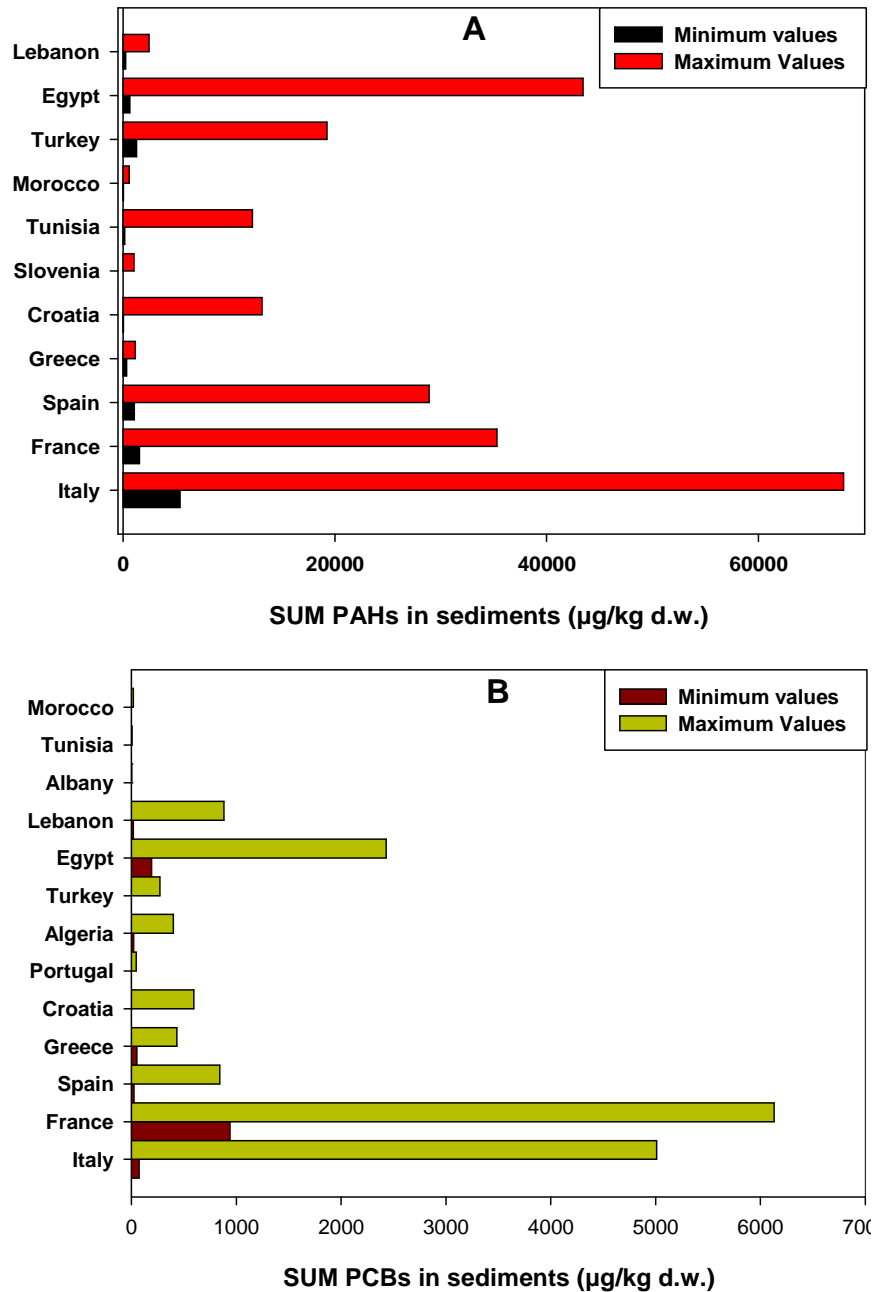


Figure III-22: Les concentrations moyennes en µg/kg ps de Σ_{10-26} HAP (A) et Σ_{7-41} PCB (B) dans les sédiments de chaque pays méditerranéens (Merbay et al., 2016b).

On observe une grande variété des niveaux de contamination en fonction de leur localisation. Selon leurs niveaux de contamination, on peut classer les bassins des pays méditerranéens dans l'ordre suivant Italie > Egypte > France > Espagne > Turquie > Croatie > Tunisie > Liban > Grèce > Slovénie > Maroc pour la pollution HAP. Et pour les PCB dans l'ordre suivant : France > Italie > Egypte > Espagne > Liban > Croatie > Grèce > Algérie > Turquie > Portugal > Maroc > Tunisie > Albanie. Cependant, ces données sont présentées à titre comparatif et ne doivent pas être utilisées comme une conclusion de comparaison finale

compte tenu du peu de données récoltées pour certains pays et de plus, les zones d'étude n'ont pas forcément les mêmes caractéristiques. Par exemple certaines études se focalisent sur les zones portuaires pendant que d'autres études se focalisent sur les zones côtières, estuariennes ou sur les baies.

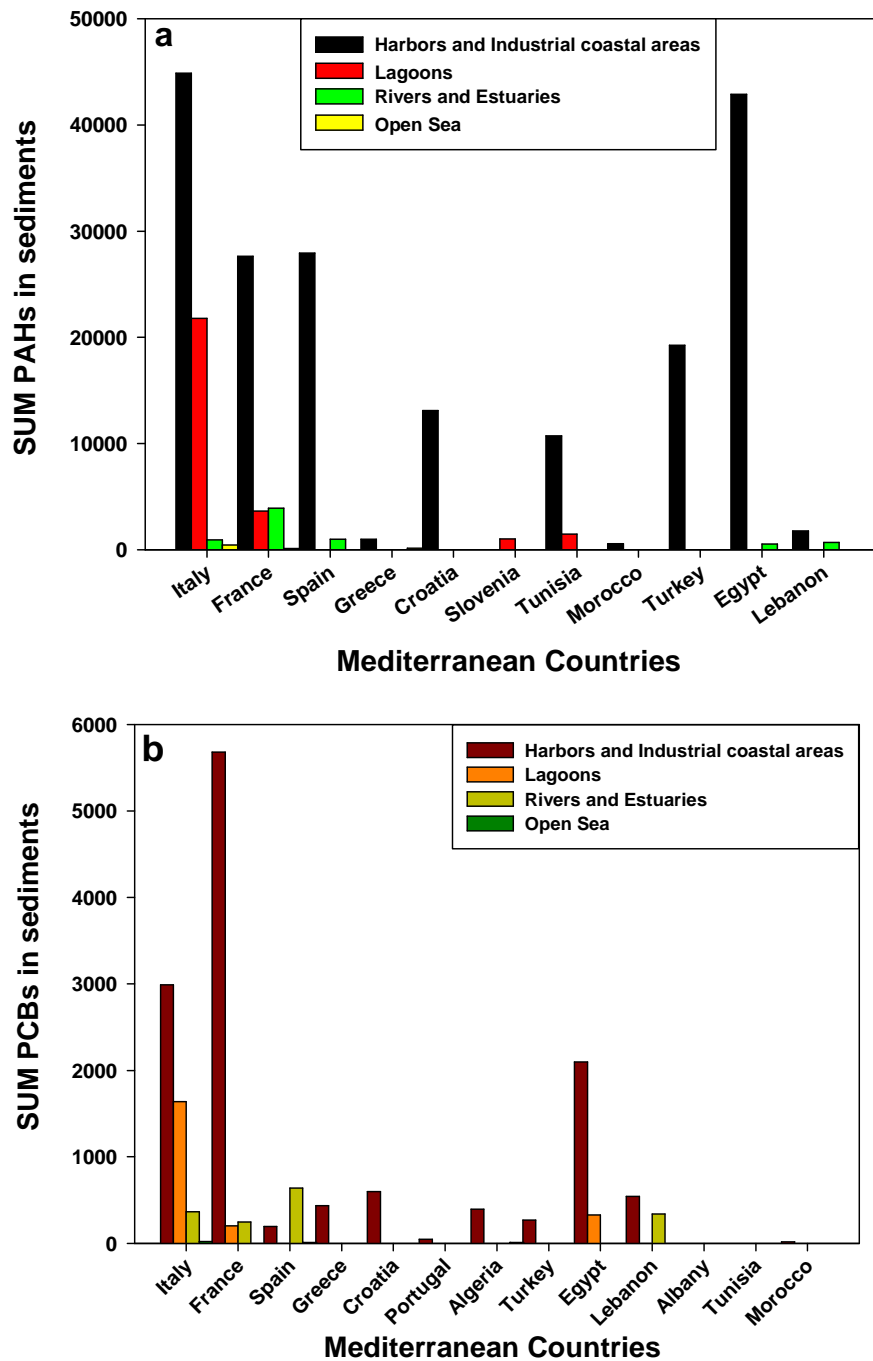


Figure III-23: Concentrations moyennes en $\mu\text{g}/\text{kg}$ ps de $\Sigma_{10-26}\text{PAHs}$ (a) et $\Sigma_{7-41}\text{PCBs}$ (b) dans les sédiments pour ces quatre catégories pour chaque pays méditerranéen.

Afin d'avoir une idée comparative plus représentative, les données recueillies sont divisées en quatre catégories en fonction des caractéristiques de chaque site; les ports et les

zones industrielles côtières, lagunes, rivières et estuaires et la mer ouverte. La Figure III-23 présente les concentrations moyennes de Σ_{10-26} PAHs et Σ_{7-41} PCBs dans les sédiments pour ces quatre catégories pour chaque pays méditerranéen.

Les zones portuaires et côtières industrialisées du bassin méditerranéen sont les plus contaminées par les HAP et PCB ; les moyennes de Σ_{10-26} PAHs de l'Italie et l'Égypte dépassent largement 40000 $\mu\text{g}/\text{kg ps}$. Pour les PCB, les zones portuaires et côtières industrialisées les plus pollués sont localisées en France avec une moyenne supérieure à 5500 $\mu\text{g}/\text{kg ps}$ (Figure III-22-b). Parmi les données récoltées, les plus hauts niveaux de PCB sont observés à Cortiou en France près de Marseille avec une concentration maximale d'environ 22900 $\mu\text{g}/\text{kg ps}$. La source principale de ces polluants dans ce domaine est l'exutoire des eaux usées de la zone urbaine de Marseille. La contamination déterminée est importante dans la Mer Tyrrhénienne, dans la baie de Naples où se trouvent les zones les plus fortement industrialisées et densément peuplées du Sud de l'Italie ; la concentration y a été mesurée à 3200 $\mu\text{g}/\text{kg ps}$. Des données synthétiques sont disponibles dans Merhaby et al. (2016b). La mer ouverte est le milieu le moins contaminé avec une concentration moyenne de l'ordre de quelques $\mu\text{g}/\text{kg ps}$. Ces faibles concentrations sont certainement dues au fait que la pollution est diluée par de grandes masses d'eaux.

Les concentrations minimales et maximales détectées dans des sédiments portuaires du bassin méditerranéen sont illustrées dans la figure III-24 ci-dessous. Une forte hétérogénéité de distribution des HAP et PCB dans les sédiments portuaires est remarquable. Le niveau de contamination des sédiments portuaires varie d'un port à l'autre. Des écarts importants sont observés entre les ports et au sein de chaque port. Par exemple, en Italie, la concentration maximale de ΣHAP mesurée dans le port de Naples est de plusieurs milliers de fois supérieure à celle détectée dans les ports de Porto Porres et d'Olbia (Figure III-24). De même, l'écart entre le minimum et le maximum de chaque port est aussi important comme c'est le cas dans le port d'Alexandrie en Égypte, Barcelona en Espagne et Naples en Italie. Ceci implique que des mesures de plusieurs répliques pour chaque point et de plusieurs points dans chaque lieu soient effectuées pour avoir des valeurs représentatives de chaque site.

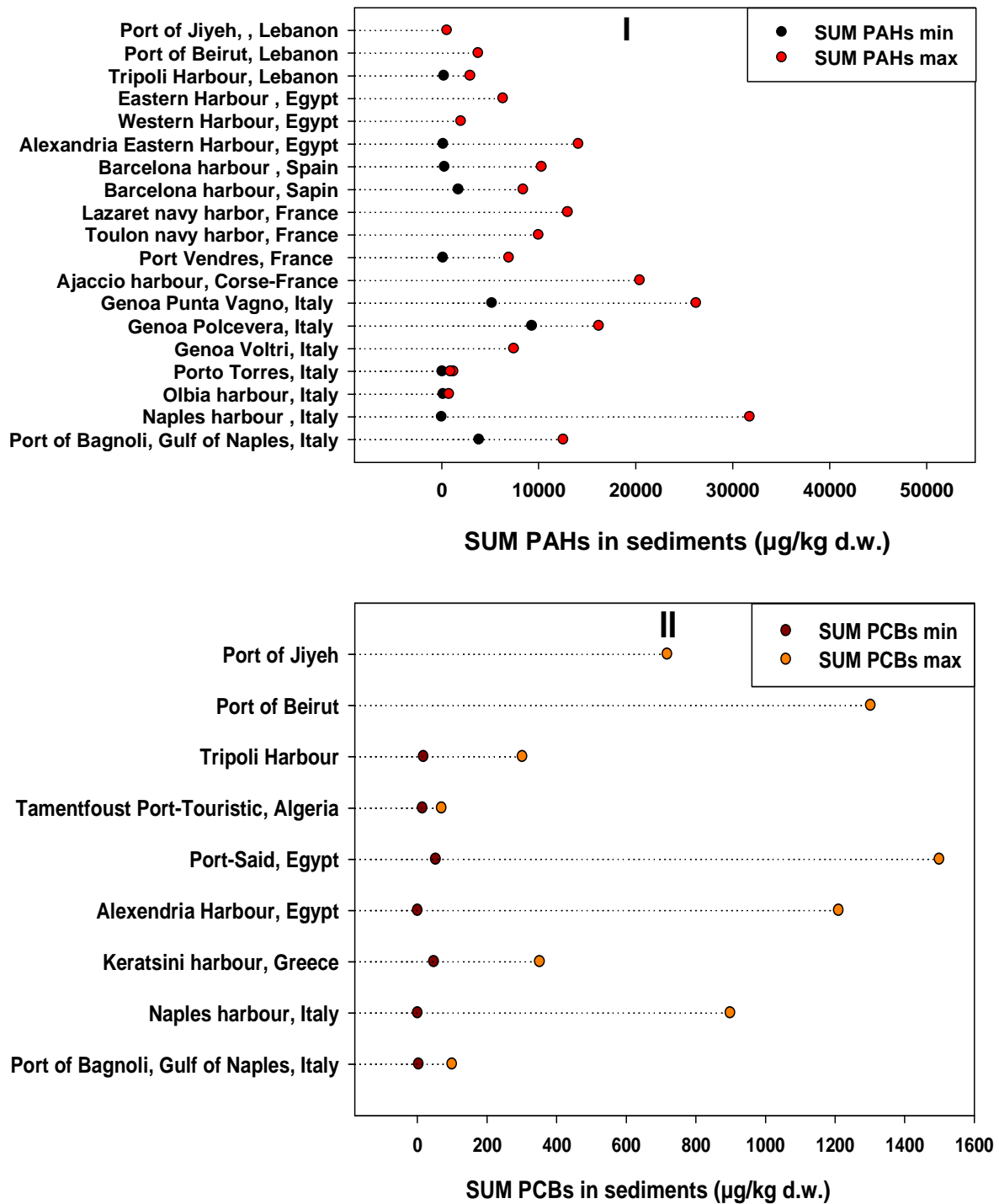


Figure III-24: Concentrations minimums et maximums de Σ HAP (I) et Σ PCB (II) dans les sédiments portuaires pour quelques pays du bassin méditerranéen (Merhaby et al., 2016b)

III-4. Accumulation dans le biote

Les micropolluants organiques ont, pour la plupart, une forte affinité pour les tissus gras des organismes aquatiques. Lorsque les micropolluants se trouvent dans le milieu, ils sont assimilés, excrétés, métabolisés, mais surtout stockés (ou bioaccumulés). La bioaccumulation

peut se faire à tous les niveaux de chaîne trophique. Il y a différentes voies d'accumulation des micropolluants organiques dans les organismes aquatiques. La bioaccumulation peut se faire par la nourriture, la consommation d'eau, le contact avec la peau et bien d'autres voies. Pour certaines espèces, l'accumulation est aussi efficace par la nourriture que par l'eau. Nos récentes études de laboratoire ont montré que l'accumulation des HAP dans des copépodes *Pseudodiaptomus marinus* peut se faire aussi bien à partir de l'eau contaminée qu'à partir de nourritures contaminées (Arais et al., 2015a, b). A l'heure actuelle, les micropolluants organiques sont détectés dans différents organismes aquatiques. A titre d'exemple, le cas des zones côtières de Dakar, où les micropolluants organiques sont détectés dans tous les organismes étudiés ; dans les macro-algues, dans les invertébrés (moules et crevettes), dans les poissons (rougets gris, tilapia, poissons plats et sardines) (Net et al., 2015b). La figure III-25 présente un exemple des niveaux d'accumulation des HAP, Me-HAP et PCB dans sept espèces marines provenant de deux sites situés le long de la côte de Dakar. Les teneurs de PCB sont aussi détectées dans les mammifères marins tels que le Dauphin (Arias et al., 2015).

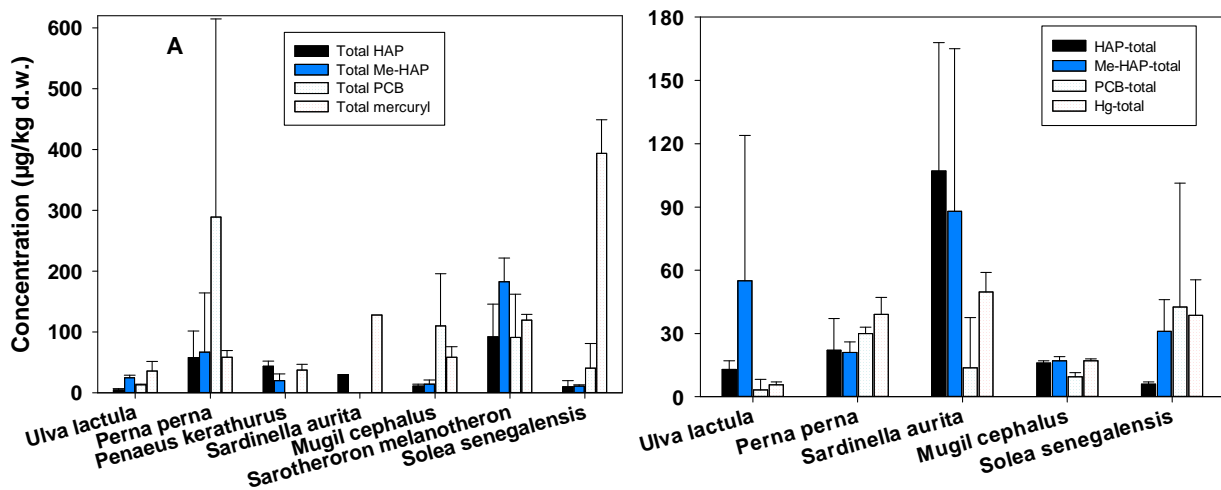


Figure III-25: Concentrations des PCB, HAP, Me-HAP et du mercure total (Hg-total) dans sept espèces marines provenant de deux sites situés le long de côte de Dakar. A) station Soumbédioune and B) station Rufisque.

L'accumulation des micropolluants organiques dans les organismes aquatiques, eaux douces ou marines, représente un des problèmes majeur car ces polluants peuvent impacter non seulement la biodiversité, le fonctionnement des écosystèmes mais ils peuvent aussi affecter la santé humaine *via* la chaîne alimentaire.

CHAPITRE IV

Élimination des micropolluants prioritaires et émergents

Chapitre IV

Élimination des micropolluants prioritaires et émergents

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de la thèse de Tlili Ines, Rafika Ben Sghaere, Suzanah Rabodonirina et du stage en Mater 2 de Salma Bessadok, ainsi qu'en collaboration avec mes collègues, Oscar Allahdin de l'Université de Bangui en République Centrafricaine et Tudor Popescu de Moldavie lors de son séjour doctoral dans l'équipe.

La vulnérabilité des milieux naturels anthropisés, récepteurs de divers rejets, est une des problématiques dont on prend de plus en plus conscience. En effet, comme évoqué précédemment, l'utilisation massive des produits et matériels courants contenant des micropolluants génèrent des émissions de polluants qui contaminent l'environnement. Les effluents urbains, agricoles et industriels sont généralement chargés d'une large variété de micropolluants incluant les polluants prioritaires et émergents tels que les HAP, PCB, PBDE, les pesticides, les phtalates, les alkylphénols, et les produits pharmaceutiques et de soins corporels (PPCP). Certains produits sont très persistants à des processus de dégradation et résistent alors à tous les processus de traitement. En conséquence, ils se retrouvent dans les eaux en sortie des STEP et des lagons, et ils contaminent ensuite les milieux récepteurs. Les milieux récepteurs peuvent être des lacs, des cours d'eau, des rivières ou des mers qui sont des réceptacles finaux. A ce jour, en raison de leurs toxicités, les polluants anthropiques dans les milieux aquatiques sont devenus une source de préoccupations très sérieuse qui nécessitent la réalisation d'études afin d'apporter des solutions appropriées. L'impact sanitaire peut varier d'une simple irritation jusqu'à provoquer des cancers, des mutations, des malformations ou encore perturber le système endocrinien (perturbateurs endocriniens).

Compte tenu des émissions courantes, il est urgent de réduire l'apport de ces micropolluants dans le milieu naturel pour réduire à la fois l'impact environnemental et sanitaire. Pour faire face à ces problèmes de pollution, la recherche de nouvelles techniques de traitements ou l'amélioration des installations existantes de traitements sont devenus un sujet dont on parle de plus en plus. Le traitement de polluants peut s'effectuer à différents

niveaux ; on peut les traiter au niveau des effluents pour éliminer les molécules dangereuses avant de les rejeter dans le milieu naturel ou les éliminer des milieux naturels déjà altérés pour y réduire leurs impacts.

Au cours des vingt dernières années, on a assisté à une augmentation significative de l'intérêt porté aux mécanismes de biodégradation orientés vers la protection de l'environnement afin d'assurer le développement durable. D'autres techniques innovantes et économiques ont été aussi développées en parallèles telles que l'adsorption sur les briques modifiées ou sur l'argile purifiées. Cependant, certaines techniques ne sont pas encore au point pour les mettre en application à l'échelle industrielle. Et, certaines autres techniques semblent efficaces pour traiter les polluants organiques mais les données ne sont disponibles que pour un nombre réduit de micropolluants. En ce sens, un axe de mes recherches se penche sur quelques techniques prometteuses pour éliminer les micropolluants dans les eaux et dans les sols. L'objectif est d'apporter des connaissances essentielles, des conditions optimales et des méthodes permettant d'éliminer simultanément plusieurs micropolluants. A ce jour, les études d'optimisation ont été effectuées à l'échelle du laboratoire sur des molécules modèles et représentatives des matrices d'intérêt. Plusieurs séries d'études dans différentes matrices ont été effectuées :

- Etat actuel d'élimination des résidus de médicaments par les stations d'épuration et lagune : cas de 28 résidus de médicaments dont 18 antibiotiques
- Elimination des HAP, bisphénols, médicaments et des phtalates dans les eaux par voie biologique
- Elimination des bisphénols, des médicaments et des phtalates des eaux par adsorption sur briques
- Elimination des HAP dans des sols contaminés par les hydrocarbures par bioremédiation

IV-1. Traitements des micropolluants dans des eaux usées

Éliminer des micropolluants des eaux avant de les rejeter dans le milieu naturel est un des principaux enjeux de l'assainissement. Pour les éliminer, les approches chimiques, physico-chimiques, biologiques ou les approches thermiques peuvent être employées. Les procédés biologiques, en particulier le traitement par boues activées, sont couramment employés pour traiter les eaux résiduaires urbaines (ERU) et plus généralement les eaux usées. L'approche biologique permet d'éliminer à faible coût une large gamme de polluants

incluant des micropolluants organiques. Cependant, avec les installations conventionnelles des STEP, certains micropolluants sont réfractaires à la biodégradation et toxiques pour les microorganismes. En conséquence, leurs éliminations, par les procédés biologiques classiques, ne sont pas adaptées. Parmi les polluants réfractaires figurent les produits pharmaceutiques. En effet, la plupart des STEP actuelles ne sont pas capables d'éliminer complètement les micropolluants. De plus, cette thématique n'est pas encore une priorité absolue des exploitants de STEP en raison de l'absence de normes réglementaires et aussi en raison du coût élevé de l'opération. Une quantité non négligeable de micropolluants, qui comprennent des résidus de médicaments, est alors rejetée en permanence à la sortie des stations de traitements.

IV-1-1. Etude d'élimination des résidus de médicaments des STEP: cas de la Lagune aérée de Fresnoy, de la STEP d'Arras et deux STEP de Tunis

L'élimination des résidus de médicaments a été réalisée dans quatre systèmes de traitement, et étudiée dans le cadre de deux thèses en co-tutelles avec la Tunisie et en coopération avec l'INRA d'Arras. La capacité de 3 stations d'épuration et d'une lagune à éliminer les résidus de médicaments a été étudiée. Il s'agit de deux STEP tunisiennes localisées dans Chotrana et Ben Arous respectivement dans le Nord and le Sud de Tunis, de la STEP d'Arras et de la lagune aérée de Fresnoy. (i) La STEP de Chotrana, située au Nord de Tunis, est opérationnelle depuis 1986 avec la capacité de traiter 78 000 m³/jour. C'est un traitement biologique avec boues activées. Chaque année, elle traite plus de 20 millions de m³. C'est la plus grande STEP de la capitale Tunis. Elle reçoit 87% d'ERU, 12% ERI et 1% correspondants à l'activité touristique. (ii) La STEP de Ben Arous, située au Sud de Tunis, a été mise en fonctionnement en 1982. Elle a la capacité de traiter 37 500 m³/jour (> 9 millions m³/an). Cependant, cette STEP n'était fonctionnelle pendant la période d'échantillonnage. Ben Arous concentre la majeure partie de l'activité industrielle de Tunis et en particulier les industries pharmaceutiques. La STEP de Ben Arous reçoit exclusivement les effluents industriels et la technique de traitement par boues activées, combinée avec le traitement chimique y sont appliqués. En France, deux systèmes de traitement ont été étudiés. (iii) La lagune de Fresnoy reçoit des effluents urbains, agricoles et les effluents d'élevage. C'est une lagune aérée, entourée principalement par les terrains agricoles où la pratique d'épandage du fumier est couramment pratiquée. (iv) Enfin, la STEP d'Arras est localisé dans Saint Laurent-Blangy et reçoit des effluents d'environ 140 000 Equivalent-Habitant.

Dans cette étude, les concentrations de 28 produits pharmaceutiques dont 18 antibiotiques ont été déterminées en entrée et en sortie de chaque station de traitement. Parmi les 28 molécules, 5 sont des antibiotiques du groupe Tétracycline (TCs), 7 antibiotiques appartiennent au groupe Fluoroquinolone (FQs), et 7 autres antibiotiques sont classés dans le groupe Sulfonamide (SNs). Les études de ces quatre systèmes de traitement ont montré le caractère récalcitrant des résidus pharmaceutiques et en particulier des antibiotiques (Tlili et al., 2016a, b). Dans les effluents, aussi bien en entrée qu'en sortie, les médicaments sont présents majoritairement dans la phase dissoute. 77-82% de résidus de médicaments présents dans la phase dissoute contre seulement 18-23% associés à des matières en suspension. Les rendements d'élimination sont faibles aussi bien en phase dissoute qu'en phase particulaire. La figure IV-1 ci-dessous présente la somme des concentrations de TQs, FQs, SNs et les 8 autres en entrée et en sortie des 4 stations.

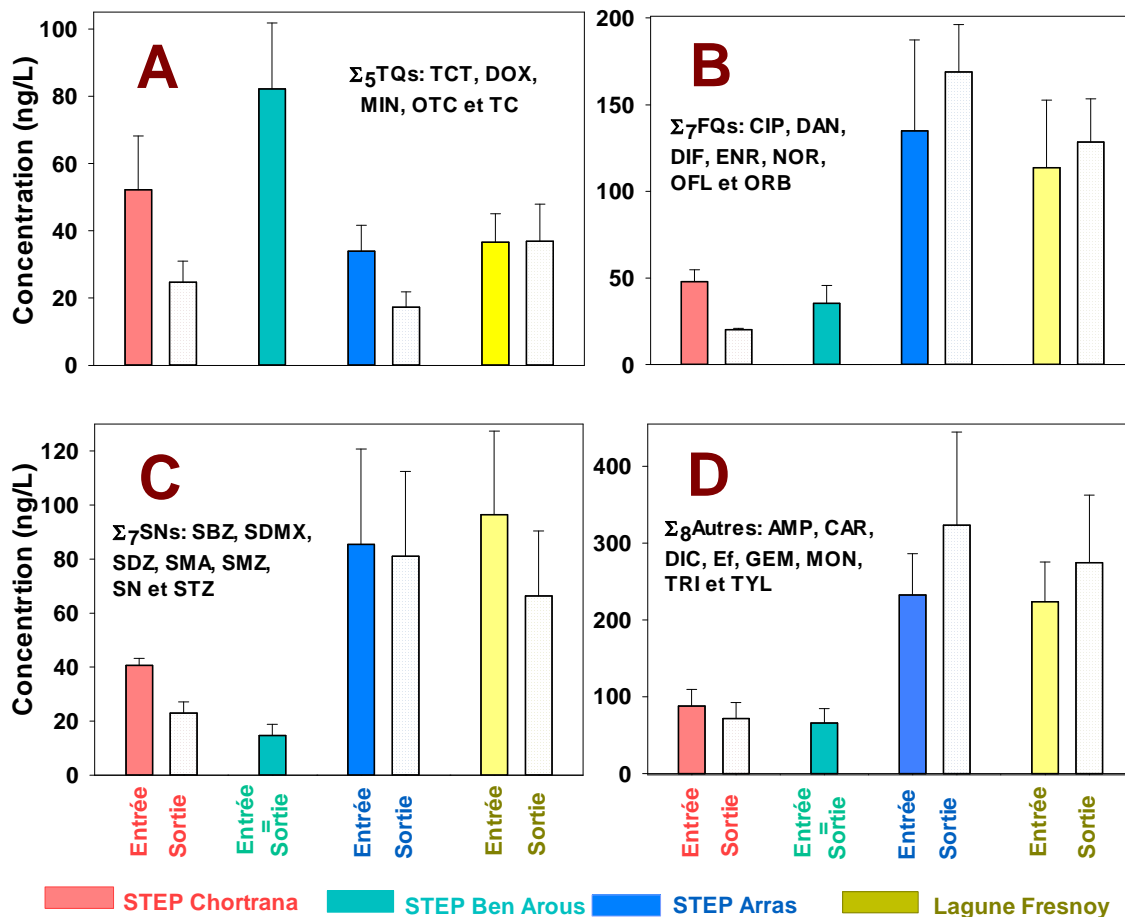


Figure IV-1 : Somme des concentrations de (A) TCs, (B) FQs, (C) SNs et les 8 autres en Entrée et en Sortie des 4 stations de traitements (Tlili et al., 2016a).

Globalement, une faible élimination a été observée pour les 4 stations pour le cas de 28 médicaments. Pour les antibiotiques de types TCs, le rendement d'élimination ne dépasse pas

53%. La STEP qui élimine le mieux le TCs est la STEP de Chotrana avec un rendement de 53%, suivi par la STEP d'Arras avec un rendement de 49%, et aucune élimination pour la STEP Ben Arous (non fonctionnement et STEP) et la lagune de Fresnoy. Ces faibles rendements d'élimination sont aussi déterminés pour les FQs, SNs et les autres produits. Moins de 3% et 29% de SNs ont été éliminés respectivement de la STEP Arras et de la lagune de Fresnoy. La Figure IV-1 montre que la STEP Chotrana élimine le mieux les résidus de médicament. Elle a permis d'éliminer 53%, 58%, 43% et 19% respectivement pour TCs, FQs, SNs et les 8 autres médicaments. Ce rendement reste, cependant, non satisfaisant ; la STEP Chotrana permet d'éliminer seulement 43% des produits pharmaceutiques sélectionnés. Pour la STEP de Ben Arous, la STEP d'Arras et la lagune de Fresnoy, dans sa globalité, l'élimination négligeable y a été déterminée (Figure IV-1). Et plus étonnant encore, la somme des concentrations détectées en sortie de station était plus élevée qu'en entrée! Un exemple de concentration de trois molécules individuelles et la somme des concentrations des 28 médicaments en entrée et en sortie de traitement sont présentées dans la figure IV-2.

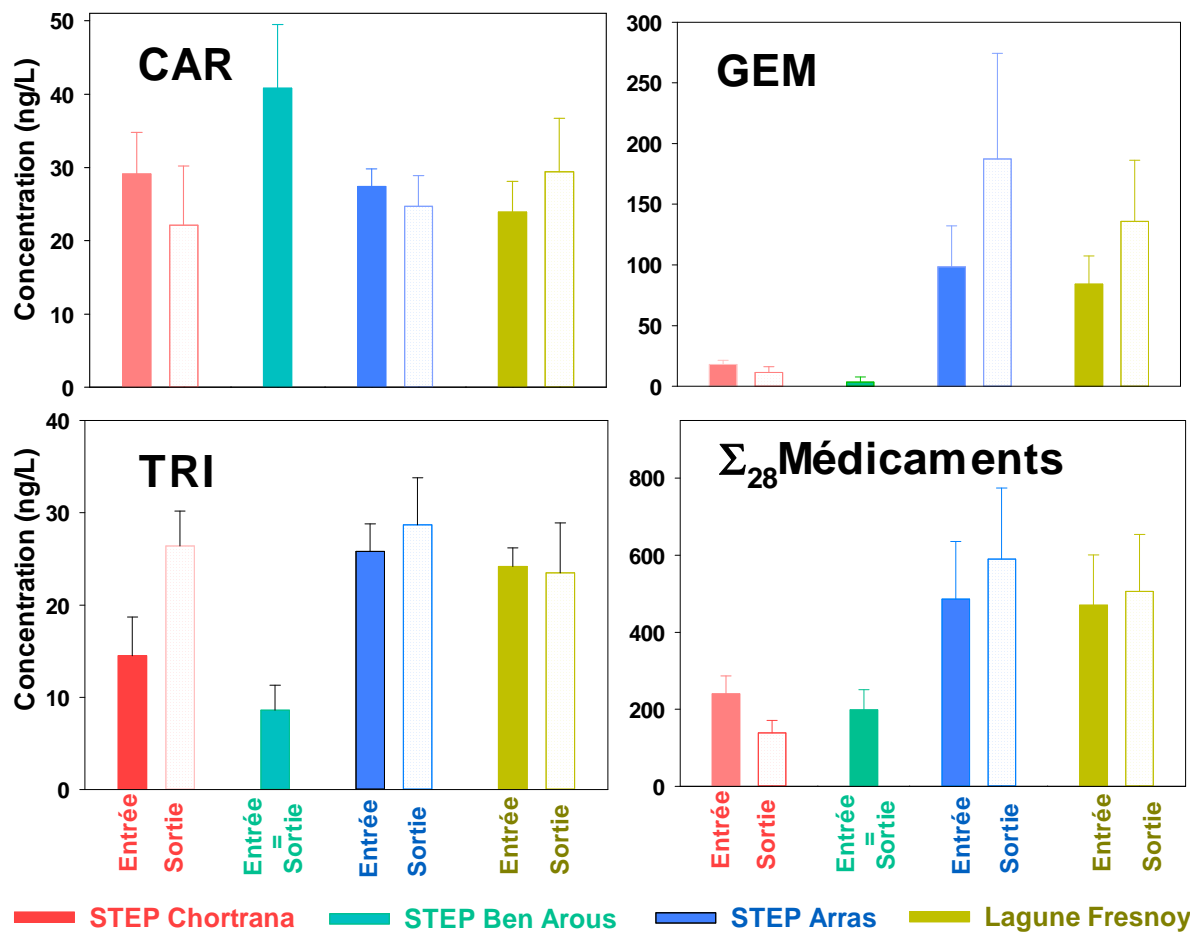


Figure IV-2 : Somme des concentrations de CAR, GEM, TRI et Σ_{28} Médicaments en Entrée et en Sortie des 4 stations de traitements.

Des résultats assez surprenants ont été observés. A part la concentration de CAR détectée pour la STEP de Chostrana, les concentrations de CAR, GEM et TRI étaient plus élevées dans l'effluent de sortie que dans l'effluent d'entrée. De même pour la Σ_{28} Médicaments, la concentration de Σ_{28} Médicaments était plus élevée en sortie qu'en entrée, exceptée pour la STEP de Chostrana. Des résultats similaires ont été rapportés antérieurement dans une étude de 14 STEP canadiennes (Metcalfé et al., 2003). A titre d'exemple, les concentrations moyennes de CBZ et GEM détectées dans l'effluent de sortie (1300 ng/L pour le GEM) étaient plus élevées que celles détectées dans l'effluent d'entrée (700 ng/L pour GEM).

Les faibles rendements indiquent que ces systèmes de traitement étaient inappropriés pour éliminer ces médicaments et en particulier les antibiotiques. Pour le cas de la STEP d'Arras et la lagune de Fresnoy, les faibles rendements biologiques pourraient être aussi liés à une faible température en hiver pendant la période d'échantillonnage (2-3°C). En effet, la biodégradation est un processus important pour l'élimination des résidus pharmaceutiques dans des lagunes et l'efficacité dépend de la température. La biodégradation optimale est déterminée à 37 °C. Le froid peut aussi inhiber l'activité des micro-organismes dans le système de lagunage et réduire ainsi l'efficacité d'élimination en hiver (Li et al., 2013 ; Loraine et Pettigrove, 2006; Sui et al., 2011). Une autre raison plausible était que ces médicaments sont présents dans l'effluents d'entrée sous leur forme glucuroconjugué et sous l'action microbienne, cette forme a été déconjuguée libérant alors les composés actifs parents dans les eaux traitées (Jelic et al., 2011 ; Ternes, 1999). On peut ainsi expliquer pourquoi dans certains cas, les concentrations de certains composés ont été détectées à des niveaux plus élevés dans les effluents de sortie que dans ceux d'entrée.

Basé sur ces travaux et les travaux rapportés dans la littérature, il est devenu alors urgent de développer des techniques innovantes pour mieux protéger le milieu aquatique, récepteur des rejets, et la santé humaine. L'élimination non complète des micropolluants par les STEP ou les lagunes concerne non seulement les résidus de médicaments mais aussi les autres micropolluants incluant les HAP, PCB, les produits de soins corporels et les pesticides (Choubert et al., 2011; Simpa et al., 2010). Une meilleure élimination des micropolluants doit être prise en considération dans la conception et le fonctionnement des STEP futures. En effet, pour le développement durable et pour répondre aux mieux aux besoins des générations futures, il est important d'équilibrer le développement sociétal, l'économie et l'environnement. En ce sens, un axe de mes recherches vise, à étudier l'efficacité et la

faisabilité des techniques innovantes pour éliminer les micropolluants d'une part, et à identifier des techniques alternatives moins coûteuses et/ou plus écologiques d'autre part. Pour entamer cet axe de recherche, différentes séries d'études ont été effectuées telles que l'étude comparative entre le procédé de traitement par boues activées en culture libre et en culture fixée, le traitement par de nouvelles espèces d'algues, le traitement par adsorption sur les briques modifiées ou de l'argile purifiée.

IV-1-2. Etude comparative de l'efficacité des procédés à culture libre et fixée des ERU

Pour assurer une bonne efficacité d'élimination des micropolluants organiques peu ou non-biodégradables, des traitements complémentaires doivent être mis en œuvre afin de réduire leurs concentrations à des valeurs compatibles avec le bon état du milieu récepteur. Des procédés avancés tels que l'ozonation, l'irradiation à des rayonnements UV, l'adsorption sur charbon actif en grain ou en poudre (CAG ou CAP) et les procédés membranaires (tels que la nanofiltration et l'ultrafiltration) peuvent être employés. Cependant, ces procédés sont onéreux, et dans certains cas, ils permettent d'éliminer les produits primaires mais ne permettent pas d'éliminer la toxicité. A titre d'exemple, l'ozonation permet d'oxyder les molécules organiques mais l'oxydation est généralement incomplète conduisant ainsi à la formation d'une multitude de produits secondaires, ternaires ou quaternaires. Ces derniers peuvent être bénins, d'autres toxiques, voire plus toxiques que les molécules primaires initialement présentes dans l'effluent.

D'autres techniques innovantes peuvent être des alternatives potentielles telles que le bioréacteur à membrane (BRM), et le procédé de biofiltration à culture fixée. Les BRM est une évolution du procédé à boues activées et il est basé sur le couplage du traitement biologique dégradant la pollution et le traitement physique de séparation membranaire par l'ultra ou microfiltration ($d=0,05-0,5 \mu\text{m}$). Tandis que le procédé de biofiltration à culture fixée est basé sur la concentration de la biomasse sur un matériau granulaire de quelques millimètres de diamètre. Il se base sur deux types épuratoires, le traitement biologique (culture bactérienne) et physique (action filtrant du lit support). En ce sens, une de mes activités de recherche est d'étudier le potentiel de chaque technique dans le but de contribuer à les perfectionner afin d'éliminer les micropolluants de manière optimale. Une première démarche a été effectuée en coopération avec des étudiants en stage et en projet industriel appliqué sur une étude comparative de l'efficacité des procédés à culture libre et fixée des ERU.

Les ERU sont d'origine domestique et leurs caractéristiques tels que les MES, la DCO et la DBO sont bien connues. Le rapport DCO/DBO de ERU varie de 2 à 2,8 en général, ce qui caractérise une bonne biodégradabilité (Degremont, 2005). Ils sont alors majoritairement traités par les procédés biologiques. Les ERU sont traités par la STEP en quatre étapes (Gaïd, 2008): le prétraitement, le traitement primaire, le traitement secondaire, le traitement des boues et dans certain cas le traitement tertiaire peut être ajouté. (i) Le prétraitement est le traitement mécanique ou physique qui permet d'éliminer les contaminants faciles à séparer de l'eau. Il comporte un dégrillage pour filtrer les matières grossières et un dessablage/dégraissage et un dessablage. (ii) Le traitement primaire est le traitement physico-chimique qui permet d'éliminer une partie des matières en suspension (MES) et des colloïdes. Pour faciliter le traitement, des coagulants et des floculants sont souvent ajoutés. Il existe trois types de décantation : classique, physico-chimique et lamellaire (conventionnel). (iii) Le traitement secondaire appelé aussi traitement biologique permet de traiter les polluants dissous. Cette filière permet d'éliminer particulièrement des polluants carbonés, azotés et phosphorés via les procédés biologiques. En effet, la biotechnologie est non seulement une technologie économique mais aussi écologique. (iv) Le traitement des boues est nécessaire pour valoriser les boues formées dans les différentes filières notamment les filières de traitement primaire et secondaire. (v) Le traitement tertiaire peut être ajouté pour éliminer davantage les micropolluants. Cette filière ne fait pas partie généralement de la configuration de la STEP. Elle est ajoutée pour anticiper le durcissement des législations liées aux micropolluants. Elle figurera probablement dans le schéma général des SPEP du futur. C'est le traitement d'affinage qui généralement fait appel à des procédés membranaires, d'adsorption et d'oxydation (ozonation, irradiation ultraviolet, chloration).

Les capacités d'abattement de pollution de deux procédés biologiques ont été étudiées en pilote : procédé de traitement biologique à boues activées en culture libre et mixte de type HYBAS. Il s'agit dans ce cas de faire une étude comparative de trois médicaments : la caféine, le paracétamol et l'aspirine. L'aspirine est instable dans l'effluent; sa concentration diminue même dans l'effluent d'entrée avant le traitement. La figure IV-3 présente le pilote de traitement biologique utilisé. La concentration de l'aspirine diminue de 35 à 20 mg/L en deux jours, et baisse à 15 mg/L au bout de 3 jours puis est complètement dégradée au bout 6 jours dans l'effluent d'entré. Alors que la concentration de paracétamol et de caféine reste constante durant la période d'essai pilote d'une semaine. Les paramètres classiques tels que la DCO, l'azote et le phosphore ont été aussi suivis en parallèle des médicaments.

La figure IV-4 présente la moyenne de rendement de DCO, d'azote, de phosphore, de paracétamol, de la caféine et de l'aspirine. Pour la DCO, l'azote et le phosphore, les deux filières fournissent des rendements d'élimination équivalents et de manière satisfaisante. Cependant, l'ajout de médicament à une concentration élevée (25-40 mg/L) a perturbé fortement les deux procédés. Le traitement de l'azote et du phosphore reste satisfaisant mais le rendement de la DCO diminue et ne respecte plus après la clarification, la valeur de norme de rejet. La charge en médicament était trop importante par rapport à la capacité du pilote. En termes de traitement des paramètres classique (DCO, azote et phosphore), avec les charges normales, ces deux systèmes permettent de traiter correctement avec de bons rendements ; 91 et 90% respectivement pour la filière HYBAS et les boues activées libres. Cependant dans les conditions d'étude, le procédé HYBAS apparaît très intéressant car il propose une efficacité de traitement équivalent à celui du procédé par boues activées en réduisant la quantité de boues en sortie du clarificateur. Cet avantage est non négligeable dans le contexte actuel car certains STEP ont des difficultés à recycler et valoriser leurs boues.

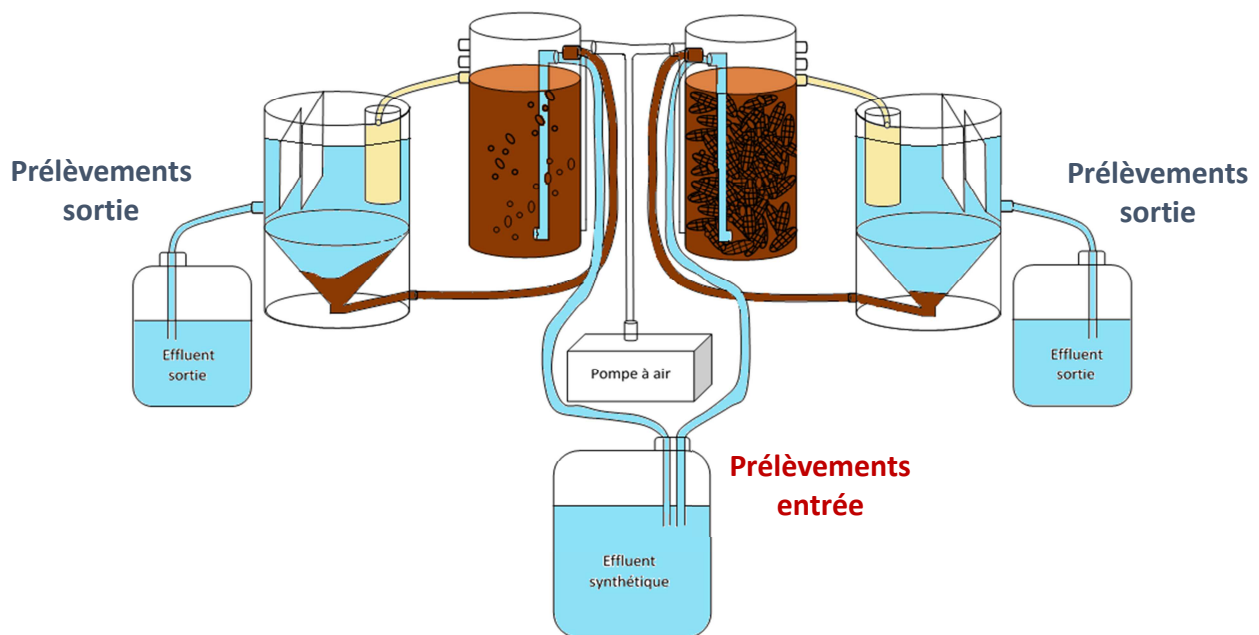


Figure IV-3 : Pilote de traitement biologique de culture libre et de culture mixte.

En termes de traitement des trois médicaments, les deux procédés fournissent de bons taux d'élimination. Cependant, lors de l'ajout de médicaments, il semblerait que les microorganismes subissent un choc. Le taux d'abattement diminue pendant quelques heures. Ce choc semble avoir plus d'influence sur la culture libre que sur la culture mixte. En effet, le

rendement du traitement par boues activées en culture libre augmente avec le temps et atteint le maximum au bout de 4 jours, alors que celui de la culture mixte fournit un rendement optimal quasi immédiat. Ce choc devrait être moins visible lorsqu'on travaille avec les concentrations de paracétamol, de caféine et d'aspirine comparables à celles observées habituellement en entrée de STEP (~150 µg/L). Les concentrations expérimentales étaient de 40 mg/L dans l'effluent d'entrée. Cette concentration élevée a été choisie pour sa faisabilité et pour faciliter des quantifications rapides et moins coûteuses. En utilisant, l'HPLC-UV, la limite de détection était de 0,5 ; 1 et 3 mg/L respectivement pour la caféine, le paracétamol et l'aspirine.

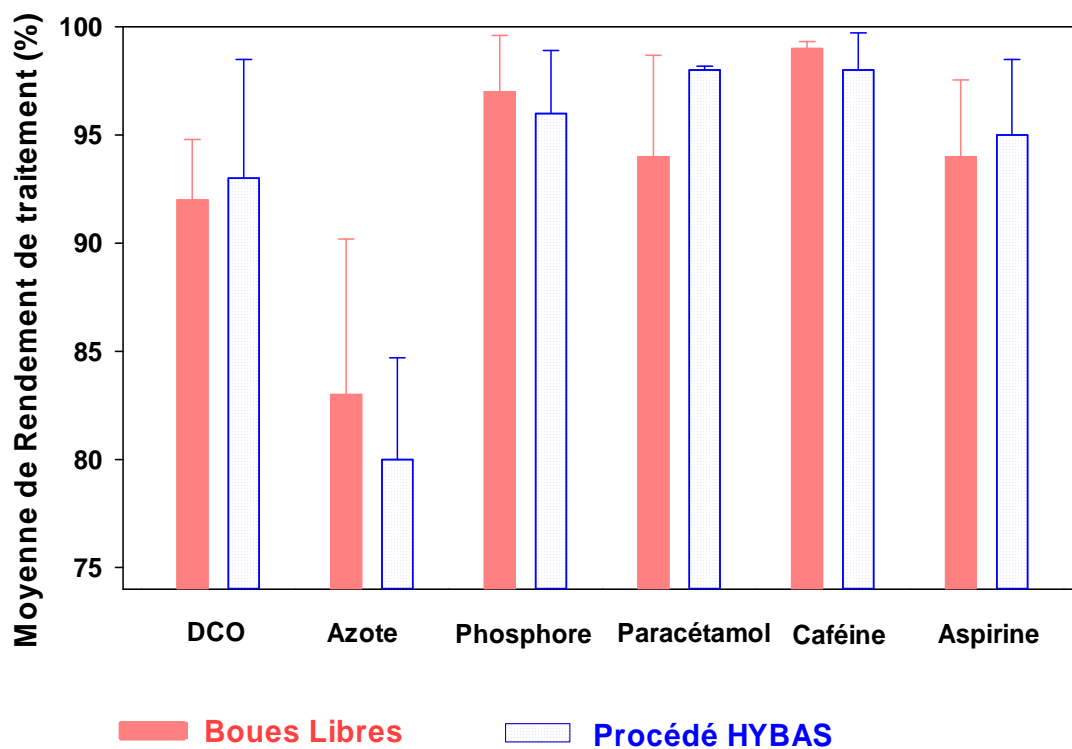


Figure IV-4 : Moyenne des rendements obtenue par deux filières de traitement biologique de culture libre et de culture mixte (HYBAS).

Ces études préliminaires fournissent des résultats encourageant car elles permettent de voir les possibilités d'amélioration d'élimination des résidus de médicaments, sans forcément modifier l'installation de STEP conventionnelle en opération actuellement. Cependant, avant de tirer des conclusions fiables, des études plus approfondies avec d'autres médicaments détectés couramment dans les effluents de STEP et avec des concentrations de médicaments plus réalistes doivent être envisagées. Il serait aussi préférable de comparer les résultats obtenus expérimentalement en laboratoire avec les observations réelles sur des STEP.

IV-1-3. Bioremédiation par les algues

Les algues ont été déjà utilisées par les STEP comme un moyen de contrôle de quantité (Bougaran, 2014) mais elles sont peu explorées dans le domaine du traitement. Par définition, les algues sont des organismes capables de pratiquer la photosynthèse et vivent majoritairement dans un milieu aquatique, eau douce ou eau marine. Ce sont des végétaux dépourvus de tige, de racine, de feuille ou de fleur. Elles peuvent être des espèces unicellulaires ou multicellulaires. Les espèces unicellulaires ont des tailles minuscules (1 μm de diamètre) telles que le phytoplancton alors que les algues multicellulaires peuvent atteindre 60 m de long. Les scientifiques taxonomistes regroupent les algues en 4 grandes classes en fonction de la nature des pigments: les algues bleues, les algues brunes, les algues rouges et les algues vertes.

En raison de leur surface cellulaire spécifique étendue, les microalgues ont des capacités d'absorption particulièrement intéressantes pour la décontamination de milieux pollués et la lutte contre l'eutrophisation. Grâce à leurs taux de croissance élevés associés à leurs capacités d'absorption de l'azote et du phosphore, les algues sont mises à profit pour le traitement des eaux usées urbaines ou industrielles (Bougaran, 2014). Dans ces environnements pollués, elles entretiennent des relations coopératives, voire synergiques avec les bactéries, ce qui augmentent l'efficacité épuratoire du système. L'utilisation de microalgues pour la dépollution des métaux lourds a également été effectuée et conduirait à des performances potentielles supérieures à un coût moindre, par rapport aux technologies de traitement plus conventionnelles (Wilde, 1993).

Jusqu'à ce jour, les microalgues sont à l'aube de biotechnologies dont les applications se révèlent aussi variées que prometteuses pour la santé, l'énergie ou encore la bioremédiation. Parmi les algues les plus connues, on trouve le *Spirulina platensis* (ou *Arthrospira platensis*) qui est une cyanobactérie. Son aspect est un filament bleu-vert, spiralé, d'une longueur d'environ 0,1 mm. La photo IV-1 représente la *Spirulina platensis* (Spiruline SP) vue à l'œil nu et au microscope ainsi que la préparation de Spiruline immobilisée sous forme de billes. La capacité de la spiruline à éliminer des phtalates, nonylphénol, bisphénols (PBF, BPE, BPA, BPC et BPG) et les résidus de médicaments (Estriol, α -Estradiol, Testostérone, Estrone et Progestérone) a été testée dans notre laboratoire. L'étude a été menée sous deux conditions de dispersions, en dispersion libre et immobilisée. Les concentrations de médicaments, bisphénols et nonylphénol étaient de 1 à 8 mg/L.

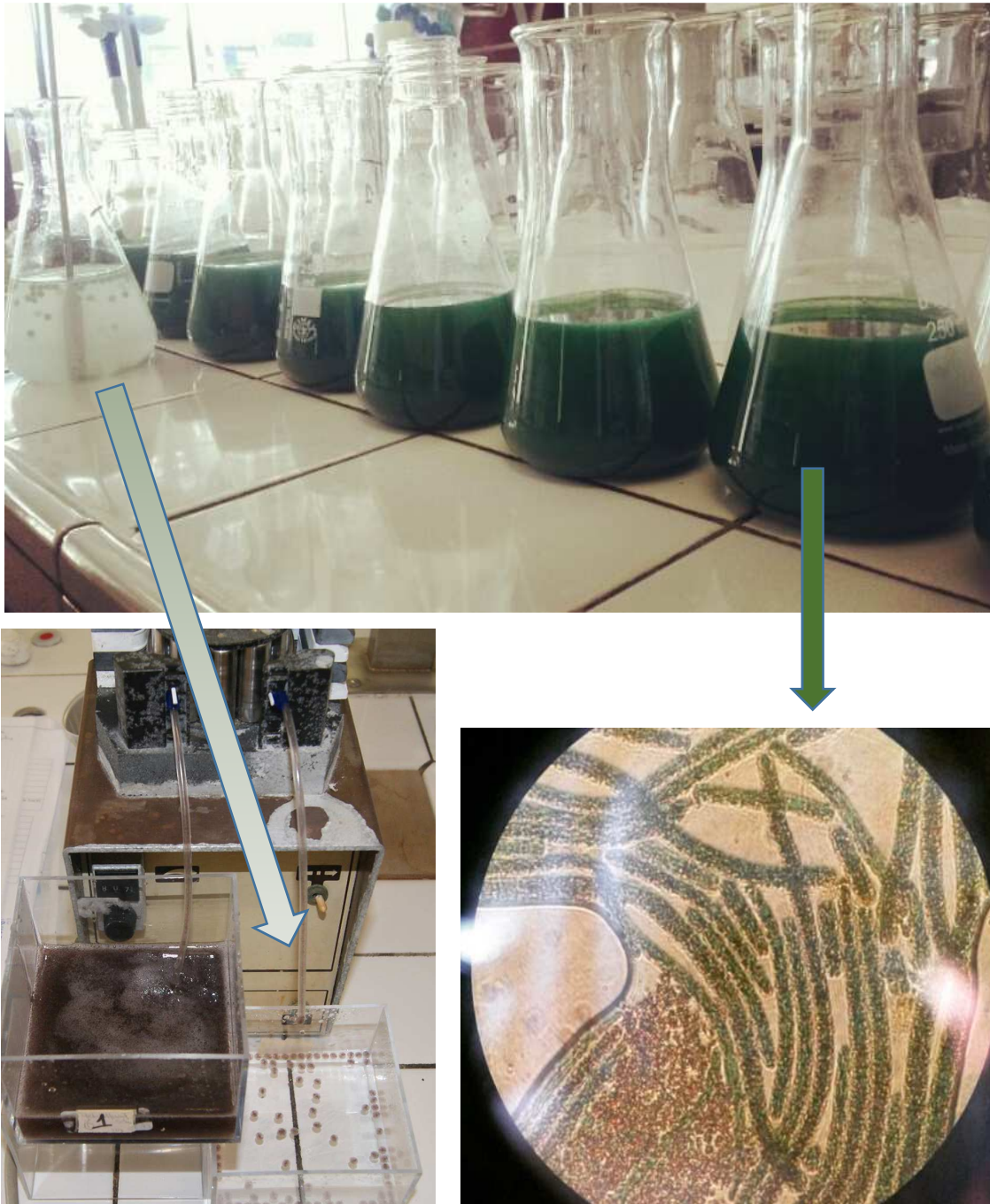


Photo IV-1 : Préparation de différents milieux pour l'étude de bioremédiation par la *Spirulina platensis*. En haut, les milieux pour l'étude en dispersion libre, en bas à gauche, la photo microscopique de *Spirulina platensis* et en bas à droite, photo de la préparation des billes de *Spirulina platensis* immobilisées.

Nos résultats ont montré que la spiruline a un grand potentiel pour éliminer les micropolluants organiques sélectionnés. La figure IV-5 montre un exemple de l'évolution des

concentrations de progestérone, PBA et d'estrone en présence de Spiruline en dispersion libre et immobilisée.

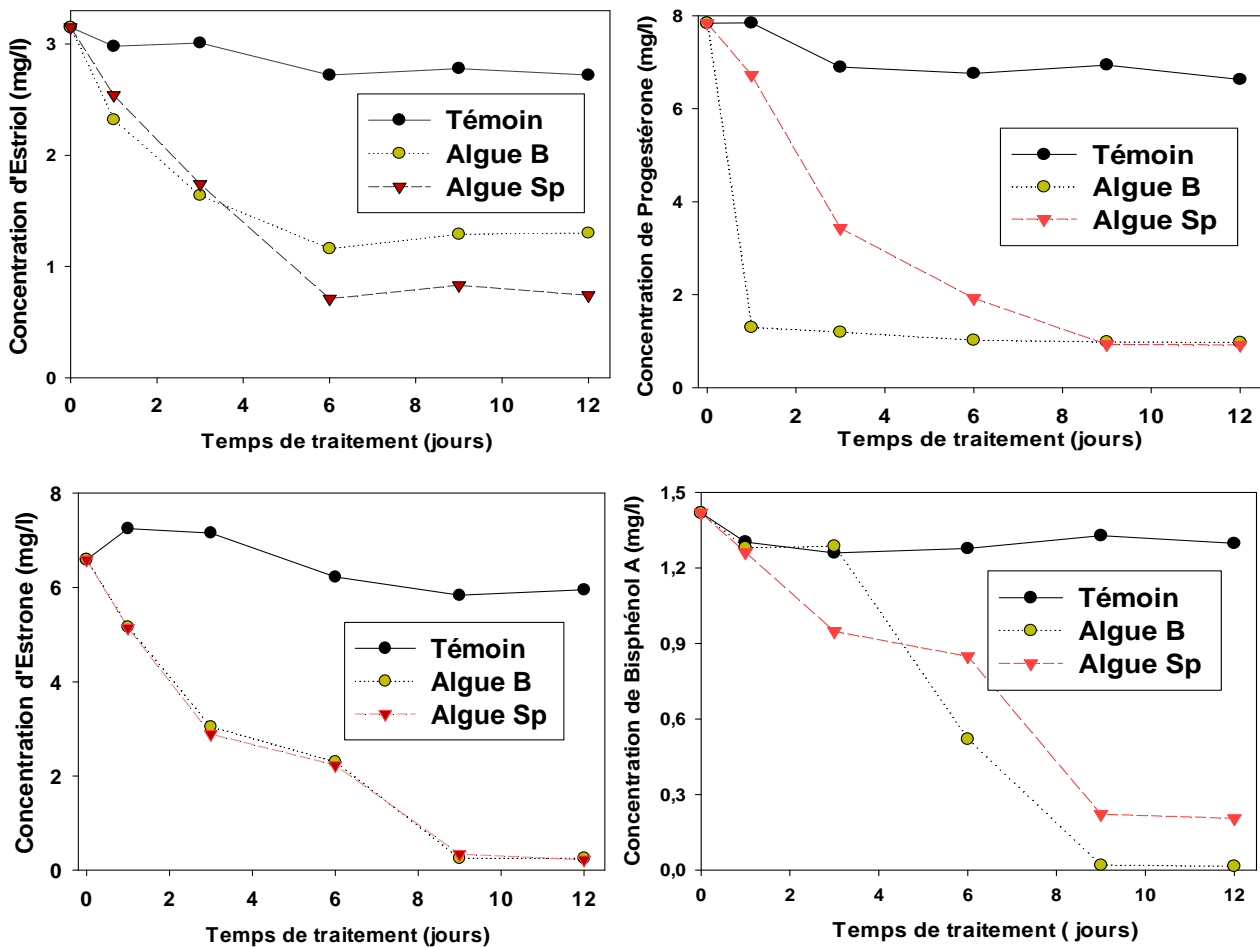


Figure IV-5 : Efficacité d'élimination de résidus de médicaments par la Spiruline dispersion libre et immobilisée (cas de progestérone, PBA et estrone).

Les éliminations rapides sont observées pour les deux conditions de dispersion. Les concentrations de médicaments, bisphénols et de nonylphénol étaient stables en absence de la Spiruline libre ou immobilisée. Ceci souligne que la photolyse, l'adsorption de ces molécules sur les parois des erlens et d'autres processus de dégradation étaient négligeables en conditions d'étude. La dégradation peut s'effectuer à la fois avec la Spiruline libre et immobilisée et l'efficacité d'élimination varie en fonction de la molécule (Figure IV-5). L'élimination de progestérone était plus efficace avec la Spiruline immobilisée qu'avec la dispersion libre, alors que l'estriol semble plus efficace avec la dispersion libre. Pour l'Estrone, l'efficacité était équivalente pour les deux conditions (Figure IV-5).

Le rendement d'élimination de chaque molécule est calculé par rapport à sa concentration dans le témoin correspondant à chaque temps d'exposition. La figure IV-6 présente les rendements d'élimination du BPG, du BPA, de l'alpha-estradiol et de la progestérone par les Spirulines pour les conditions de dispersion libre et immobilisée. Le BPG a été éliminé très rapidement par la Spiruline ; un rendement $>97\%$ est obtenu au bout de trois jours de contact (Figure IV-6). Pour le BPG, les deux modes de dispersion offrent des rendements similaires. Cependant, pour l'alpha-estradiol et la progestérone, un rendement moins élevé est observé avec la dispersion libre par rapport à celui de la dispersion immobilisée pour le temps d'exposition ≤ 6 jours.

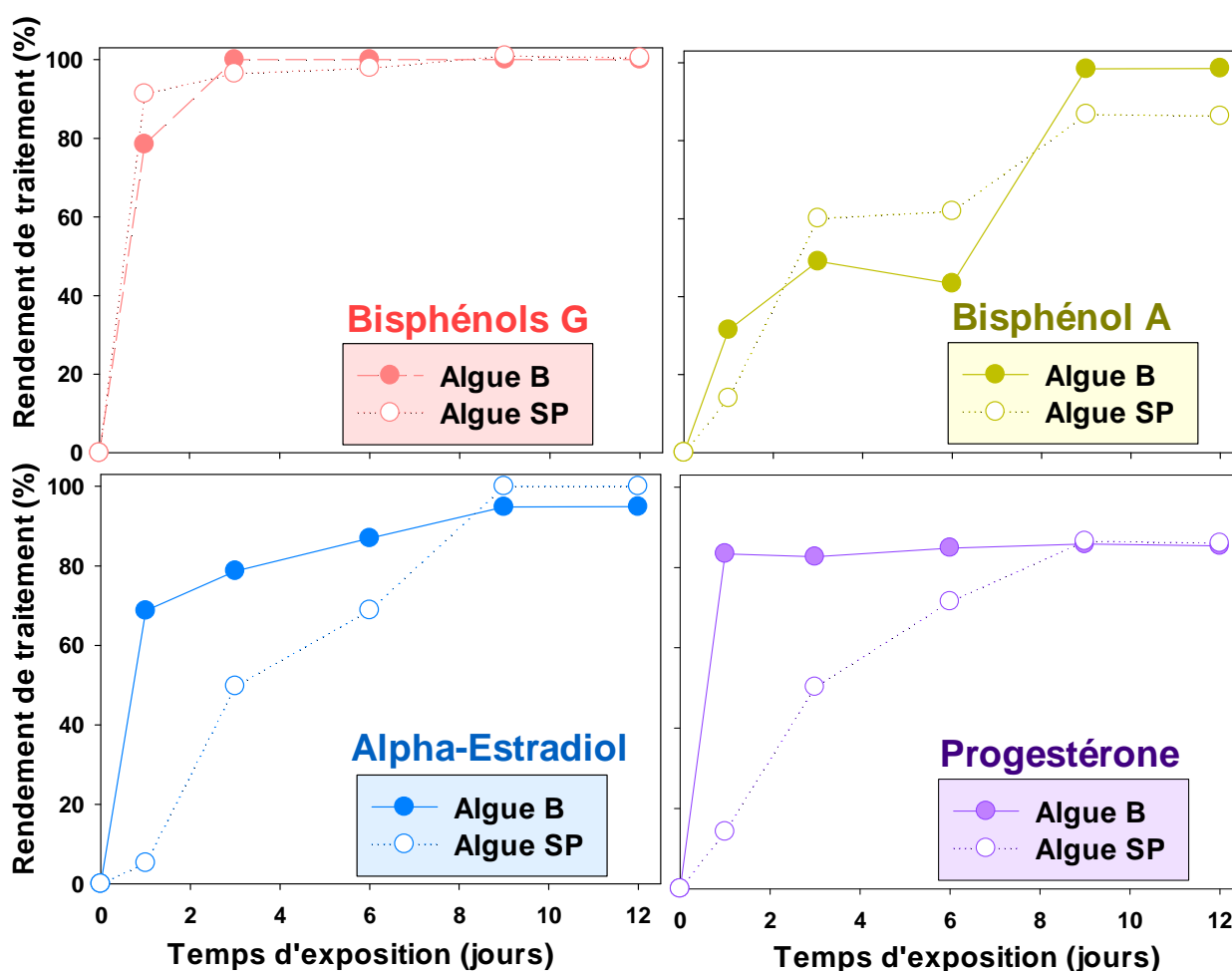


Figure IV-6 : Rendements d'élimination du BPG, du BPA, de l'alpha-estradiol et de progestérone par les Spirulines pour les conditions de dispersion libre et immobilisée en fonction du temps d'exposition.

Les rendements d'élimination de toutes les autres molécules sont présentés dans le tableau IV-1. Pour la majorité des molécules sélectionnées, l'élimination de micropolluants par la Spiruline en dispersion immobilisée est plus efficace. La molécule la plus difficile à

éliminer est l'estriol et son élimination est plus efficace avec l'algue libre que l'algue immobilisée ; seulement 52 et 73% d'élimination sont obtenue après 12 jours d'exposition respectivement avec l'algue immobilisée et libre. Les informations détaillées sur la préparation des algues, les conditions expérimentales, et d'autres données sont disponibles dans Bessadok (2016), Popescu (2016) et Ben Sghaier et al. (2017a).

Tableau IV-1 : Rendements d'élimination par les Spirulines en condition de dispersion libre et immobilisée à différents temps d'exposition (entre 0 et 12 jours), cas de 5 hormones, 5 bisphénols et nonylphénol.

<u>Algue SP</u>	Rendement (%) en fonction de temps d'exposition (jours)					
	0j	1j	3j	6j	9j	12j
Alpha-Estradiol	0	5	50	69	100	100
Bisphénol A	0	14	60	62	87	86
Bisphénol C	0	21	74	87	82	87
Bisphénol E	0	3	25	34	83	84
Bisphénol F	0	29	71	73	79	81
Bisphénol G	0	91	97	98	100	100
Estriol	0	15	42	74	70	73
Estrone	0	29	60	64	94	96
Nonylphénol	0	25	39	47	54	59
Progestérone	0	14	50	72	87	86
Testostérone	0	19	33	74	70	76
Moyenne	0	24	55	69	82	84
<u>Algue B</u>	Rendement (%) en fonction de temps d'exposition (jours)					
	0j	1j	3j	6j	9j	12j
Alpha-Estradiol	0	69	79	87	95	95
Bisphénol A	0	31	49	43	98	99
Bisphénol C	0	54	75	94	96	96
Bisphénol E	0	2	2	59	99	99
Bisphénol F	0	0	36	63	86	87
Bisphénol G	0	78	100	100	100	100
Estriol	0	22	46	57	54	52
Estrone	0	29	57	63	96	96
Nonylphénol	0	26	49	63	86	88
Progestérone	0	83	83	85	86	85
Testostérone	0	52	82	68	87	89
Moyenne	0	41	60	71	89	90

L'élimination moyenne des 11 molécules en fonction du temps de contact est présentée dans la figure IV-7. Les rendements d'élimination suivent le même profil pour les deux conditions. Cependant, l'élimination par l'algue immobilisée était plus rapide ; en moyenne, un écart moyen de 7% a été déterminé entre la dispersion libre et immobilisée (Figure IV-7). Dans tous les cas, même si la dispersion libre offre un rendement moindre, les rendements d'élimination obtenus étaient satisfaisants pour les deux types de dispersion. Cependant, les billes d'algues pour la dispersion immobilisée semblent se désagréger vers la fin des expériences. Ces résultats, très encourageant, méritent qu'on effectue davantage d'études pour mieux optimiser les conditions, pour mieux traiter ces molécules modèles, et pour les étendre à d'autres micropolluants organiques émergents et prioritaires.

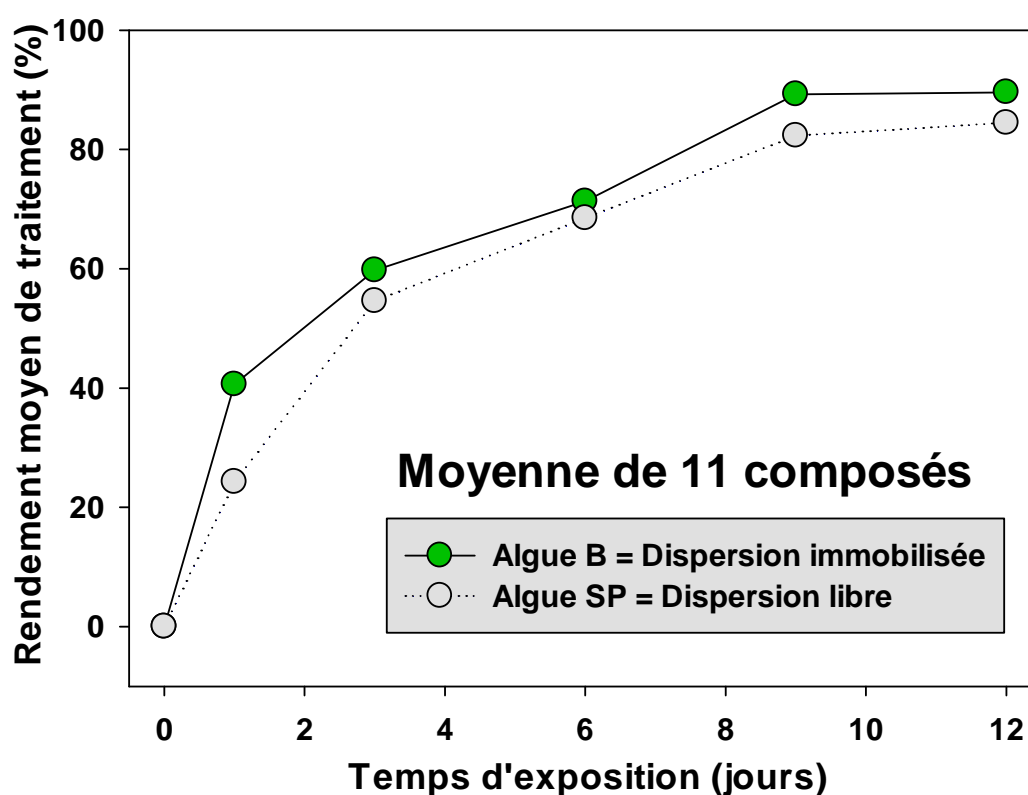


Figure IV-7 : Moyenne de rendements d'élimination des 11 micropolluants (5 hormones, 5 antibiotiques et nonylphénol) par les Spirulines en dispersion libre et immobilisée en fonction du temps d'exposition.

IV-1-4. Elimination des micropolluants par adsorption sur les briques modifiées

Parmi de nombreuses méthodes d'éliminations des micropolluants, l'adsorption a été souvent préférée car c'est une technique efficace à prix réduit. Il s'agit de fixer une ou plusieurs molécules à la surface d'un solide ou d'un liquide appelé adsorbant ou substrat. Il y a deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et

par la nature des liaisons entre le substrat adsorbé et le solide : (i) l'adsorption physique ou la physisorption (adsorption non spécifique), où les forces entre les molécules adsorbées et le solide sont du type de Van der Waals (forces électrostatiques), (ii) l'adsorption chimique ou la chimisorption (adsorption spécifique), au cours de laquelle les molécules adsorbées et le solide établissent des liaisons covalentes ou ioniques pour créer une nouvelle espèce chimique en surface.

L'élimination des micropolluants par adsorption sur la brique pourrait être une technique potentielle de traitement. En effet, les études menées antérieurement dans notre équipe ont démontré le caractère prometteur de cette technique pour éliminer les contaminants métalliques (Dehou, 2011; Allahdin, 2014). Cependant, peu de données sont disponibles sur la faisabilité de l'élimination des micropolluants par ce type de support d'adsorption. Pour avoir une vision plus complète du potentiel de ces briques pour le traitement des eaux polluées, elles ont été choisies comme support d'adsorption. La photo IV-2 présente les trois types de briques et leurs caractéristiques sont disponibles dans Allahdin, (2014).

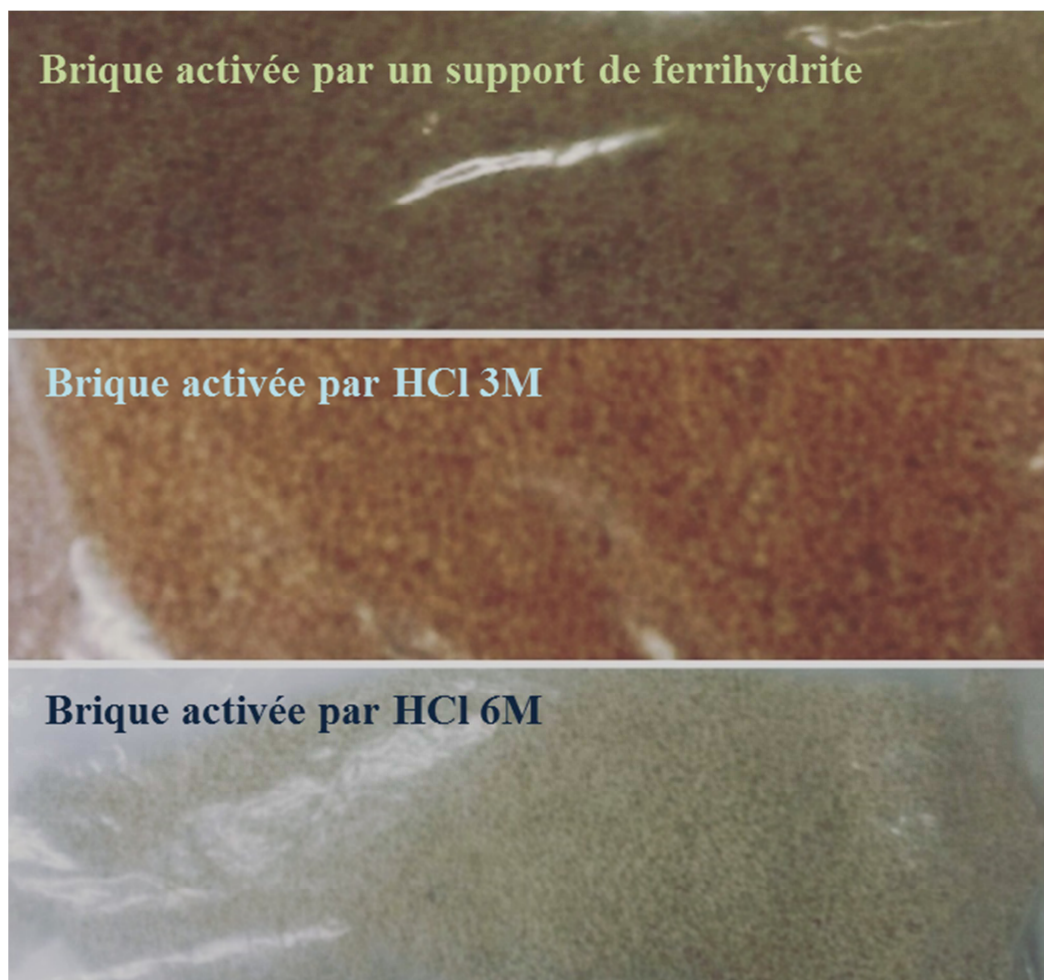


Photo IV-2 : Photos des différents types de briques sélectionnés.

Les polluants émergents et en particuliers ceux qui ont été reconnus comme des perturbateurs endocriniens ont été sélectionnés pour l'étude. Ce sont des résidus pharmaceutiques (Aspirine, α -Estradiol, Testostérone et Estrone), des phtalates (DEHP et BBP), des bisphénols (Bisphénol A, Bisphénol F) et des nonylphénol. Il s'agit d'une étude d'élimination simultanée de toutes ces molécules en « cocktail ».

Les briques sont originaires du Centre Afrique et modifiées en laboratoire pour augmenter leur capacité d'adsorption. Leurs potentiels pourraient être justifiés par leurs grandes surfaces, par leurs charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une disponibilité. Dans nos études, la faisabilité de l'élimination des micropolluants organiques a été effectuée sur trois types de brique activée par (i) le ferrihydrite de pH 7.4, (ii) l'acide chlorhydrique 6M, et (iii) l'acide chlorhydrique 3M. L'activation a pour but d'améliorer des caractéristiques texturales de la brique et d'augmenter ainsi sa capacité d'adsorption des polluants par des granules de briques (pilées et tamisées à 0,7-1 mm ou 16-25 mesh). Pour les métaux et les colorants, leurs efficacités d'adsorption dépendent du pH de la solution. Les briques sont caractérisées et les données sont présentées dans Allahdin, (2014). En ce sens, l'étude préliminaire a été effectuée à différents pH variant de 2,5 à 10 (pH libre, pH2,5, pH4, pH7, pH9 et pH10) afin de déterminer la valeur de pH optimale.

Les résultats ont montré la possibilité d'adsorption de ces micropolluants sur les briques sélectionnées. Le rendement dépend du type de brique et de la nature de la molécule. La figure IV-8 présente l'évolution de concentration du bisphénol A en fonction du temps à différents pH avec la brique activée avec du ferrihydrite. La figure IV-8 montre qu'à cette condition, le pH qui favorise l'adsorption du bisphénol A est le pH 10. La même tendance est obtenue pour le bisphénol F. Les phtalates sont adsorbés principalement par la brique activée avec du ferrihydrite à des pH entre 9 et 10. Plus de 50% de phtalates ont été adsorbés au bout de 3h de contact. Sur la brique activée par HCl 6M, l'adsorption la plus efficace est déterminée à pH 4 et pH 7.

Ce procédé d'élimination des micropolluants est simple à mettre en œuvre, efficace et à faible coût. Il pourrait être un des procédés potentiels pour éliminer les micropolluants organiques dans les eaux. Ce procédé pourrait être appliqué à grande échelle et il s'avère approprié également pour les pays en voie de développement en raison de son coût assez faible. De plus l'argile est une matière qui se trouve un peu partout dans le monde. Il peut être applicable aussi bien pour traiter les eaux usées que pour les eaux potables. Cependant,

davantage d'études doivent être envisagées afin de mettre au point les conditions optimales avec de bon compromis pour traiter simultanément plusieurs micropolluants organiques. La cinétique d'adsorption, la durée de traitement efficace et la possibilité de recyclage, sont disponibles dans Ben Sghaier et al. (2017b).

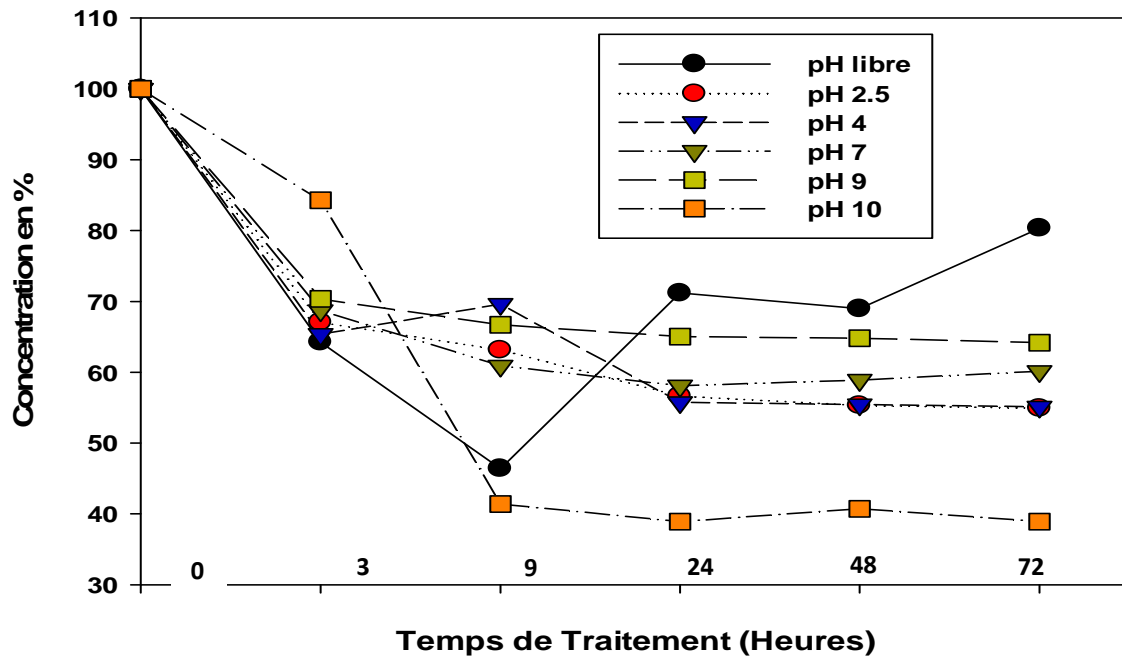


Figure IV-8 : Adsorption du Bisphénol A sur la brique activée avec du ferrihydrite en fonction du temps à différents pH.

IV-2. Bioremédiation des sols pollués par les HAP

La dégradation biologique constitue une des voies importantes de la disparition des micropolluants dans les milieux naturels. La dégradation des micropolluants dans le sol dépend de l'espèce et de la densité microbienne présente. Les recherches sur cette partie ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Doctorat de Suzanah Rabodonirina, thèse en cotutelle entre Université de Lille 1-Sciences et Technologies (Lille, France) et la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo (Madagascar), financées par le projet ERASMUS MUNDUS ACP II. Ces travaux ont été effectués en coopération avec les équipes microbiologistes du laboratoire ProBioGEM de l'Université de Lille et le laboratoire de microbiologie de l'eau du Centre National de Recherche sur l'Environnement (CNRE, Antananarivo-Madagascar).

Le but premier était d'identifier les organismes potentiels présents naturellement dans les sols pour bio-remédier les sols contaminés par les hydrocarbures. Ensuite, on vise à étudier la cinétique d'élimination des HAP propres à chaque espèce identifiée. En effet, des études ont montré que les microorganismes sont capables d'éliminer les hydrocarbures présents dans le sol. Cependant, dans certains cas, les microorganismes responsables de la dégradation ne sont pas identifiés. On détermine alors au cours de cette étude quels sont les organismes présents dans les sols ; cas de sols proches d'une usine pétrolière à Madagascar. Chaque espèce isolée et purifiée est identifiée et utilisée pour l'étude de leur efficacité à dégrader les HAP. Deux HAP légers de trois cycles (fluorène et phénanthrène) et deux HAP lourds de quatre cycles (fluoranthène et pyrène) ont été choisis comme modèle d'étude.



Photo IV-3 : Photo d'incubation lors de l'étude microcosme de bioremédiation des sols contaminés par les hydrocarbures

Les souches bactériennes ont d'abord été isolées à partir d'un sol contaminé par les hydrocarbures. 27 souches ont été isolées et ensuite soumises à une étape d'acclimatation avec la présence de HAP en cultivant chacun d'eux dans quatre concentrations différentes de mélange de 4 HAP sélectionnés. Huit souches ont été identifiées résistant à des niveaux élevés HAP (1500 mg.L^{-1}) et capables d'utiliser le C dans les HAP comme source de carbone et d'énergie (Rabodonirina et al., 2016a, b). Elles appartiennent à des espèces de *Pseudomonas*

stutzeri, *Bacillus simplex* et *Bacillus pumilus*. Ces souches ont ensuite été utilisées pour l'expérience de bioremédiation des sols contaminés par les HAP (72 jours d'incubation), dans des conditions contrôlées en microcosme. Seulement le fluorène et le phénanthrène ont pu être éliminés efficacement avec les taux d'élimination de 65-86% et 86-95% respectivement. Alors que le pyrène et le fluoranthène étaient récalcitrants ; une élimination non significative est observée. La figure IV-9 présente le rendement d'élimination du fluorène et du phénanthrène par les trois espèces bactériennes.

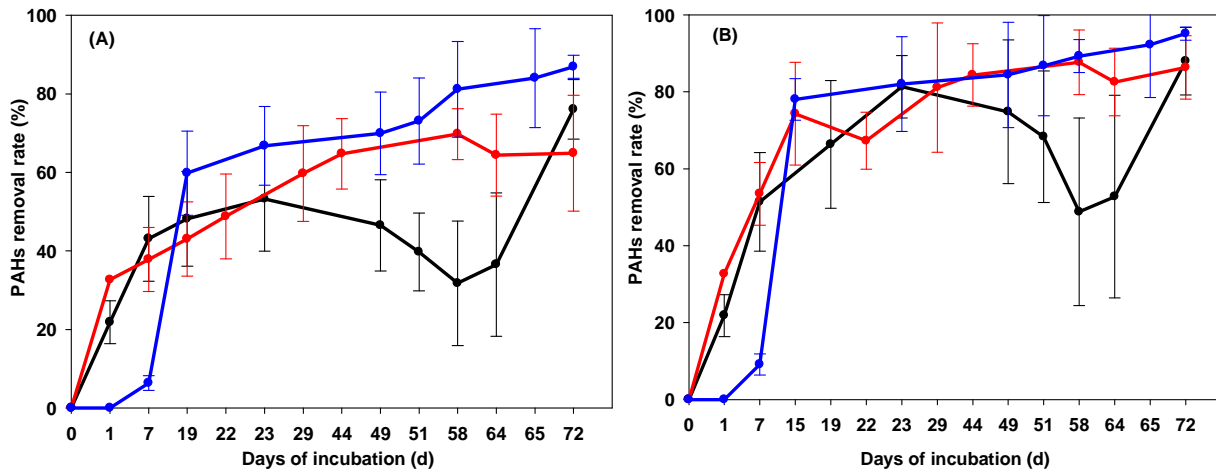


Figure IV-9 : Rendement d'élimination du (A) fluorène et du (B) phénanthrène par *Pseudomonas stutzeri* (courbe rouge), *Bacillus pumilus* (courbe noire) et *Bacillus simplex* (courbe bleu) (Rabodonirina et al., 2016a, b).

La cinétique de biodégradation de fluorène et de phénanthrène a été déterminée. Elle suit le premier ordre avec R^2 valeurs variant de 0,88 à 0,92 (Figure IV-10).

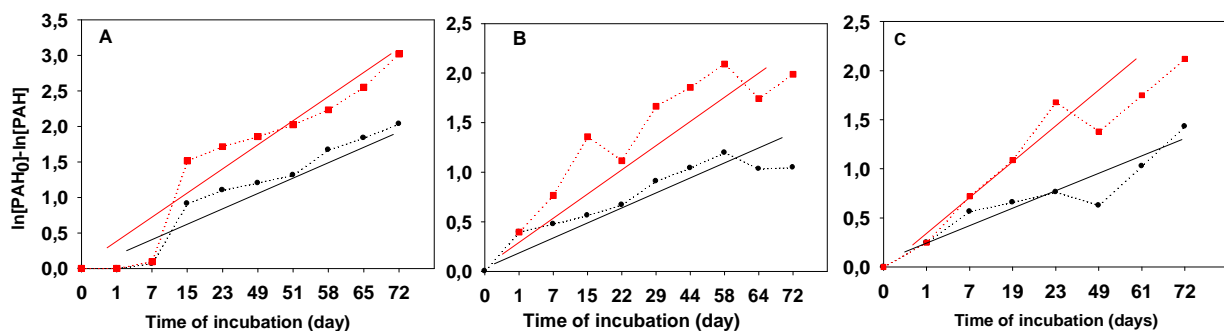


Figure IV-10: Premier ordre de dégradation du fluorène (ligne noire) et du phénanthrène (ligne rouge) (A) *Bacillus simplex*, (B) *Pseudomonas stutzeri* et (C) *Bacillus pumilus* strains (Rabodonirina et al., 2016a, b).

Les temps des demi-vies du fluorène et du phénanthrène vis-à-vis de *Bacillus simplex*, *Pseudomonas stutzeri* et *Bacillus pumilus* sont ensuite calculés et comparés avec les données disponibles dans la littérature. Les demi-vies allaient de 2,4 - 3,4 jours et 3,5 - 6,1 jours respectivement pour le phénanthrène et le fluorène. Ces isolats bactériens semblent être efficaces dans la biodégradation des HAP de faibles poids moléculaires. Le phénanthrène peut être biodégradé rapidement par les trois espèces bactériennes. Les demi-vies étaient $\leq 6,1$ jours ce qui signifie qu'ils ont été rapidement dégradés avec les souches acclimatées. Nos résultats montrent les demi-vies plus courtes comparées aux données disponibles dans la littérature (Tableau IV-2).

Tableau IV-2: Demi-vie du fluorène et du phénanthrène vis-à-vis des *Pseudomonas stutzeri*, *Bacillus simplex* et *Bacillus pumilus*.

Molécule	Demi-vies obtenues par notre étude (jours)			Demi-vies disponibles dans la littérature (jours)			
	<i>B. simplex</i>	<i>Ps. stutzeri</i>	<i>B. pumilus</i>	Wang et al., 2010	Wild and Jones, 1993	Park et al., 1990	Shuttleworth and Cerniglia, 1995
Fluorène	3.5	6.1	4.6	7-11.4	28	-	21 - 24
Phénanthrène	2.4	3.4	2.7	4.6	14	16-35	16 - 126

Ces résultats indiquent le potentiel de ces espèces bactériennes à bio-remédier les sols contaminés par les hydrocarbures. Ces espèces permettent plausiblement d'éliminer une bonne partie des HAP légers avec $n \geq 3$ et les hydrocarbures aliphatiques. En effet, généralement, les bactéries permettent de dégrader plus rapidement les *n*-alcanes et alcanes ramifiés que les HAP. Cependant, les espèces identifiées ne permettent pas d'éliminer les HAP de hauts poids moléculaires. Il serait intéressant d'étudier aussi l'efficacité de dégradation du consortium bactérien et/ou de champignon.

CHAPITRE V

Curriculum Vitae

&

Activités de recherche et expertises

Chapitre 5: Curriculum Vitae et Activités

I. ETAT CIVIL

Sopheak NET-DAVID

32 ans, née le 31/12/1983 à Prey Veng, Cambodge

Double nationalité française et cambodgienne

Maître de Conférences (4^e échelon), 32^{ème} section CNU

Docteur en Chimie de l'Environnement

Etablissement d'exercice

Université de Lille 1 - Sciences et Technologies

Laboratoire LASIR-UMR 8516

Equipe Physico-Chimie de l'Environnement

Cité Scientifique, Bât. C8 bureau 201

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

Tél. : +33 (0)3.28.77.85.24

Port. : +33 (0)6.58.46.91.43

Fax : +33 (0)3.20.43.48.22

Mail: sopheak.net@univ-lille1.fr

II. FORMATION ET PARCOURS PROFESSIONNEL

2011- **Maître de Conférences**, classe normale dans la 32^{ème} Section du Conseil National des Universités (CNU) à l'Université de Lille 1 - Sciences et Technologies, rattaché au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR)-UMR 8516.

Titulaire de la Prime d'Encadrement Doctoral et de Recherche (**PEDR**) depuis 2015

Thématiques de recherche :

- Développement analytique pour la détection et la quantification des micropolluants organiques émergents et prioritaires (hydrocarbures, pesticides,

phtalates, polychlorobiphényles, bisphénols, résidus de médicaments) dans différentes matrices de l'environnement

- Etude de l'origine, du comportement et du devenir des micropolluants organiques prioritaires et émergents dans le milieu aquatique (eaux de surface, eaux marines) et eaux usées.
- Etude de l'efficacité des stations d'épuration à éliminer les micropolluants organiques dans les eaux usées.
- Etude de faisabilité d'élimination des micropolluants organiques dans les eaux par adsorption (sur les briques, argile) et par voie biologique (bioremédiation).
- Etude de faisabilité de bioremédiation de sols contaminés par les hydrocarbures.

2010-2011 Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER) à l'Université de Lille 1 - Sciences et Technologies. Enseignement en chimie analytique, chimie de traitement des eaux, chimie de l'environnement.

Recherche : Optimisation des méthodes d'extraction des HAP, Me-HAP et PCB dans les sédiments. Evaluation de l'état de contamination des sédiments de la Deûle par les HAP, Me-HAP et PCB.

2007-2010 Doctorat de l'Université de Provence Aix-Marseille I (Maintenant devenue Aix-Marseille Université), Spécialité Chimie de l'Environnement, Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement. Thèse réalisée au Laboratoire Chimie Provence (LCP), Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique (IRA). Thèse financée par l'Agence National de la Recherche (ANR) via le programme de recherche INTOX (Etude de l'impact sanitaire des produits de combustion du bois et de leurs produits d'oxydation dans l'atmosphère).

Sujet de thèse « Etude de la réactivité hétérogène des composés organiques issus de la combustion de la biomasse » sous la direction de Pr. Henri Wortham et Dr. Sasho Gligorovski.

Thèse soutenue le 03 décembre 2010 à Marseille devant le jury composé de :

- Abdelwahid Mellouki, DR CNRS, ICARE - Orléans (Rapporteur)
- Denis Petitprez, Professeur, PC2A, Université Lille 1 (Rapporteur)
- Barbara D'Anna, CR CNRS, IRCELYON - Lyon (Examineur)
- Henry Wortham, Professeur, LCP-IRA, Université de Provence (Directeur)

- Sasho Gligorovski, MCF, LCP-IRA, Université de Provence (Co-Directeur)
- Sylvia Pietri, DR, LCP-SREP, Université de Provence (Présidente du jury)

Mention : Très honorable avec les félicitations orales du jury.

Enseignante vacataire de chimie de l'environnement, Université de Provence Aix-Marseille 1 durant l'année 2009-2010.

2005-2007 Master 1 et Master 2 chimie - option chimie marine

Institut Universitaire Européen de la Mer - Université de Bretagne Occidentale

Stage M1 « Optimisation des techniques d'analyse des composés organochlorés (fréons) dissous dans l'eau de mer à l'état de trace »

Stage M2 « Analyse des fréons et du CCl_4 dissous dans l'eau de mer pour la datation des masses d'eau et le calcul des vitesses de déplacement des eaux profondes en Atlantique Nord »

Les deux stages sont effectués dans le Laboratoire Chimie Marine à Brest, stage dans le cadre du programme international OVIDE (Observatoire de la variabilité interannuelle à décennale en Atlantique Nord).

Directeurs de stages : Prof. Pierre Le Corre, DR. Pascal Morin, Dr. Essyllt Louarn.

2001-2005 Licence chimie (formation en 4 ans)

Université Royale de Phnom Penh, Phnom Penh, Cambodge

Stage L4 (6 mois à plein temps en 2005) à l'Institut Pasteur du Cambodge (IPC), dans le service de l'Environnement et l'Agroalimentaire.

Intitulé du mémoire : Mise au point de méthodes et analyse du fer présent dans l'eau et dans différents types de graines (haricot vert, haricot rouge, soja et autres graines d'origine du Cambodge).

Directeurs de stage : Prof. Kao Kunmealea, Dr. Krui Sunlay

Stage L2 (3 mois en 2003) au Laboratoire de Chimie à l'Université Royale de Phnom Penh, Cambodge.

Intitulé du mémoire : Détermination du bisulfite de sodium (NaHSO_3 , conservateur) absorbé par des légumes dans le contexte de l'impact sanitaire.

Directeur de stage : Prof. Chay Thavy

III. ACTIVITES PEDAGOGIQUES

III-1. Enseignement

Mes activités d'enseignement ont commencé en 2009 en tant qu'enseignante vacataire à l'Université de Provence Aix-Marseille 1. Puis, durant l'année universitaire 2010-2011, j'ai enseigné à temps plein en tant qu'attachée temporaire d'enseignement et de recherches (ATER) à l'Université de Lille 1 - Sciences et Technologies où j'ai été recrutée en 2011 en tant que Maître de Conférences. Depuis 2009, j'ai enseigné différentes matières aussi bien en chimie fondamentale, en chimie de l'environnement, en chimie des milieux aquatiques, en chimie analytique et en chimie de procédés de traitement des eaux. En tant que Maître de Conférences à l'Université de Lille 1 - Sciences et Technologies, mes enseignements sont effectués à différents niveaux, du DEUST, la Licence 3^{ème} année au Master 1^{ère} et 2^{ème} année de Chimie. Mes charges d'enseignement sont d'environ 220 h EqTD par an. Je me suis également impliquée dans différentes activités collectives en concertation avec l'équipe pédagogique des Unités d'Enseignements dans lesquelles j'intervenais. J'ai apporté des modifications au contenu des CM et des TD afin d'assurer une adéquation encore plus importante avec la problématique environnementale rencontrée dans notre société actuelle. J'ai apporté quelques nouveautés pour certaines parties des CM/TD sur l'analyse et l'étude des origines et du devenir des contaminants organiques présents à l'état de trace dans l'environnement, dans l'eau en phase dissoute et particulaire, dans les sédiments, dans les sols et dans les biotes. L'année universitaire (2015-2016), j'ai développé des nouveaux cours sur les traitements des contaminants organiques des effluents urbains et industriels pour les étudiants en Master chimie 1^{ère} année. Lors de cette année universitaire, j'ai aussi développé, en coopération avec des collègues de l'équipe, des nouveaux TP dans deux nouveaux modules en Master chimie 1^{ère} année. Il s'agit de TP dans le module de « Chimie et physico-chimie des Eaux » et « Traitement des effluents de procédés industriels ».

Mon intégration à l'Université de Lille 1 - Sciences et Technologies en 2011 m'a permis d'enseigner et d'intervenir dans différentes matières de la chimie et en particulier dans la chimie des milieux aquatiques et de traitement des eaux. Les expériences acquises m'ont permis de bien apprécier l'enseignement. J'ai aussi beaucoup apprécié les relations avec les étudiants ainsi que le travail en équipe qu'impliquent les grands modules.

De plus, des interventions plus spécifiques complètent mes activités d'enseignement. Il s'agit de l'encadrement de divers projets individuels ou de groupes tels que les projets

bibliographiques, les projets en chimie expérimentale en Master 1 Chimie, les projets d'anglais scientifique en Master 1 Chimie, les projets appliqués industriels en Master 2 Traitement des Eaux. J'ai également coordonné des jurys de soutenance de stage des étudiants en Master 1 Chimie et je suis régulièrement des stages et des mémoires de fin d'étude.

III-2. Responsabilités liées à l'enseignement

- Responsable des TP de 3^{ème} année S6 de Licence parcours Qualité et Environnement des Productions Industrielles « QEPI », module Chimie des Milieux Aquatiques.
- Responsable des travaux pratiques de Licence Chimie 3^{ème} année pour le module de « Chimie de l'Eau ».
- Responsable des travaux pratiques de DEUST 2^{ème} année pour le module de « Chimie ».
- Responsable de TP de Licence Professionnelle Procédés en Chimie et Développement Durable « PCDD », module Procédés de Traitement des Eaux.

III-3. Animations publiques, journées portes ouvertes d'Université, forums

A part des activités d'enseignement, mes missions comprennent aussi la participation aux tutorats, aux jurys de fin d'année, aux recrutements des étudiants et de certains collègues, aux journées portes ouvertes et je participe également à différentes manifestations organisées par l'UFR de Chimie.

- **Chimie itinérante** : Animation d'un stand sur la thématique du traitement de l'eau avec des pilotes de traitement de laboratoire. Cette opération effectuée dans le cadre des actions menées dans les écoles, collèges et lycées tout au long de l'année scolaire a pour objectif la diffusion des connaissances et la sensibilisation des élèves sur les problématiques liées à l'eau. Les élèves sont aussi informés à cette occasion des différentes carrières possibles dans le domaine de la chimie.
- Participations régulières à des **journées portes ouvertes**, et accueil de collégiens et de lycéens au sein du laboratoire dans le cadre des stages de découverte.
- Le 23-24/01/2014, j'ai **animé un forum sur l'Eau** organisé par des étudiants de Master 2 QEPI (Qualité Environnementale et Procédé Industriel) pour le « Projet Conférences-Visites » dans le hall de l'IUT A à Villeneuve d'Ascq à destination du grand public.

IV. ACTIVITES D'ENCADREMENT ET DE FORMATIONS PAR LA RECHERHCE

IV-1. Encadrement doctoral, 10 thèses dont 4 soutenues

Octobre 2011 - juin 2014

Racha El-Osmani, Doctorante de l'Université Lille 1-Sciences et Technologies. Sujet de thèse « Etude de la contamination des eaux et des sédiments par les pesticides ». Directeur de thèse Baghdad Ouddane, Professeur à l'Université de Lille 1. Encadrement à 50 %.

Octobre 2012 - décembre 2015

Dima Merhaby, Doctorante de l'Université Lille 1-Sciences et Technologies. Sujet de thèse « Caractérisation de la contamination organique dans les eaux et sédiments du port de Tripoli et d'autres zones côtières et portuaires au Liban ». Directeur de thèse Baghdad Ouddane, Professeur à l'Université de Lille 1. Encadrement à 50 %.

Septembre 2012 - décembre 2015

Suzanah Rabodonirina, Doctorante de l'Université Lille 1 - Sciences et Technologies. Sujet de thèse « Etude des HAP, Me-HAP et des PCB dans le sol et le milieu aquatique: Etude des niveaux de contamination et des faisabilités de bioremédiation ». Directeur de thèse Baghdad Ouddane, Professeur à l'Université de Lille 1. Encadrement à 50 %.

Septembre 2013 - décembre 2016

Inès Tlili, Doctorante de l'Université Lille 1 - Sciences et Technologies. Sujet de thèse « Etude des résidus de médicaments à usage humain et vétérinaire dont les antibiotiques par SPE-LC-MS/MS : Développement de méthodes d'extraction et de quantification des résidus de médicaments et études des milieux naturels (eau, particule en suspension, sédiment et sol) ». Directeur de thèse Baghdad Ouddane, Professeur à l'Université de Lille 1. Encadrement à 50 %.

Septembre 2014 - Présent

Rafika Ben Sghaier, Doctorante de l'Université Lille 1-Sciences et Technologies. Sujet de thèse « Comportement et devenir des hormones et bisphénols dans les eaux: développement analytique, étude des niveaux de contamination et faisabilités de traitement ». Directeur de thèse Baghdad Ouddane, Professeur à l'Université de Lille 1. Encadrement à 50 %.

Octobre 2014 - Présent

Chaza Chbib, Doctorante de l'Université Lille 1-Sciences et Technologies. Sujet de thèse « Pollution de l'eau, sédiment et sol par les pesticides et l'arsenic, liée à des activités agricoles à Akkar au Nord du Liban : Evaluation de la qualité des milieux et étude épidémiologique d'impact sur la santé humaine ». Directeur de thèse Baghdad Ouddane, Professeur à l'Université de Lille 1. Encadrement à 50 %.

Octobre 2015 - Présent

Bouchra Halwani, Doctorante de l'Université Lille 1-Sciences et Technologies. Sujet de thèse « Développement des techniques de traitements des eaux grises ». Co-encadrement avec Baghdad Ouddane, Professeur à l'Université de Lille 1.

Octobre 2016 - Présent

Rayane Khaldoune Sahmarani, Doctorante de l'Université Lille 1-Sciences et Technologies. Sujet de thèse « Valorisation de déchets agroalimentaires (coques de noix de coco et noyaux de dattes) pour l'élimination des micropolluants organiques et métalliques des eaux contaminées ». Co-Direction avec Baghdad Ouddane, Professeur à l'Université de Lille 1. Encadrement à 50 %.

Octobre 2016 - Présent

Ahmad Moustafa, Doctorant de l'Université Lille 1-Sciences et Technologies. Sujet de thèse « Caractérisation chimique (minérale et organique) des lixiviats issus de la décharge des déchets à Tripoli-Liban ». Co-Direction avec Baghdad Ouddane, Professeur à l'Université de Lille 1. Encadrement à 50 %.

Octobre 2016 - Présent

Salma Bessadok, Doctorant de l'Université Lille 1-Sciences et Technologies. Sujet de thèse « Caractérisation de la pollution organique dans les écosystèmes hydriques au nord tunisien et faisabilité de réhabilitation des sites pollués ». Co-Direction avec Baghdad Ouddane, Professeur à l'Université de Lille 1. Encadrement à 50 %.

IV-2. Encadrement de stagiaires

IV-2-1. Master 2 recherche (8 étudiants, stage de 5 mois)

2012 Vivian Delcourt, stage Master 2, Master spécialisé en Maitrise Optimisation Procédés Industriels, Université Lille 1. Sujet de stage : Optimisation de l'extraction de polluants organiques (n-alcanes, HAP, Me-HAP) présents dans des sédiments par plan d'expérience.

- 2013 Jérémie Malenguinza Balekouzou**, stage Master 2, Maitrise Optimisation Procédés Industriels, Université Lille 1. Sujet de stage : Etude du milieu naturel : Nature de pollution, origine et niveaux de contamination par les contaminants organiques (PCB, HAP et phtalates) dans les sédiments provenant de 4 sites du Nord Pas-de Calais.
- 2014 Ahmad Moustafa**, stage Master 2, Santé et Environnement, à la Faculté de Santé Publique-Université Libanaise, Tripoli, Liban. Sujet de stage : Optimisation de l'extraction des pesticides de l'eau par SPE. Application sur des échantillons naturels.
- 2014 Sarah Ghamraoui**, stage Master 2, Santé et Environnement, à la Faculté de Santé Publique-Université Libanaise, Tripoli, Liban. Sujet de stage : Contamination des sédiments du port de Tripoli par les métaux.
- 2015 Jinane Farah**, stage Master 2, Santé et Environnement, à la Faculté de Santé Publique-Université Libanaise, Tripoli, Liban. Sujet de stage : Optimisation des extractions des pesticides azotés/phosphorés et des HAP présents dans l'eau par l'extraction SPE et l'analyse par GC-MS.
- 2015 Bouchra Halwani**, stage Master 2, Santé et Environnement, à la Faculté de Santé Publique-Université Libanaise, Tripoli, Liban. Sujet de stage : Traitement des résidus de médicaments (hormones, antibiotiques...) présents dans des effluents urbains.
- 2015 Salma Bessadok**, stage Master 2, Master de Recherche en Gestion des Écosystèmes Naturels et Valorisation de leurs Ressources, Université de Carthage, Tunisie. Sujet de stage : Etude de la faisabilité d'élimination des phtalates, bisphénols et des hormones dans les eaux par adsorption sur les briques et par la technique de bioremédiation (algues).
- 2016 Rayane Khaldoune Sahmarani**, stage Master 2, Master 2 recherche en Santé et Environnement (Risque sanitaire), à la Faculté de Santé Publique-Université Libanaise, Tripoli, Liban. Sujet de stage : « Etude de la contamination par les micropolluants organique dans les systèmes aquatiques » dans le cadre d'un projet FRB-Région (projet BIOFOZI).
- 2016 Amani Barbouchi**, stage Master 2, Master 2 professionnel, Option « Gestion Intégrée des Ressources en Eau » à l'Institut Supérieur des Sciences et Techniques des Eaux de Gabès en Tunisie. Sujet de stage : « Le suivi des polluants organiques (HAP, PCB, Pesticides) dans les eaux des rivières du Nord de la France » dans le cadre d'un projet FRB-Région (projet BIOFOZI).

IV-2-2. Master 2, projet appliqué (2 étudiants, durée de 3 mois)

- 2011 Leslie Pétula Aziagbia**, Stage d'application Master 2, Master spécialisé en Maitrise Optimisation Procédés Industriels. Sujet de stage: Optimisation du protocole d'extraction des PCB dans les sédiments.
- 2013 Jérémie Malenguinza Balekouzou**, Stage d'application Master 2, Master spécialisé en Maitrise Optimisation Procédés Industriels. Sujet de stage: Optimisation des techniques d'extraction des polluants organiques (pesticides) présents dans l'eau.

IV-2-3. Master 1 et Licence 3 (4M1 et 4L3, durée de 2 mois)

- 2012 Ham Shu Wei**, stage DUT Chimie. Sujet de stage: Optimisation du protocole d'extraction des polychlorobiphényles (PCB) dans les sédiments.
- 2012 Yao Xiao**, stage Master 1 Chimie. Sujet de stage: Optimisation d'une méthode d'extraction des hydrocarbures (alcanes, hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs homologues méthylés) dans les sédiments.
- 2013 Yao Xiao**, stage Master 1 Chimie. Sujet de stage: Validation des méthodes d'analyse des phtalates dans l'eau et dans les sédiments.
- 2013 Zahara Mhoumadi**, stage Master 1 Chimie. Sujet de stage: Analyse des contaminants organiques de la rivière Somme en Picardie.
- 2014 Mélinda George**, stage DUT Chimie. Sujet de stage: Etude de la contamination des zones côtières par les phtalates.
- 2014 Antoine Morin**, stage Master 1 Chimie. Sujet de stage: Etude de contaminants organiques (PCB, HAP, phtalates et résidus médicaments): Evaluation des niveaux de contaminations et des états des milieux naturels.
- 2015 Mathilde Laquitaine**, stage Licence Chimie. Sujet de stage: Etude de la bioremédiation des sols contaminés par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).
- 2015 Farah Syahira**, stage DUT Chimie. Sujet de stage: Contamination des eaux par des médicaments et des bisphénols: Etude de détection et d'élimination.

V. ACTIVITES DE RECHERCHE

V-1. Thématique de recherche en cours

Mes travaux de recherche sont divisés en trois volets :

- (i) Le premier volet se focalise sur le développement analytique à partir de l'étape d'échantillonnage à l'extraction et la quantification. Il s'agit de l'optimisation, l'amélioration et/ou la mise au point de techniques fiables pour l'analyse qualitative et quantitative des micropolluants organiques prioritaires et/ou émergents tels que les HAP, Me-HAP, PCB, les pesticides, les phtalates, les bisphénols et les résidus de médicaments dans différentes matrices de l'environnement en particulier en environnement aquatique.
- (ii) Le deuxième volet consiste à évaluer et faire le suivi des niveaux de concentration en micropolluants organiques dans les milieux naturels et dans divers effluents. Cela implique d'analyser à la fois, le sol, l'eau en phase dissoute et particulaire, le sédiment et le biote. L'origine, le devenir et la dispersion des micro-contaminants organiques en milieu naturel sont aussi étudiés. Ce volet permet à la fois d'évaluer l'état actuel de contamination de chaque milieu étudié et aussi de conforter les informations essentielles pour les éventuelles études d'impacts de micropolluants sur la biodiversité et donc sur le fonctionnement de l'écosystème. Pour certains sites, les suivis réguliers permettent alors d'étudier la tendance d'amélioration ou de dégradation des milieux.
- (iii) Le troisième volet est axé sur les solutions appropriées pour faire face à des problèmes de contaminations liées à des micropolluants organiques. Il consiste à étudier la faisabilité d'élimination des micropolluants organiques à la fois pour éliminer ces contaminants des eaux usées avant de les rejeter dans les milieux naturels, et pour remédier les milieux naturels déjà altérés par ces contaminants. Différentes techniques sont abordées. A titre d'exemple, la bioremédiation avec l'emploi l'élimination par adsorption sur les argiles purifiées ou les briques modifiées. Les procédés de traitements biologiques par boues activées en culture libre et en culture fixée ont été également abordés, en pilote, pour étudier l'efficacité d'élimination des médicaments dans les eaux usées. des algues, des copépodes et des bactéries.

V-2. Implication dans des programmes et projets de recherche

Depuis 2011 : Mes activités de recherche s'effectuent à travers divers programmes et projets de recherche régionaux, nationaux et internationaux.

Coopérations nationales et internationales

- Programme soutenu par IRePSE (Institut de Recherches Pluridisciplinaires en Sciences de l'Environnement) de l'Université Lille 1

2012 Etude prospective de l'impact des polluants métalliques et plastiques sur l'immuno-compétence des vers marins *Hediste diversicolor*, financée par la fédération IRePSE (Institut de Recherches Pluridisciplinaires en Sciences de l'Environnement) de l'Université Lille 1.

Collaboration : Laboratoire GEPV CNRS-UMR 8198, Groupe EMA de l'Université Lille 1. Budget : 5 000 €, sur 1 an.

Implication : Responsable de la partie développement de méthodes et de l'analyse des phtalates dans les sédiments marins.

2012 Etude de la bioconcentration de HAP dans le phytoplancton marin: Etude expérimentale, financée par la fédération IRePSE, 2012.

Collaboration : Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences (LOG) UMR 8187 CNRS. Budget : 5 000 €, sur 1 an.

Implication : Responsable de l'analyse des HAP dans l'eau et dans les biotes (algues, copépodes).

2013 Première étude sur l'évaluation de la contamination en composés organiques persistants (HAP, Me-HAP et PCB) dans les sédiments et organismes des zones côtières du Sénégal, financée par la fédération IRePSE de l'Université Lille 1-Sciences et Technologies.

Collaboration : Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences (LOG) UMR 8187 CNRS, Equipe FEBEPI. Budget : 5 000 €, sur 1 an.

Implication : Co-porteuse du projet. Gestion globale du projet, analyse des HAP, Me-HAP et PCB dans les sédiments et les organismes provenant des zones côtières du Sénégal.

- Programme soutenu par l'Agence de l'Eau Artois Picardie

2012 Projet intitulé « Etude de la contamination en PCB de la rivière Somme », financé par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP), 2012.

Budget : 15134 €, sur 1 an.

Implication : Co-porteuse du projet. Co-gestion globale du projet, analyse des PCB dans les eaux et les sédiments de la rivière Somme en Picardie. Mission sur terrain pour les échantillonnages sur les sites d'étude.

- Programme soutenu par la Région Nord-Pas de Calais

2012-2015 Projet Emergent ANIMO (Evaluation de l'Impact des variations de température et des pollutions d'origine Anthropique sur l'Immunité d'Organismes côtiers du Nord de la France), financé par la Région Nord-Pas de Calais. Coordinatrice : Aurélie Tasiemski (MCU, Université de Lille 1, GEPV- UMR 8198CNRS, Groupe EMA).

Mon implication : Responsable analytique pour la détermination des phtalates dans les sédiments. Mission sur terrain pour les échantillonnages des sédiments marins sur les sites d'étude.

Budget total: 457 008 €.

2013-2015 Projet Biodiversité VERMER (Contamination et biodiVERsité en zone littorale : étude écoimmunologique de l'impact de la pollution sur un Maillon clé des réseaux trophiques, les annélides intERtidaux), financé par la Région Nord-Pas de Calais en partenariat avec la FRB (Fondation pour la Recherche sur la Biodiversité). Coordinatrice : Aurélie Tasiemski (MCU, Université de Lille 1, Laboratoire GEPV, CNRS UMR 8198, Groupe EMA).

Budget total: 102 035 €.

Mon implication : Responsable d'analyse des phtalates dans l'eau, les sédiments et les vers marins. Mission sur terrain pour les échantillonnages des sédiments marins sur les sites d'étude.

2013-2015 Projet Biodiversité BIOFOZI (BIOdiversité et FONctionnalité du Zooplancton : test du potentiel Indicateur de la qualité de l'Eau), financé par la Région Nord-Pas de Calais en partenariat avec la FRB (Fondation pour la Recherche sur la Biodiversité).

Coordinatrice : Pr Michèle Tackx (Université Paul Sabatier, (Toulouse III), Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab). UMR 5245 CNRS-UPS-INPT).

Budget total: 674 740 €.

Mon implication : Responsable de la partie analytique des contaminants organiques dans différentes matrices. Etude de la distribution des niveaux de la contamination des HAP, Me-HAP, PCB, phtalates, pesticides et des résidus de médicaments dans l'eau, les sédiments. Mission sur terrain pour les échantillonnages des eaux et des sédiments sur les sites d'étude.

- Programme soutenu par Partenariats Hubert Curien (PHC) CEDRE, Franco-Libanais

2015-2016 Pollution de l'eau, des sols et des sédiments par les pesticides et l'arsenic dans la région d'Akkar : Etude de risques sanitaires, financé PHCCEDRE. Programme en partenariat entre (i) LASIR-UMR 8516, Université de Lille 1, Sciences et Technologies, Villeneuve d'Ascq, France, (ii) Laboratoire des Sciences de l'Eau et l'Environnement (LSEE), Lebanese University, Public Health Faculty Tripoli, Université Libanaise, Faculté de Santé Publique, Tripoli, Liban et (iii) Département de Médecine familiale (DMF) Hôpital Hôtel Dieu de France, Beyrouth, Liban.

Budget: 20 560 €, sur 2 ans.

Mon implication : Suivi des travaux sur les analyses de pollutions de l'eau, des sols et des sédiments par les pesticides dans la région d'Akkar. Deux missions sur le terrain au Liban ; une mission en octobre-novembre 2015 et une deuxième mission en octobre 2016.

- Programme soutenu par la Région Provence-Alpes-Côte-d'Azur

2013-2015 Projet PARTICULE (Impact des particules atmosphériques d'origine anthropique dans l'environnement littoral marin en zone PACA), financé par la Région Provence-Alpes-Côte-d'Azur. Travail en coopération avec « Institut Méditerranéen d'Océanologie (MIO) UMR CNRS 7294 - IRD 235 - UM AMU 110 ».

Budget : 110 657 €, sur 3 ans.

Mon implication : Mission sur le terrain pour les échantillonnages des eaux marines en mer Méditerranée. Aide et expertise dans la mise au point de méthode d'analyse des phtalates dans les eaux marines.

2016-2018 Projet Européen PLASTOX (Direct and indirect ecotoxicological impacts of microplastics on marine organisms), JPI OCEAN. Travail en coopération avec « Institut Méditerranéen d'Océanologie (MOI) UMR CNRS 7294 - IRD 235 - UM AMU 110 ».

Budget: 200 000 €, sur 3 ans.

Mon implication : Mission sur le terrain pour les échantillonnages des eaux marines en mer Méditerranée avec l'équipe du MOI. Aide et expertise dans la mise au point de méthodes d'analyse des bisphénols et des phtalates dans les eaux et les sédiments marins.

V-3. Responsabilités scientifiques et administratives

- **Membre du Conseil Scientifique** de l'Unité Mixte de Recherche, Géosystèmes-UMR CNRS 8217 entre 2011- décembre 2014.
- **Membre du vivier** de l'Université Lille 1 dans le corps de Maître de Conférences en Section CNU 32 depuis 2012.
- **Activité de Referee** : Je suis rapporteuse régulière ou occasionnelle dans des revues internationales (Revue de Rang A) spécialisées :
 - *Ecotoxicology and Environmental Safety*
 - *Environment International*
 - *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*
 - *Marine and freshwater Toxins-A section of Toxin*
 - *Regulatory Toxicology and Pharmacology*
 - *Science of The Total Environment*
 - *Water*
- Membre de jury de thèse : 5.
- **Jury de recrutement** : Je participe à des jurys de recrutements des collègues et des jurys de sélection des étudiants entrant en formation.

- **Encadrement doctoral** : 10 thèses dont 4 thèses soutenues et 6 thèses en cours
- **Encadrement en Licence/Master** : 9 M2, 4 M1 et 4 L3
- **Co-responsable/gestion** projet, responsable analytique des programmes de recherche.

VI. PUBLICATIONS ET DIFFUSIONS SCIENTIFIQUES

VI-1. Articles publiés dans des revues internationales

Articles parus dans des revues internationales avec comité de lecture répertoriés dans les bases de données internationales (ACL); la page de garde de chacun de ces articles est présentée dans les Annexes.

***IF : Impact facteur de l'année de publication**

- A1.** Nieto-Gligorovski L., Net S., Gligorovski S., Zetzsch C., Jammoul A., D'Anna B., George C. Interactions of ozone with organic surface films in the presence of simulated sunlight: Impact on wettability of aerosols. *Phys Chem Chem Phys*, 10(20), 2964-2971, **2008**. (IF = 4.12)
- A2.** Net S., Nieto-Gligorovski L., Gligorovski S., Temime-Roussel B., Barbati S., Lazarou Y.G., Wortham H. Photosensitized heterogeneous ozone processing on the organic coatings in the atmosphere. *Atmos Environ.*, 43, 1683-1692, **2009**. (IF = 3.14)
- A3.** Nieto-Gligorovski L., Net S., Gligorovski S., Wortham H., Grothe H., Zetzsch C. Spectroscopic study of organic coatings on fine particles, exposed to ozone and simulated sunlight. *Atmos Environ.*, 44(40), 5451-5459, **2010**. (IF = 3.14)
- A4.** Net S., Alvarez E.G., Balzer N., Wortham H., Zetzsch C., Gligorovski, S. Photolysis and Heterogeneous Reaction of Coniferyl Aldehyde Adsorbed on Silica Particles with Ozone. *ChemPhysChem*, 11(18), 4019-4027, **2010**. (IF = 3.45)
- A5.** Grgic I., Nieto-Gligorovski L., Net S., Temime-Roussel B., Wortham H., Gligorovski S. Light induced multiphase chemistry of gas-phase ozone on aqueous pyruvic and oxalic acids. *Phys Chem Chem Phys.*, 12, 698-707, **2010**. (IF = 4.12)
- A6.** Net S., Gligorovski S., Wortham H. Light-induced heterogeneous ozone processing on organic coated particles: kinetics and condensed-phase products. *Atmos Environ.*, 44, 3286-3294, **2010**. (IF = 3.14)

- A7.** Net S., Gligorovski S., Pietri S., Wortham H. Photoenhanced degradation of veratraldehyde upon the heterogeneous ozone reactions. *Phys Chem Chem Phys.* 12, 7603-7611, **2010**. (IF = 4.12)
- A8.** Net S., Nieto-Gligorovski L., Gligorovski S., Wortham H. Heterogeneous ozonation kinetics of 4-phenoxyphenol in presence of photosensitizer. *Atmos Chem & Phys.* 10, 1545-1554, **2010**. (IF = 4.88)
- A9.** Net S., Alvarez E.G., Gligorovski S., Wortham H. Heterogeneous reactions of gas-phase ozone with methoxyphenols, adsorbed on silica particles, in presence and absence of light. *Atmos Environ.* 45, 3007-3014, **2011**. (IF = 3.14)
- A10.** Net S., Dumoulin D., El-Osmani R., Delcourt V., Bigan M., Ouddane B. Experimental design approach to the optimization of hydrocarbons extraction from the sediment: Method development and application. *Appl Geochem.*, 40, 126-134, **2014**. (IF = 2.02)
- A11.** El-Osmani R., Net S., Dumoulin D., Baroudi M., Bakkour H., Ouddane B. Solid phase extraction of organochlorine pesticides residues in groundwater samples (Akka plan, Northern Lebanon). *Int. J. Environ. Res.*, 8(4), 903-912, **2014**. (IF = 1.82)
- A12.** El-Osmani R., Net S., Dumoulin D., Bigan M., Ouddane B., Baroudi M. Experimental design approach to the optimization of pesticides extraction from water. *Analytical Methods* 6, 6514-6521, **2014**. (IF = 1.94)
- A13.** Net S., Dumoulin D., El-Osmani R., Rabodonirina S., Ouddane B. Case study of PAHs, Me-PAHs, PCBs, phthalates and pesticides contamination in the Somme River water, France. *Int. J. Environ. Res.* 8(4), 1159-1170, **2014**. (IF = 1.82)
- A14.** Net S., El-Osmani R., Prygiel E., Rabodonirina S., Dumoulin D., and Ouddane B. Overview of persistent organic pollution in sediments from Northern France: Study case. *J. Geochem. Explor.* 148, 181-188, **2015**. (IF = 2.43)
- A15.** Net S., Henry F., Rabodonirina S., Diop M., Merhaby D., Mahfouz C., Amara R., Ouddane B. Accumulation of PAHs, Me-PAHs, PCBs and total mercury in sediments and marine species in coastal areas of Dakar, Senegal: Contamination level and impact. *Int. J. Environ. Res.* 9(2), 419-432, **2015**. (IF = 1.82)
- A16.** Merhaby D., Net S., Ouddane B., and Halwani J. Characterization of organic pollution in sediment in Port of Tripoli-Lebanon: Study case. *Marine Pollution Bulletin.* 93, 284-293, **2015** (IF = 2.79)

- A17.** Net S., Delmont A., Sempéré R., Paluselli A., Ouddane B. Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sediment, sludge and soil): A review. *Sci. Total Environ.* 515-516, 162-180, **2015**. (IF = 4.1)
- A18.** Net S., Sempéré R., Delmont A., Paluselli A., Ouddane B. Occurrence, Fate, Behavior and Ecotoxicological State of Phthalates in Different Environmental Matrices (Critical Review). *Environmental Science & Technology.* 49, 4019-4035, **2015**. (IF = 5.48)
- A19.** Net S., Rabodonirina S., Ben Sghaier R., Dumoulin D., Chbib C., Tlili I., Ouddane B. Distribution of phthalates, pesticides and drug residues in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater system. *Sci. Total Environ.* 521-522, 152-159, **2015**. (IF=4.099)
- A20.** Rabodonirina S., Net S., Ouddane B., Merhaby D., Dumoulin D., Popescu T., Ravelonandro P. Distribution of Persistent Organic Pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater system. *Environmental Pollution.* 206, 38-48, **2015**. (IF = 4.14)
- A21.** Arias A.H., Panebianco V., Net S., Dumoulin D., Ouddane B., Souissi S., Capozzo L., Marcovecchio J. Franciscana dolphins as PCBs marine biomonitors in Argentina, Southwest Atlantic Ocean. *J. Marine Biological Association of the United Kingdom.* 96(4), 979-992, **2016**. (IF=1.13)
- A22.** Tlili I., Caria G., Ouddane B., Ghorbel-Abid I., Ternane R., Trabelsi-Ayadi M., Net S. Simultaneous detection of antibiotics and other drug residues in dissolved and particulate phases of water by a combine of off-line and on-line SPE-LC-MS/MS: Method development and application. *Science of The Total Environment*, 563-564, 424-433, **2016**. (IF = 4.099)
- A23.** Arias A.H., Souissi S., Capozzo L., Marcovecchio J., Net S., Dumoulin D., Ouddane B. Removal and biodegradation of Phenanthrene, Fluoranthene and Pyrene by the marine algae *Rhodomonas baltica* enriched from North Atlantic coasts. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **2016**. DOI: 10.1007/s00128-016-1967-4, (IF = 1.59)
- A24.** Ben Sghaier R., Net S., Ghorbel-Abid I, Bessadok S., Le Coz M., Ben Hassan-Chehimi D., Trabelsi-Ayadi M., Tackx M., Ouddane B. Simultaneous detection of 13 Endocrine Disrupting Chemicals in Water by a combined of SPE-BSTFA Derivatization and GC-

MS in transboundary rivers (France-Belgium). *Water, Air, & Soil Pollution*, 228: 2, 2017. DOI 10.1007/s11270-016-3195-2 (IF = 1.55)

- A25.** Chbib Chaza, Net Sopheak, Hamzeh Mariam, Dumoulin David, Ouddane Baghdad, Baroudi Moomen. Assessment of pesticides contamination in groundwater of Akkar (Northern- Lebanon) 2015. *Environmental Science and Pollution Research*, in press, 2017. (IF = 2.76)

VI-2. Communications orales à des congrès internationaux et nationaux

- O1.** Net S., Gligorovski S., Nieto-Gligorovski L., Temime-Roussel B., Wortham H. Réactivité hétérogène des composés organiques semi-volatils (COSV) avec l'ozone : Etude GC-MS et PTR-MS. *Conférence annuelle du « Groupe français de cinétique et de photochimie en phase gazeuse »*. Strasbourg, **France**, 9-10 Juin **2008**. (**Prix de la meilleure présentation**).
- O2.** Gligorovski S., Net S., Nieto-Gligorovski L., Temime-Roussel B., Barbati S., Wortham H. Photosensitized heterogeneous reactions on the organic coatings in the atmosphere. *Atmospheric Chemical Mechanisms, The ARC*, University of California Davis, **USA**, 10-12 December **2008**.
- O3.** Net S., Gligorovski S., Nieto-Gligorovski L., Temime-Roussel B., Wortham H. Réactivité hétérogène des composés organiques provenant de la combustion de la biomasse et de leurs produits de réaction: Etude UV-VIS, GC-MS et PTR-MS. *24ème Congrès Français sur les Aérosols (CFA)*, Paris, **France**, 14-15 Janvier **2009**.
- O4.** Marchand N., El Haddad I., Dron J., Abidi E., Liu Y., Net S., Temime-Roussel B., Quivet E., Gligorovski S., Monod A., Wortham H. Aérosols atmosphériques: impacts, sources et caractérisation chimique. *21ème journée de la chimie SCF PACA*, Marseille, France, 16 Avril **2009**.
- O5.** Gligorovski S., Net S., Nieto L., Temime-Roussel B., Grgic I., Wortham H. Light induced heterogeneous and multiphase processes in the atmosphere. *Forschungsstelle für Atmosphärische Chemie*, **Allemagne**. 25 Février **2010**.
- O6.** Asteian A., Rahmouni H., Culcasi M., Mercier A., Clément J.L., Quivet E., Net S., Wortham H., Gosset G., Laoudj-Chenivesse D., Pietri S. Potential contributive role for methoxyphenols in wood smoke-induced acute and chronic diseases: evaluation of cell

- proliferation and oxidative stress in 3T3 fibroblasts. *6^{èmes} Rencontres de Chimie Organique de Marseille*, Marseille, **France**, 6-7 Mai **2010**.
- O7.** Marchand N., El Haddad I., Liu Y., Net S., Vesin A., Manoukian A., Abidi E., Tlili S., Zhang S., Gligorovski S., Stekowski R., Monod A., Temime-Roussel B., Quivet E., Wortham H. SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) : Applications et intégration à la plateforme MASSALYA. *Atelier Expérimentation et Instrumentation (AEI)*, Brest, **France**, 23-24 Juin **2010**.
- O8.** Gligorovski S., Grgic I., Net S., Böge O., Iinuma Y., Kahnt A., Scheinhardt S., Herrmann H., Wortham H. Light-induced multiphase chemistry of gas phase ozone on aqueous pyruvic and oxalic acids: Aerosol chamber study. *AGU fall meeting 2010*. **San Francisco, USA**, 13-17 December **2010**.
- O9.** Gligorovski S., Net S., Gomez Alvarez E., Zetzsch C., Wortham H. Light induced heterogeneous ozone processing on organic coatings in the atmosphere. *American Chemical Society (ACS) Meeting, Marie Curie Symposium*. **Denver (CO, USA)**, 28 Août - 1 September **2011**.
- O10.** El-Osmani R., Ouddane B., Bigan M., Net S., Dumoulin D., Baroudi M. Optimisation de la méthode d'extraction des pesticides dans l'eau. *Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs*, Villeneuve d'Ascq, **France**, 7-8/06/**2012**.
- O11.** Arias AH., Souissi A., Glippa O., Net S., Dumoulin D., Ouddane B., Oliva AL., Marcovecchio J., Souissi S. Persistent pollutants contamination in Pseudodiaptomus sp.: Water diffusion/uptake vs. food uptake. Argentinean Institute of Oceanography (IADO-CONICET) Seminary. April **2013, Argentina**.
- O12.** El-Osmani R., Net S., Dumoulin D., Bigan M., Ouddane B., Baroudi M. Etude de la contamination des eaux souterraines par les pesticides. Journées des Doctorants, Université Lille 1, **France**, 31/05/**2013**.
- O13.** El-Osmani R., Net S., Dumoulin D., Bigan M., Ouddane B., Baroudi M. Experimental design approach to the optimization of pesticides extraction from water and application on natural samples. Journée de l'IROPSE, **France**, 23/05/**2013**.
- O14.** Rabodonirina S., Net S., Dumoulin D., Rasolomampianina R., Krier F., Ravelonandro P., Ouddane B. Bioremediation of soil polluted by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journée des Doctorants*, Lille, **France**. Juin **2013**.

- O15.** El-Osmani R., Baroudi M., Ouddane B., Net S., Dumoulin D. Groundwater Contamination by Pesticides in North LEBANON. *2nd Journées Franco-Libanaises*. Dunkerque, **France**, 22-25/10/2013.
- O16.** Net S., Henri F., Amara R. Première évaluation des concentrations des polluants organiques persistants (HAP, PCB) dans les sédiments et dans les organismes aquatiques dans les zones côtières Sénégalaises. *Journée IREPSE*, Villeneuve d'Ascq, **France**. 20/02/2014.
- O17.** Net S., Souissi S., Ouddane B. Les effets de la pollution organique et métallique sur certaines espèces de copépodes estuariens. *Journée IREPSE*, Villeneuve d'Ascq, **France**. 20/02/2014.
- O18.** Tlili I., Caria G., Net S., Ghorbel-Abid I., Ouddane B., Ternane R., Ayadi-Trabelsi M. Analysis of 26 pharmaceutical residues in wastewater and river waters using on-line SPE-HPLC-MS-MS. *17th Arab Chemistry Conference*, 16-18/03/2015, Yasmine Hammamet, **Tunisia**.
- O19.** Le Coz M., Chambord S., Net S., Dumoulin D., Prygiel J., Sossou C., Fernandez R., Maris T., Azémar F., Van Pelt D., Ouddane B., Souissi S., Meire P., Tackx M. Spatial distribution of zooplankton communities and water chemistry in the upstream Scheldt basin: coupling and linkage with Water Framework Directive. *Symposium for European Freshwater Sciences (SEFS)*, 5-10/07/2015, **Genève, Suisse**.
- O20.** Net S. Origine et devenir des contaminants organiques dans l'environnement. Séminaire invité, Institut Méditerranéen d'Océanologie (MIO), Aix-Marseille Université (AMU), **Marseille, France**. 22/09/2014. (Orale)
- O21.** Net S., Rabodonirina S., Ben Sghaier R., Tlili I., Dumoulin D., Ouddane B. Distribution des phtalates, pesticides, HAP, PCB et résidus médicamenteux dans la phase dissoute, particulaire et sédimentaire dans les eaux douces. Séminaire invité, **Toulouse France**, 19-21/01/2015. (Orale)
- O22.** Le Coz M., Dumoulin D., Chambord S., Ovaert J., Net S., Sossou C., Azémar F., Fernandez R., Ouddane B., Prygiel J., Meire P., Souissi S., Tackx M. Spatial distribution of zooplankton communities in the Scheldt Continuum and relation with the Water Frame Directive. *ECSSA*, Sept 2015, **London, Angleterre**.

- O23.** Howsman M., Cazier F., Net S., Henry F., Courcot L., Diouf A., Amara R. Teneurs en contaminants métalliques (Cd, Pb, Hg) et organiques (HAP, PCB) des produits de la mer du littoral sénégalais. Colloque « Qualité et Sécurité des Produits Aquatiques », 17-19/06/2015, **Boulogne-sur-Mer, France.**
- O24.** Net S., El-Osmani R., Chbib C., Dumoulin D., Bigan M., Ouddane B. and Baroudi M. Experimental design approach to the optimization of pesticides extraction from water by using SPE and application on ground water. Les troisièmes Journées Franco-Libanaises (JFL3) « La Recherche au Service de la Communauté », 29-30/10/2015, **Beyrouth, Liban.**
- O25.** Chbib C., Net S., Ziade M.F., Ouddane B., Hamzeh M., Baroudi M. Evaluation de la contamination des eaux souterraines par les pesticides Organochlorés dans la zone d'Akkar – Nord du Liban. 46^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides, 17-19 mai 2016, **Bordeaux, France.**
- O26.** Chbib C., Net S., Ziade M.F., Ouddane B., Baroudi M. Etude épidémiologique d'impact de la contamination des eaux souterraines contaminées par les pesticides organochlorés dans la région d'Akkar-Liban. Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, 9-10 juin 2016, **Villeneuve d'Ascq, France.**
- O26.** Ines Tlili, Ibtissem ghorbel-Abid, Giovanni Caria, Sopheak Net, Baghdad Ouddane, Riadh Ternane, MalikaAyadi-Trabelsi. Application of a full automatic method for identification and detection of organic micropollutants residues in environmental matrices using on-line SPE-LC-MS/MS, Tunisia. The Third Symposium on Analytical Chemistry for Sustainable Development - ACSD 2016 and the 35th meeting of Union of Arab Chemists - 11-12 May 2016, Marrakech, **Morocco.**
- O27.** Chbib C., Net S., Ziade M.F., Ouddane B., Baroudi M. Etude épidémiologique d'impact de la contamination des eaux souterraines contaminées par les pesticides organochlorés dans la région d'Akkar-Liban. Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, 9-10 juin 2016, **Villeneuve d'Ascq, France.**
- O28.** Le Coz M., Chambord S., Ovaert J., Buffan-Dubau E., Net S., Sossou C., Dumoulin D., Azémar F., Ouddane B., Prygiel J., Meire P., Souissi S. & Tackx M. Zooplankton grazing pressure on phytoplankton along the Scheldt continuum: importance in a restoration context. ECSA restoration simposium, 5-9 July 2016, **Antwerp, Belgique.**

VI-3. Posters présentés à des congrès internationaux ou nationaux

- P1.** Nieto-Gligorovski L., Net S., Gligorovski S., Wortham H., Zetzsch C. In situ spectroscopic investigations on organic coatings of aerosols after heterogeneous processing by ozone in the presence of light. *IGAC 10th Intern Conference - Bridging the scales in Atmospheric Chemistry: Local to global*. **Annecy, France, 7-12/09/2008.**
- P2.** Net S., Gligorovski S., Nieto-Gligorovski L., Temime-Roussel B., Barbati S., Lazarou Y., Wortham H. Photosensitized heterogeneous ozone processing on the organic coating in the atmosphere: GC-MS and PTR-MS study. *IGAC 10th Intern Conference-Bridging the scales in Atmospheric Chemistry: Local to global*. **Annecy, France, 7-12/09/2008.**
- P3.** Net S., Gligorovski S., Nieto-Gligorovski L., Temime-Roussel B., Wortham H. Réactivités photo-induites de l'ozonolyse des composés organiques adsorbés dans l'atmosphère. *16^{ème} Congrès Annuel de l'Ecole Doctorale*, **Marseille, France, 31/03-01/04/2009.**
- P4.** Grgic I., Nieto-Gligorovski L. I., Net S., Temime-Roussel B., Wortham H., Gligorovski S. Light induced multiphase chemistry of gas-phase ozone on aqueous pyruvic and oxalic acids. *INTROP Final Conference-Tropospheric Chemistry*, **Portoroz, Slovenia, 14-17/04/2009.**
- P5.** Nieto-Gligorovski L., Net S., Gligorovski S., Wortham H., Zetzsch C. Spectroscopic study of organic coatings on fine particles, exposed to ozone and simulated sunlight. *INTROP Final Conference - Tropospheric Chemistry*, **Portoroz, Slovenia, 14-17/04/2009.**
- P6.** Net S., Gligorovski S., Nieto-Gligorovski L., Temime-Roussel B., Wortham H. Réactivité hétérogène de l'ozonolyse des composés organiques atmosphériques en présence d'un photosensibilisateur. *21^{ème} journée de la chimie SFC PACA*. **Marseille, France, 16/04/2009.**
- P7.** Net S., Gligorovski S., Nieto-Gligorovski L., Temime-Roussel B., Wortham H. Etude des produits et des cinétiques des réactivités entre l'ozone gazeux et des composés organiques atmosphériques particuliers. *1^{ère} journée du pôle environnement*, **Marseille, France, 01/07/2009.**
- P8.** Rahmouni H., Asteian A., Culcasi M., Quivet E., Net S., Wortham H., Laoudj-Chenivresse D., Pietri S. Evaluation of cytotoxicity, cell proliferation and lipid

- peroxidation in 3T3 fibroblasts exposed to selected methoxyphenols produced during wood smoke exposure. *Journées Franco-Italiennes de Chimie GIFC 2010*, **Gènes, Italie**, 26-27/04/2010.
- P9.** Gligorovski S., Net S., Gomez Alvarez E., Balzer N., Zetzsch C., Wortham H. Heterogeneous reactions of ozone with methoxyphenols, in presence and absence of light. *3rd Biennial Conference on Atmospheric Chemical Mechanisms*. **UC Davis, USA**, 8-10/12/2010.
- P10.** Net S., Dumoulin D., El-Osmani R., Delcourt V., Bigan M., Ouddane B. Experimental Design Approach to the Optimization of PAH, Methyl-PAH and Alkanes Extraction from the Sediment. *37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry*, **Antwerp, Belgium**, 22-25/05/2012.
- P11.** El-Osmani R., Net S., Dumoulin D., Bigan M., Ouddane B., Baroudi M. Experimental design approach to the optimization of pesticides extraction from water - Ecole Doctorale de sciences et technologies, **Lille, France**, 19/06/2012.
- P12.** El-Osmani R., Net S., Dumoulin D., Bigan M., Ouddane B., Baroudi M. Etude de la contamination des eaux souterraines par les pesticides. Formation des doctoriales - Marcq en Baroeul - **Lille, France**, 2-7/06/2013.
- P13.** El-Osmani R., Net S., Dumoulin D., Ouddane B., Baroudi M. Organochlorine pesticides in AKKAR plain ground waters in North Lebanon. *14TH EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment*. **Barcelona, Spain**, 24-28/06/2013.
- P14.** Tlili I., Ghorbel I., Net S. Optimization and validation of an extraction method and detection of amphetamines in biological samples by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). *1st International Symposium on Methods and Analysis Techniques (SIMTA-2013)*, **Monastir, Tunisie**, 16-17/12/2013.
- P15.** Pennel T., Tasiemski A., Boidin-Wichlacz C., Net S., Lesven L., Billon G., Vekemans X., Cuvillier-Hot V. Impact de la pollution côtière sur le phénotype immunitaire d'une espèce modèle de vers marins, *Hediste diversicolor*. *IMMUNINV2014*, 12-14/05/2014, **Dijon, France**.
- P16.** Tlili I., Caria G., Net S., Ghorbel I., Ouddane B., Ternane R., Trabelsi-Ayadi M. Analyse qualitative et quantitative des produits pharmaceutiques dans l'eau par SPE on-

- line-LC/MS/MS : Développement analytique et application. *International Conference in Integrated Management of Environment*, 25-28/09/2014, Hammamet, Tunisie.
- P17.** Arias A.H., Souissi A., Glippa O., Net S., Dumoulin D., Ouddane B., Oliva A.L., Marcovecchio J., Souissi S. Bioconcentration of selected PAHs in marine phytoplankton: an experimental study. Poster/Panel presentation. IV Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie, December 2014, Mar del Plata, Argentina.
- P18.** Arias A.H., Souissi A., Roussin M., Net S., Dumoulin D., Ouddane B., Quintas P., Marcovecchio J., Souissi S. Biomagnification vs. diffusive uptake of PAHs in marine zooplankton: an experimental study. Poster/Panel presentation. IV Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie, December 2014, Mar del Plata, Argentina.
- P19.** Arias A.H., Souissi A., Glippa O., Net S., Dumoulin D., Ouddane B., Oliva A.L., Marcovecchio J., and Souissi S. Bioconcentration of selected PAHs in marine phytoplankton: an experimental study. Full paper presentation. IV Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie, December 2014, Mar del Plata, Argentina.
- P20.** Cuvillier-Hot V., Pennel T., Boidin-Wichlacz C., Net S., Lesven L., Billon G., Vekemans X., Tasiemski A. Immune phenotype changes associated with coastal pollution in a bio-indicator model species: *Hediste diversicolor*. Annual Meeting British Ecological Society and Société Française d'Ecologie (BEsfe). 9-12/12/2014, Lille, France.
- P21.** Le Person A., Net S., Siampiringue M., Tlili I., Sarakha M., Caria G., Cornard J-P, Ouddane B. Détection et devenir de molécules xénobiotiques (produits pharmaceutiques et pesticides). 1^{ère} journée de CLIMIBIO, 08/01/2015, Villeneuve d'Ascq, France.
- P22.** Ben Sghaier R., Net S., Ghorbel-Abid I., Ouddane B., Ben Hassin-Chehimi D., Trabelsi-Ayadi M. Detection of drug residues in the environment using GC-MS technique: Method development, distribution in the dissolved, particulate and sedimentary phases from transboundary rivers France-Belgium. 17th Arab Chemistry Conference, 16-18/03/2015, Yasmine Hammamet, Tunisie.
- P23.** Merhaby D., Net S., Halwani J., Ouddane B. Caractérisation de la contamination organique dans les sédiments au Port de Tripoli, Liban. Doctoriales 12-17/03/2015, Lille, France.

- P24.** Merhaby D., Net S., Rabodonirina S., Ouddane B., Halwani J. Assessment of POPs (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in surficial sediments along Lebanese coastal zone. 15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2015), 20-24/09/2015, **Leipzig, Germany.**
- P25.** Rabodonirina S., Krier F., Rasolomampianina R., Net S., Ouddane B., Drider D., Ravelonandro P. Effectiveness study of three selected bacterial strains: Pseudomonas stutzeri, Bacillus pumilus and Bacillus simplex for degrading fluorene and phenanthrene in PAHs-contaminated soil. 15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2015), 20-24/09/2015, **Leipzig, Germany.**
- P26.** Chbib C., Net S., Ziade M.F., Ouddane B., Hamzeh M., Baroudi M. Evaluation de la contamination des eaux souterraines par les pesticides dus aux activités agricoles dans la zone d'Akkar-Nord du Liban. Les troisièmes Journées Franco-Libanaises (JFL3) « La Recherche au Service de la Communauté », 29-30/10/2015, **Beyrouth, Liban.**
- P27.** Chbib C., Net S., Ziade M.F., Ouddane B., Hamzeh M., Baroudi M. Evaluation de la contamination des eaux souterraines par les pesticides dus aux activités agricoles dans la zone d'Akkar-Nord du Liban. Journée scientifique de la DCP, 01/02/2016, **Paris, France.**
- P28.** Halwani B., Net S., Ouddane B., Halwani J. Essai de traitabilité des résidus médicamenteux par voies biologique. Journée Commune Physique Chimie, 30/03/2016, **Villeneuve d'Ascq, France.**
- P29.** Chbib C., Net S., Ziade M.F., Ouddane B., Hamzeh M., Baroudi M. Contamination des eaux souterraines par les pesticides dans la région d'Akkar-Liban, et leur impact sur la santé humaine. Journée Commune Physique Chimie, 30/03/2016, **Villeneuve d'Ascq, France.**

VI-4. Autres productions liées aux activités de recherches

Dumoulin D., Net S., Ouddane B., 2013. Etude de la contamination en PCB de la Somme rivière. Campagne 2012. Rapport publié par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, (<http://www.eauartois-picardie.fr/Etude-de-la-contamination-en-PCB.html>).

VI-5. Synthèse des publications et communications

Année	Publications	Communications		Rapports
	Internationales	Orales	Par affiches	
2008	1	2	2	-
2009	1	2	5	-
2010	6	4	2	-
2011	1	1	-	-
2012	-	1	2	-
2013	1	5	3	1
2014	3	3	6	-
2015	7	6	6	-
2016	5 + (11)	5	3	-
Total	25 + (11)	29	29	1

* Entre parenthèses, publications soumises ou en cours de soumission

RESUME DE CV

Nom Prénom: NET-DAVID Sopheak
Age : 32 ans, née le 31 décembre 1983
Double nationalité : Française et Cambodgienne
Fonction actuelle : Maître de Conférences, 32^{ème} Section CNU
Adresse professionnelle : Université de Lille 1, Laboratoire LASIR-UMR 8516, Equipe Physico-Chimie de l'Environnement.
 Bât. C8 bureau 201, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex
Tél : 03. 28. 77. 85. 24 / **Fax :** 03. 20. 43. 48. 22
Email : sopheak.net@univ-lille1.fr

BILAN DES ACTIVITES DE RECHERCHE

2010-présent : Enseignante-chercheur (Université de Lille 1)
 Etude sur l'origine et le devenir des micropolluants organiques (pesticides, HAP, PCB, phtalates, bisphénols, résidus de médicaments) dans les milieux aquatiques.

2007-2010 : Thèse de doctorat (Aix-Marseille Université) (Financement ANR)
 Réactivité hétérogène et devenir des composés organiques issus de la combustion de la biomasse. Etudes cinétiques et mécanistiques de la réactivité atmosphérique.

2006 et 2007 : Stages de Master 1 et de Master 2 Recherche (Université de Brest)
 Optimisation de la technique d'analyse des fréons (CFC, CCl₄, CH₃CCl₃) dissous dans l'eau de mer. Détermination des concentrations des halocarbones pour dater et calculer la vitesse de déplacement des masses d'eaux profondes en Atlantique Nord.

BILAN DES ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Plein temps Environ 220h CM, TD et TP à l'Université de Lille 1, Sciences et Technologies, UFR de Chimie (2010-2011 en tant que ATER et depuis 2011 en tant que MCF).
Intitulés : Analyses et mesures, chimie de l'eau, chimie et physico-chimie de l'eau, applications industrielles, traitement et valorisation des boues.
Niveaux : Licence de Chimie, Master 1 Chimie et Master 2 « Traitement des Eaux ».

Vacation 34h CM, TD et TP à l'Université de Provence, UFR Sciences, Département Chimie et Environnement (2009-2010). Intitulé : Analyse environnementale (L2).

Particulier Enseignements particuliers (2003-2005) : TD Chimie au niveau du baccalauréat et de la classe préparatoire, Phnom Penh, Cambodge.

RESPONSABILITES SCIENTIFIQUES ET ADMINISTRATIVES

- Membre du Conseil Scientifique de l'UMR 8217 Géosystèmes 2011-31 décembre 2014.
- Membre du vivier de Section 32^{ème} CNU.
- Co-responsable/gestion projet, responsable analytique de plusieurs programmes de recherche.
- Encadrement en Licence/Master : 8 M2, 4 M1 et 4 L3.
- Encadrement doctoral : 10 thèses dont 4 thèses soutenues et 6 thèses en cours.
- Membre de jury de thèse : 5.
- **Activité de Referee:** Rapporteur régulier dans des revues spécialisées : *Environment International* ; *Science of the Total Environment* ; *Marine and freshwater Toxins-A section of Toxin* ; *Inter. J. Environ. Anal. Chem* ; *Regulatory Toxicology and Pharmacology*.

BILAN DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Publications dans des **revues internationales**: 25 publiées dont 13 en premier auteur (IF=1,13-5,48), 5 soumise et 6 en cours de rédaction.

Séminaires, conférences nationales et internationales: 2 séminaires invités, 27 communications orales (1 prix de meilleure présentation) et 29 communications par affiches.

Annexes

Page de garde des publications de rang A

Classées par ordre chronologique

De A1 à A25

Interactions of ozone with organic surface films in the presence of simulated sunlight: impact on wettability of aerosols

L. Nieto-Gligorovski,^{†bcd} S. Net,^b S. Gligorovski,^{†ab} C. Zetzsch,^c A. Jammoul,^a B. D'Anna^a and C. George^{*a}

Received 20th November 2007, Accepted 13th February 2008

First published as an Advance Article on the web 20th March 2008

DOI: 10.1039/b717993f

Heterogeneous reactions between organic films, taken as proxies for atmospheric aerosols, with ozone in presence of simulated sunlight and the photosensitizer 4-carboxybenzophenone (4-CB) were observed to alter surface properties as monitored by contact angle during the reaction. Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR) was used in addition for product identification. Two types of model surfaces were systematically studied: 4-CB/4-phenoxyphenol and 4-CB/catechol. Solid organic films made of 4-CB/catechol were observed to become hydrophilic by simultaneous exposure to ozone and simulated sunlight, whereas organic films made of 4-CB/4-phenoxyphenol become hydrophobic under the same conditions. These changes in contact angle indicate that photo-induced aging processes involving ozone (such as oligomerisation) not necessarily favour increased hygroscopicity of organic aerosols in the atmosphere. The ratio between hydrophobic and hydrophilic functional groups should reflect the chemical property of organic films with respect to wettability phenomena. Contact angles and surface tensions of the exposed organic film made of 4-CB/4-phenoxyphenol were found to correspond to the hydrophobic/hydrophilic ratios obtained from the FTIR-ATR spectra.

Introduction

The recognition that organic material is abundant in atmospheric aerosols and that the nature of the organic constituents depends on the aging processes of the aerosol particles is an important recent development in atmospheric chemistry. Organic matter accounts for an important fraction of the total mass of tropospheric aerosols that is impacting on the direct and indirect effects.¹ However, pathways leading to the formation and evolution of particles are still poorly characterised. The organic fraction within aerosols may change with time due to condensation and evaporation processes, as well as oxidation and photochemical transformations predominantly taking place at the aerosol's surface.¹ Such chemical aging

processes may affect the hygroscopic properties of particles and hence their growth to cloud droplets, their optical properties and finally their lifetime. However, the current understanding of these processes is still incomplete.²

Among the organic compounds, aromatics are prevailing in the gas phase and in condensed phases, such as aerosols, cloud and fog water.³ Lignin pyrolysis is the main source of aromatic carbonyls and phenolic compounds in the troposphere. Recent calculations of the total amount of biomass *i.e.* lignin burned globally vary in the range between 5 and 7 Pg C per year.^{4,5} In addition, biomass burning occurs in all seasons, so there is continuous input of the resulting carbonyl and phenolic products into the atmosphere throughout the year.^{6,7} High concentrations of aromatic carbonyls and phenols have indeed been measured in aerosols and fogs in areas impacted by winter residential wood burning.^{6,7} In fact, measured aerosol concentrations (*e.g.*, in areas impacted by residential wood burning) suggest that the concentration of phenols and substituted phenols in fog water and aqueous aerosols may exceed 100 μM in such environments.³ In addition, large amounts of photosensitizers (such as aromatic carbonyl compounds) emerge as products of PAH photo-oxidation (see Vione *et al.*, and references therein).⁸

Recently, there has been a surge of interest in the reactive uptake of ozone by organic aerosols, films and organized monolayers, motivated largely by a need to understand changing hygroscopic properties of organic-containing particles during their atmospheric lifetimes.^{9–15} In general, it is found that the reaction probability is considerably enhanced over the corresponding gas phase rate constants, presumably through

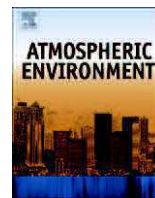
^a Université de Lyon, Lyon, F-69626, France, Université Lyon 1, Lyon, F-69626, France, CNRS, UMR5256, IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, F-69626 Villeurbanne, France

^b Universités d'Aix-Marseille I, II, III - CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Case courrier 29, 3 place Victor Hugo, F-13331 Marseille Cedex 03, France

^c Atmospheric Chemistry Research Laboratory, BayCEER, University of Bayreuth, Dr.-Hans-Frisch-Str. 1-3, D-95448 Bayreuth, Germany

^d CEQUINOR (UNLP-CONICET) and Laboratorio de Servicios a la Industria y al Sistema Científico (UNLP-CIC-CONICET), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 esq. 115, La Plata, (1900), Argentina

[†] Now at: Universités d'Aix-Marseille I, II, III - CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Case courrier 29, 3 place Victor Hugo, F-13331 Marseille Cedex 03, France.



Heterogeneous light-induced ozone processing on the organic coatings in the atmosphere

Sopheak Net^a, Laura Nieto-Gligorovski^a, Sašo Gligorovski^{a,*}, Brice Temime-Rousell^a, Stephane Barbati^a, Yannis G. Lazarou^b, Henri Wortham^a

^a Universités d'Aix-Marseille I, II, III – CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Case courrier 29, 3 place Victor Hugo, F-13331 Marseille Cedex 03, France

^b Institute of Physical Chemistry, National Centre of Scientific Research “Demokritos”, Aghia Paraskevi, Attiki GR-153 10, Greece

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 September 2008

Received in revised form

4 December 2008

Accepted 8 December 2008

Keywords:

Aerosol

Irradiation

Surface reaction

Gas chromatography–mass spectrometry

Proton transfer reaction-mass spectrometry

DFT calculations

ABSTRACT

Many of the more recent studies concerning heterogeneous reactions of atmospheric interest, carry, in some cases, much more details but still follow the basic philosophy of the first pioneering studies. Therefore, in this study the accent is put on the additional complexities that arise when the aerosols of interest have more complex compositions. Hence, it is attempted to identify the products following the simultaneous ozone processing and light irradiation on particles coated with 4-phenoxyphenol in the presence of 4-carboxybenzophenone as a photosensitizer. In order to reveal a more complete picture on the fate of these aromatic compounds under controlled experimental conditions, different analytical tools such as gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC–MS) and proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) have been applied.

Several surface bound products were identified via GC–MS and some of them (phenol, hydroquinone, catechol, 4-hydroxybenzoic acid, benzoic acid, fumaric acid, terephthalic acid, maleic acid, 1,2,4-trihydroxybenzene and 4,4'-oxydiphenol) confirmed with standards. The main volatile secondary products as identified by PTR-MS in this study were formic acid, phenol and *p*-benzoquinone.

A reaction mechanism was proposed and density functional theory calculations were performed in order to elucidate the initial steps of the ozonolysis reaction on 4-phenoxyphenol in the presence of 4-carboxybenzophenone.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

During the past years there has been a surge of interest towards heterogeneous ozone and OH processing on the atmospheric aerosol surfaces (Bertram et al., 2001; Mmereki and Donaldson, 2003; McIntire et al., 2005; Kahan et al., 2006; Kwamena et al., 2007; McNeil et al., 2007; Vlasenko et al., 2008) but only a few studies (Park et al., 2006; Gomez et al., 2006; Jammoul et al., 2008) focused on the light-induced heterogeneous reactions.

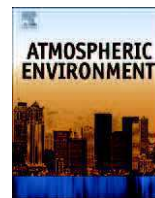
Light-induced (photosensitized) heterogeneous reactions taking place on the surface of the atmospheric aerosols are extremely important because they can significantly impact the surface properties of the aerosols (Nieto-Gligorovski et al., 2008) and change its hygroscopicity. Consequently, the resulting aerosols can serve as cloud condensation nuclei, and cause significant perturbations to

the transfer of infrared and UV–vis light in the atmosphere via their ability to either scatter or absorb the solar radiation (Rudich, 2003).

On the other hand, particle surface coatings are likely to play an important role in the toxicity and corresponding safety assessments of nanoparticles (Warheit, 2004). Atmospheric aerosols from biomass burning include a significant amounts of phenols, substituted phenols (4-phenoxyphenol (4-PP)) and photosensitizers, such as quinones and aromatic carbonyls (4-carboxybenzophenone (4-CB)), which may be also products of PAH photolysis (Simoneit et al., 1993; Jang and McDow, 1995; Jang and McDow, 1997; Anastasio et al., 1997; Vione et al., 2006). It was shown that, in solution, the excited triplet states of aromatic carbonyls such as 4-carboxybenzophenone can be efficiently quenched by phenols and substituted phenols (Canonica et al., 2000). It is therefore assumed that the same mechanism might occur on the surface or in the bulk of the atmospheric aerosols. Hence, the degradation processes of phenols and substituted phenols that hardly absorb light above 290 nm could be efficiently mediated by photosensitizers. The efficiency of such reactions depends on the number of reactive species produced by excitation

* Corresponding author. Tel.: +33 4 91 10 85 12; fax: +33 4 91 10 63 77.

E-mail address: saso.gligorovski@univ-provence.fr (S. Gligorovski).



Spectroscopic study of organic coatings on fine particles, exposed to ozone and simulated sunlight

L.I. Nieto-Gligorovski^{a,b,*}, S. Net^a, S. Gligorovski^a, H. Wortham^a, H. Grothe^c, C. Zetzsch^{b,d}

^a Universités d'Aix-Marseille I, II, III – CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Case courrier 29, 3 place Victor Hugo, F-13331 Marseille Cedex 03, France

^b Atmospheric Chemistry Research Center, BAYCEER, University of Bayreuth, Dr.-Hans-Frisch-Str 1-3, D-95448 Bayreuth, Germany

^c Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology, Veterinärplatz 1/GA, A-1210 Vienna, Austria

^d Fraunhofer-Institute for Toxicology and Experimental Medicine, Nikolai-Fuchs-Str. 1, D-30625 Hannover, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 June 2009

Received in revised form

2 October 2009

Accepted 29 October 2009

Keywords:

Photosensitization

Aerosol

DRIFT

UV–VIS

Ozone

Heterogeneous reactions

ABSTRACT

This work intends to quantify the variation in optical properties of aerosol by in-situ spectroscopic monitoring the ozonolysis of a mixture of typical biomass burning compounds. The reaction occurs on silica and glass particles in the presence of simulated sunlight.

Fused silica particles (Aerosil) were coated with a thin film of a 1:1 mixture of 4-phenoxyphenol with 4-carboxyphenone as a photosensitizer. UV–VIS spectra of dichloromethane extracts from the particles recorded before and after treatment, show development of a new band after prolonged ozone and light exposure.

Changes in optical properties are reported, and variations of spectroscopic features are discussed. We show that the ozone-induced heterogeneous photochemical reaction does produce species absorbing light in the solar spectral range. Further, we demonstrate that the heterogeneous photosensitized reactions at 200 ppb ozone (strongly ozone polluted regions) for a time period of 7 h aging process, can increase light absorption of atmospheric aerosols in the tropospheric actinic window (>290 nm) by 0.4 absorption units ng-C^{-1} O_3 ppm^{-1} in the region 290–358 nm and by 1.0 absorption units ng-C^{-1} O_3 ppm^{-1} in the region 360–448 nm.

Chemical changes of such surface films were identified by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy of coated glass spheres, and we suggest formation of humic-like substances comparable to those reported in continental aerosol.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Both aromatic carbonyl and phenolic compounds originating from biomass combustion and industrial processes are largely present in the atmosphere. Recently, HUmic-Like-Substances (HULIS) were recognized as an important source of organic compounds in aerosols (Anastasio et al., 1997). The observed concentrations were in the order of few hundred micromolar for humic aromatic carbonyls and in the order of micromolar both for phenols in atmospheric waters (fogwater and aqueous aerosols). The contribution of aromatic compounds from biomass combustion is highly dependant on season, providing about 30% of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from biomass combustion during winter (Freeman and

Cattell, 1990). Typical phenolic compound concentrations in the atmosphere have been reported to be 1000 ng m^{-3} in residential areas and about 450 ng m^{-3} in non-residential areas in winter (Hawthorne et al., 1992), contributing 45% to the average weight of organic component on the studied airborne particulate matter. 4-phenoxyphenol (4-PP) was chosen as a model compound for lignin degradation products in the atmosphere. Aromatic carbonyl compounds, such as 4-carboxybenzophenone (4-CB), which are known to be photosensitizers, can be enriched in wood smoke aerosols and also emerge from the photodegradation of PAHs.

Another source of multifunctional oxygenated compounds in the atmosphere is the oxidation of unsaturated hydrocarbon precursors. The products tend to be less volatile than their precursors and therefore, to remain in the atmospheric particulate phase (Warneck, 2003; Altieri et al., 2006, 2008; Carlton et al., 2007).

The analysis of the spectroscopic features of HULIS is not an easy task since they represent very complex mixtures of organic heterogeneous structures with a broad range of molecular sizes (Peuruvoori and Pihlaja, 1997; Zappoli et al., 1999; Duarte et al., 2003,

* Corresponding author at: Universités d'Aix-Marseille I, II, III – CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Case courrier 29, 3 place Victor Hugo, F-13331 Marseille Cedex 03, France. Tel.: +33 4 91 10 85 12; fax: +33 4 91 10 63 77.

E-mail address: laura.gligorovski@univ-provence.fr (L.I. Nieto-Gligorovski).

Photolysis and Heterogeneous Reaction of Coniferyl Aldehyde Adsorbed on Silica Particles with Ozone

Sopheak Net,^[a] Elena Gomez Alvarez,^[a] Natalja Balzer,^[b] Henri Wortham,^{*,[a]} Cornelius Zetzsch,^{*,[b]} and Sasho Gligorovski^[a]

The pseudo-first-order loss of coniferyl aldehyde, adsorbed on silicon dioxide particles, upon heterogeneous ozonolysis was monitored at various ozone mixing ratios in the absence and presence of simulated sunlight. For the first time we investigated the effect of light on the heterogeneous ozonolysis of coniferyl aldehyde adsorbed on silica particles. We found that UV–VIS light ($\lambda > 300$ nm) does not impact the degradation of coniferyl aldehyde by ozone but induces an additional, slow photolysis of the aldehyde with a photolytic rate constant of $\sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. In both cases, that is, in presence and/or absence of light, the heterogeneous ozonation kinetics are well described by an immediate gas–surface reaction formalism with light-in-

dependent rate constants of $k_{2\text{nd}} = (7.2 \pm 0.9) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $(7.6 \pm 1.7) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in the absence and presence of light, respectively. Five oxidation products: glycolic acid, oxalic acid, vanillin, vanillic acid and 3,4-dihydroxybenzoic acid were identified and confirmed by their corresponding standards. Vanillin and vanillic acid absorb light in the region $\lambda > 300$ nm and thus can further participate in the direct and indirect photolysis processes of atmospheric relevance. A reaction mechanism is proposed in order to elucidate the ozonolysis reaction and to explain the reaction products.

1. Introduction

Wood combustion constitutes an important source of particulate matter (inorganic ash material, condensable organic compounds, and carbon-containing particles), as well as a source of a complex mixture of gases, some of them known due to their carcinogenic and mutagenic properties.^[1–4] An increase in aerosol concentration may give rise to adverse side effects, such as visibility reduction,^[5] and wood smoke particles are predominantly in the inhalable size range,^[1,3,6–7] thus increasing the possibility of adverse health effects.^[8] In addition, the carbonaceous material may contribute significantly to the global warming due to its light absorbing properties.^[9]

Natural wood is a complex and highly variable material consisting of two major chemical components, carbohydrates (40–50%) and lignin (18–35%).^[10–13] The lignin pyrolysis products, methoxyphenol and methoxybenzaldehyde, are major components in the fine particulate matter of wood smoke and are also detected in urban atmospheric samples.^[10,14] One of the major pyrolysis products of lignin is coniferyl aldehyde. Its emission rate has been determined to be 125 mg kg^{-1} of burnt wood;^[10] yet, its reactivity in the atmosphere has not been determined. The organic coated aerosol particles can be transported long-distance^[15–18] and during this travel they can interact with trace gases such as ozone. Ozone is especially effective in the oxidation of molecules containing unsaturated carbon–carbon bonds.^[19–24]

Coniferyl aldehyde contains unsaturated carbon–carbon bonds in the aromatic ring and an unsaturated alkene carbon–carbon bond which are specific sites for reaction with ozone.

At the lowest altitudes, all of the high-energy UV radiation is attenuated, leaving only light of $\lambda > 290$ nm to effect any photochemistry. The absorption cross section of coniferyl aldehyde is shifted into the tropospheric actinic window ($\lambda > 290$ nm), so direct and indirect photolysis processes may be also a factor of its aging.

Herein, kinetic measurements of the heterogeneous reactions of gas-phase ozone with coniferyl aldehyde adsorbed on silica particles in presence and absence of light were performed and the consecutive reaction products were identified using the gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) technique.

[a] S. Net, Dr. E. G. Alvarez, Prof. Dr. H. Wortham, Prof. Dr. S. Gligorovski
 Université d'Aix-Marseille I, II, III-CNRS
 UMR 6264 : Laboratoire Chimie Provence
 Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique
 Case courrier 29, 3 place Victor Hugo
 13331 Marseille Cedex 3 (France)
 Fax: (+33) 413551060
 E-mail: henri.wortham@univ-provence.fr

[b] N. Balzer, Prof. Dr. C. Zetzsch
 Universität Bayreuth
 Forschungsstelle für Atmosphärische Chemie
 Dr.-Hans-Frisch-Str. 1–3
 95448 Bayreuth (Germany)
 Fax: (+49) 921555729
 E-mail: cornelius.zetzsch@uni-bayreuth.de

Light induced multiphase chemistry of gas-phase ozone on aqueous pyruvic and oxalic acids†

I. Grgić,^a L. I. Nieto-Gligorovski,^{*b} S. Net,^b B. Temime-Roussel,^b S. Gligorovski^{*b} and H. Wortham^b

Received 16th July 2009, Accepted 23rd October 2009

First published as an Advance Article on the web 20th November 2009

DOI: 10.1039/b914377g

In this study for the first time it has been shown that pyruvic acid can affect the atmospheric multiphase reactions of ozone with oxalic acid due to its properties as a photosensitizer. To this end, the photochemical batch multiphase reactions of a mixture of pyruvic acid/oxalic acid (PA/OA) and gas-phase ozone under simulated sunlight were studied as a function of time using high pressure liquid chromatography equipped with a UV detector (HPLC-UV) and electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) to investigate product formation. Following the simultaneous ozone and light irradiation the first peak for pyruvic and oxalic acids (retention time = 3.68 min) decreased to 67% of the initial intensity after a 12 h reaction while a broad and not well defined peak appeared at longer retention times. After prolonged exposure times this broad peak shifted to shorter retention times: from 14 min at 2 h reaction to 8 min at 12 h. The HPLC-UV analysis of the reaction mixture simultaneously exposed to ozone and irradiated by simulated sunlight for 6–12 h revealed the presence of high weight molecular mass products and formation at longer times of highly non-polar products. The results obtained from ESI-MS have clearly demonstrated that the distribution of high molecular weight products is consistent with an oligomer system. No evidence of oligomer formation was found after the sample (PA/OA) was exposed only to either ozone or irradiated with UV/Vis light using the same instrumental conditions.

1. Introduction

Airborne particulate matter (PM) is a complex mixture of many different chemical species originating from a variety of sources. The chemical composition, morphology, physical and thermodynamic properties of atmospheric particles vary in different geographical regions and have a seasonal variability.¹ Organic material represents a substantial fraction of PM, hence it is an important contributor to the earth's climate, dictating air quality and adverse human health effects of atmospheric particles. The generally poor understanding of the formation of secondary organic aerosols (SOA) is a major source of uncertainty in predictions of aerosol concentrations and properties.^{2,3} Nevertheless, there is growing evidence that aqueous-phase oxidation reactions of water-soluble organics (e.g., glyoxal, methylglyoxal, glycolaldehyde) in cloud, fog, haze and aqueous aerosols are a potentially important source of SOA.^{4–12} In-cloud SOA formation processes, which are not

well understood yet and thus not taken into account in predictions, could possibly explain a large discrepancy between the actual measurements and model predictions of organic PM observed in the free troposphere.¹³

It is suggested that alkene and aromatic compounds are oxidized in the interstitial spaces of clouds. The water-soluble products partition into cloud droplets where they oxidize further, forming low volatility products which remain at least in part in the aerosol phase after droplet evaporation, forming SOA.^{4,5,10,11} Batch photochemical experiments in the aqueous phase at pH values typical for clouds support SOA formation, for example from glyoxal formation of glyoxilic acid,¹⁴ from pyruvic acid formation of glyoxilic and oxalic acids as well as formation of larger oligomers.^{9,10,15} The hypothesis that SOA form through cloud processing of glyoxal and other water-soluble products of alkenes and aromatics of anthropogenic, biogenic and marine origin was also supported by Carlton *et al.* (2007).¹¹

Pyruvic acid (PA) is a common component of atmospheric aerosols¹⁶ and can be produced through the oxidation of methylglyoxal and methacrolein, both water-soluble products of isoprene, in the atmospheric aqueous phase.¹⁷ PA can be further oxidized yielding SOA through the formation of carboxylic acids (e.g. oxalic acid) and subsequent cloud droplet evaporation. Resolving the role of aqueous-phase photochemistry of PA is essential in understanding SOA formation through cloud processing of water-soluble products of isoprene, other alkenes and aromatics.

^a Laboratory for Analytical Chemistry, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, P.O. Box 660, SI-1001 Ljubljana, Slovenia

^b Laboratoire Chimie Provence (UMR 6264), Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Université de Provence-CNRS, Case courrier 29, 3 Place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 03, France. E-mail: laura.gligorovski@univ-provence.fr, saso.gligorovski@univ-provence.fr; Fax: +33 (0)4 91 10 63 77; Tel: +33(0)4 91 10 85 12

† Electronic supplementary information (ESI) available: ESI-MS spectra of aqueous pyruvic acid or oxalic acid before the reaction and after 2 hours of ozone and/or light processing. See DOI: 10.1039/b914377g



Light-induced heterogeneous ozone processing on organic coated particles: Kinetics and condensed-phase products

Sopheak Net, Sasho Gligorovski*, Henri Wortham

Université d'Aix-Marseille I, II, III-CNRS, UMR 6264, Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Case courrier 29, 3 place Victor Hugo, F – 13331 Marseille Cedex 3, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 February 2010

Received in revised form

26 May 2010

Accepted 27 May 2010

Keywords:

Heterogeneous chemistry

Photodegradation

Aromatic carbonyl compounds

Aerosol

Surface reaction

GC–MS

ABSTRACT

For the first time we investigated the effect of solar irradiation upon the heterogeneous ozonation of adsorbed 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde on solid surface. Light-induced heterogeneous reactions between gas-phase ozone and 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde adsorbed on silica particles were performed and the consecutive reaction products were identified. At an ozone mixing ratio of 250 ppb, the loss of 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde ranged from $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in the dark to $2.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ under light irradiation. Such large enhancement of 29 times clearly shows the importance of light ($\lambda > 300 \text{ nm}$) during the heterogeneous ozonolysis on organic coated particles.

The reaction products identified in this study (3,4,5-trimethoxybenzoic acid, syringic acid, methyl 3,4,5-trimethoxybenzoate) absorb light in the spectral window ($\lambda > 300 \text{ nm}$) which implies that light-induced heterogeneous ozone processing can have an influence on the aerosol surfaces by changing their physico-chemical properties.

The main identified product of the heterogeneous reactions between gas-phase ozone and 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde under dark conditions and in presence of light was 3,4,5-trimethoxybenzoic acid. For this reason we estimated the carbon yield of 3,4,5-trimethoxybenzoic acid. Carbon yields of 3,4,5-trimethoxybenzoic acid decreased with increasing ozone mixing ratio; from 40% at 250 ppb to 15% at $\geq 2.5 \text{ ppm}$ under dark conditions. At ozone mixing ratio (250 ppb–1 ppm), carbon yields of 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde are relatively higher in the experiment under dark condition than under simulated solar light.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Wood combustion has been identified as a non fossil fuel source (biofuel) that can contribute significantly to the deterioration of both outdoor and indoor air quality (Perzon, 2010; Hawthorne et al., 1992; Honicky et al., 1985; Bari et al., 2009; Standley and Simoneit, 1987). Biomass combustion is one of the major sources of fine organic materials ($< 2.5 \mu\text{m}$), which can contribute to more than 70% of the total organic fraction of aerosols and more than 50% of the mass $\text{PM}_{2.5}$ in urban areas (Schauer et al., 2001). Epidemiological studies clearly show a relationship between increased $\text{PM}_{2.5}$ concentrations in the atmosphere and enhanced mortality (Pope, 2000) but the reactivities of specific organic compounds are uncertain.

Natural wood is a complex and highly variable material consisting of two major chemical components, carbohydrates (40–50%)

and lignin (18–35%) (Parham and Gray, 1984; Pettersen, 1984). The lignin pyrolysis products, methoxyphenols and methoxybenzaldehydes, are major components in the wood smoke fine particulate matter (Rogge et al., 1998; Nolte et al., 2001). 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde is one of the major methoxybenzaldehyde from pyrolysis of lignin, its emission rate has been determined 62.42 mg kg^{-1} of oak wood burn (Rogge et al., 1998). The concentration of the aromatic carbonyl compounds in the atmosphere is strongly influenced by the emission/degradation budget, where degradation is closely linked to multiphase and heterogeneous reactivity (Vione et al., 2006). Moreover, the absorption cross section of 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde is shifted into the tropospherically relevant wavelengths ($\lambda > 290 \text{ nm}$) (Anastasio et al., 1997) so the direct and indirect photolysis process can be a significant factor of its aging.

Recently, there has been a surge of interest towards heterogeneous ozone and OH processing on atmospheric aerosol surfaces (Kwamena et al., 2007; Mmereki and Donaldson, 2003; McNeill et al., 2007; McIntire et al., 2005; Kahan et al., 2006; Vlasenko et al., 2008; Bertram et al., 2001; Mmereki et al., 2004; Perraudin

* Corresponding author. Tel.: +33 491108512.

E-mail address: saso.gligorovski@univ-provence.fr (S. Gligorovski).

Photoenhanced degradation of veratraldehyde upon the heterogeneous ozone reactions

Sopheak Net,^{*a} Sasho Gligorovski,^{*a} Sylvia Pietri^b and Henri Wortham^a

Received 2nd November 2009, Accepted 26th March 2010

First published as an Advance Article on the web 26th May 2010

DOI: 10.1039/b922957d

Light-induced heterogeneous reactions between gas-phase ozone and veratraldehyde adsorbed on silica particles were performed. At an ozone mixing ratio of 250 ppb, the loss of veratraldehyde largely increased from $1.81 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in the dark to $2.54 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ upon exposure to simulated sunlight ($\lambda > 300 \text{ nm}$). The observed rates of degradation exhibited linear dependence with the ozone in the dark ozonolysis experiments which change in the non-linear Langmuir-Hinshelwood dependence in the experiments with simultaneous ozone and light exposure of the coated particles. When the coated silica particles were exposed only to simulated sunlight in absence of ozone the loss of veratraldehyde was about three times higher *i.e.* $5.97 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in comparison to the ozonolysis experiment under dark conditions at 250 ppb ozone mixing ratio, $1.81 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

These results clearly show that the most important loss of veratraldehyde occurs under simultaneous ozone and light exposure of the coated silica particles. The main identified product in the heterogeneous reactions between gaseous ozone and adsorbed veratraldehyde under dark conditions and in presence of light was veratric acid.

Carbon yields of veratric acid were calculated and the obtained results indicated that at low ozone mixing ratio (250 ppb) the carbon yield obtained under dark conditions is 70% whereas the carbon yield obtained in the experiments with simultaneous ozone and light exposure of the coated particles is 40%. In both cases the carbon yield of veratric acid exponentially decayed leading to the plateau ($\sim 35\%$ of carbon yield) at an ozone mixing ratio of 6 ppm. Two reaction products *i.e.* 3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid and 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid were identified (confirmed with the standards) only in the experiments performed under simultaneous ozonolysis and light irradiation of the particles.

1. Introduction

Aromatic carbonyl compounds, phenolic and non-phenolic, are widely spread in the condensed phase,^{1,2} such as aerosol particles,³ cloudwater,⁴ and fog water.^{5,6} These kinds of compounds emerge mainly from the degradation of the lignin component of biomass.^{7–10} Lignin which represents an irregular polymer of variously bound hydroxyl- and methoxy-substituted phenylpropane units^{11–15} is enriched particularly in woody stems which are typically 18–35% lignin by mass. Other sources of aromatic carbonyl compounds include volcanic ash¹⁶ and the atmospheric oxidation of aromatic compounds.¹⁷

Rogge *et al.*, (1998)¹³ have reported that veratraldehyde represents one of the major benzaldehydes emerged from wood combustion. The emission rates of veratraldehyde were estimated as 22.62 mg kg^{-1} (pine wood) and 4.60 mg kg^{-1}

(oak wood).¹³ The concentration of the aromatic carbonyl compounds in the atmosphere is strongly influenced by the emission/degradation budget, where degradation is closely linked to multiphase and heterogeneous reactivity.¹⁷ In addition, direct and indirect photolysis processes can be a significant factor of aging for the aromatic carbonyls which have the absorption cross sections shifted in the tropospheric actinic window ($\lambda > 295 \text{ nm}$). The absorption cross section of veratraldehyde extends well up to 340 nm.¹⁸

During the last years there has been a lot of interest towards heterogeneous ozone and OH processing on the atmospheric aerosol surfaces^{19–28} but only a handful of studies have investigated light induced heterogeneous reactions.^{29–36}

In the present work, the kinetic measurements for the heterogeneous reactions of gas-phase ozone with veratraldehyde adsorbed on silica particles in presence and absence of light were performed and the consecutive reaction products were identified using the gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) technique.

2. Materials and methods

2.1 Chemicals and reagents

The organic compounds used in this study were supplied by Sigma-Aldrich (Table 1).

^a Université d'Aix-Marseille I, II, III-CNRS, UMR 6264, Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Case courrier 29, 3 place Victor Hugo, F-13331 Marseille Cedex 3, France.

E-mail: sopheak.net@etu.univ-provence.fr, saso.gligorovski@univ-provence.fr; Fax: +334 91 10 63 77; Tel: +33491106204, +33491108512

^b Université d'Aix-Marseille I, II, III-CNRS, UMR 6264, Laboratoire Chimie Provence, Structure et Réactivité des Espèces Paramagnétiques, Faculté des Sciences et Techniques, Av. Escadrille Normandie-Niemen, F-13397 Marseille cedex 20, France

Heterogeneous ozonation kinetics of 4-phenoxyphenol in the presence of photosensitizer

S. Net, L. Nieto-Gligorovski, S. Gligorovski, and H. Wortham

Universités d'Aix-Marseille I, II, III – CNRS UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique Case courrier 29, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 03, France

Received: 29 September 2009 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 15 October 2009

Revised: 17 December 2009 – Accepted: 17 December 2009 – Published: 15 February 2010

Abstract. In this work we have quantitatively measured the degradation of 4-phenoxyphenol adsorbed on silica particles following oxidative processing by gas-phase ozone. This was performed under dark conditions and in the presence of 4-carboxybenzophenone under simulated sunlight irradiation of the particles surface.

At the mixing ratio of 60 ppb which corresponds to strongly polluted ozone areas, the first order of decay of 4-phenoxyphenol is $k_1=9.95 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. At a very high ozone mixing ratio of 6 ppm the first order rate constants for 4-phenoxyphenol degradation were the following: $k_1=2.86 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ under dark conditions and $k_1=5.58 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ in the presence of photosensitizer (4-carboxybenzophenone) under light illumination of the particles surface. In both cases, the experimental data follow the modified Langmuir-Hinshelwood equation for surface reactions. The Langmuir-Hinshelwood and Langmuir-Rideal mechanisms for bimolecular surface reactions are also discussed along with the experimental results.

Most importantly, the quantities of the oligomers such as 2-(4-Phenoxyphenoxy)-4-phenoxyphenol and 4-[4-(4-Phenoxyphenoxy)phenoxy]phenol formed during the heterogeneous ozonolysis of adsorbed 4-phenoxyphenol were much higher under solar light irradiation of the surface in comparison to the dark conditions.

1 Introduction

The emissions of various types of biomass combustion, such as natural fires, prescribed burns and residential wood burning, contribute significant amounts of aerosol particles to the troposphere (Anastasio et al., 1997).

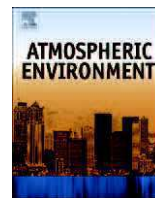
Atmospheric organic aerosols emerging from biomass burning processes comprise of a large fraction of phenols and substituted phenols such as 4-phenoxyphenol (4-PP) and aromatic carbonyl compounds (e.g., 4-carboxybenzophenone – 4-CB) (Simoneit et al., 1993; Jang and McDow, 1995, 1997; Anastasio et al., 1997; Vione et al., 2006). In particular, very high concentrations of aromatic carbonyl compounds and phenolic substances have been detected in aerosols and fogs in regions affected by winter residential wood burning.

In addition, phenolic substances and aromatic carbonyls can emerge as photolysis products of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) which are also formed during the biomass combustion processes (Kamens et al., 1989; Vione et al., 2006). The impact of biomass burning on global tropospheric ozone concentrations was investigated due to the particular role of ozone for atmospheric chemistry and climate (e.g., Lelieveld and Dentener, 2000; Marufu et al., 2000; Galanter et al., 2000; Granier et al., 2000). All studies estimate the contribution of biomass burning to the global tropospheric ozone concentration in the order of 10%. Nevertheless, on a regional scale close to the source region, biomass burning contributes, to a much larger extent, to the ozone concentration (Marufu et al., 2000).

From a health point of view, it is important to note that organic coated particles play an important role in the toxicity and safety assessment of nanoparticles which means there is an increased risk that people exposed to them are endangering their health (Warheit, 2004).



Correspondence to: S. Gligorovski
(saso.gligorovski@univ-provence.fr)



Heterogeneous reactions of ozone with methoxyphenols, in presence and absence of light

Sopheak Net¹, Elena Gómez Alvarez, Sasho Gligorovski*, Henri Wortham

Université d'Aix-Marseille I, II, III-CNRS, UMR 6264, Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Case courrier 29, 3 place Victor Hugo, F 13331 Marseille Cedex 3, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 August 2010

Received in revised form

8 March 2011

Accepted 9 March 2011

Keywords:

Heterogeneous reaction

Photodegradation

Methoxyphenols

Silica particles

Irradiation

GC-MS

ABSTRACT

In this work, we investigated the heterogeneous reactions between gaseous ozone and seven particulate methoxyphenols, biomass tracers. The ozonolysis of silica particles coated with vanillin, vanillic acid, syringaldehyde, syringic acid, acetovanillone, acetosyringone and coniferyl alcohol was studied successively and was carried out both in total darkness and under illumination with simulated solar light at 297 K. The condensed-phase products which emerged in such heterogeneous reactions were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS).

No reaction product was detected during the ozonolysis of vanillic acid, syringic acid, acetovanillone and acetosyringone under our experimental conditions.

The main transformation of pathway vanillin and syringaldehyde was the conversion of an aldehyde group to a carboxylic function. Thus, syringic acid and vanillic acid were respectively the main oxidation products of syringaldehyde and vanillin.

The oxidation of coniferyl alcohol was relatively fast and the total degradation was observed after 16 h of ozone exposure. Five oxidation products: glycolic acid, oxalic acid, vanillin, vanillic acid and 3,4-dihydroxybenzoic acid, were identified and confirmed by their corresponding standards. It is interesting to note that 3,4-dihydroxybenzoic acid was detected only in the experiment performed under combined ozone and light exposure of the particles coated with coniferyl alcohol. Vanillin and vanillic acid also absorb light in the tropospheric actinic window and therefore they can be photochemically active which in turn can induce further modifications of the aerosol particles. A mechanistic pathway was proposed in order to elucidate the ozonolysis reaction of coniferyl alcohol and to explain the identified reaction products.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Biomass combustion is one of the major sources of fine organic materials (<2.5 μm), which can contribute an estimated more than 70% of the total organic fraction of aerosols and more than 50% of the mass PM_{2.5} in urban areas (Schauer and Cass, 2000; Jeong et al., 2008). European research programme CARBOSOL reported that biomass combustion (residential wood combustion, agricultural fire and fire of garden) contribute from 50 to 70% of carbon pollution winter-time in Europe (Legrand and Puxbaum, 2007; Puxbaum et al., 2007; Gelencsér et al., 2007). Indeed, in the cities with more

prevalent residential wood combustion such as in Northern Sweden, British Columbia (Canada) and in Christchurch (New Zealand), wood combustion has been estimated to account for as much as 70% (Hedberg and Johansson, 2006), 74% (Jeong et al., 2008) and 90% (McGovan et al., 2002) of PM_{2.5} winter-time respectively. Small-scale wood combustion has been associated with increased cardiac and respiratory hospital admission (Schreuder et al., 2006; Sarnat et al., 2008; Boman et al., 2003). Toxicological studies showed that wood combustion particles have caused inflammation and cytotoxicity (Karlsson et al., 2006; Kocbach et al., 2008a,b; Jalava et al., 2010).

Natural wood is a complex and highly variable material consisting of three basic polymers: cellulose, lignin and hemicelluloses which are about 40–50%, 18–35% and 25–35% of the mass of dry wood respectively (Parham and Gray, 1984; Pettersen, 1984; Cheremisnoff, 1980). Methoxyphenols known as lignin pyrolysis products are major components in the wood smoke fine particles matter, and are also detected in the urban atmospheric samples

* Corresponding author. Tel.: +33 4 13 55 10 52; fax: +33 4 13 55 10 60.

E-mail address: saso.gligorovski@univ-provence.fr (S. Gligorovski).

¹ Current address: Université Lille 1-Sciences et Technologies, Laboratoire Géosystèmes – FRE 3298, Equipe Chimie Analytique et Marine, Bât. C8 bureau 201, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apgeochem

Experimental design approach to the optimisation of hydrocarbons extraction from the sediment: Method development and application

S. Net^{a,*}, D. Dumoulin^a, R. El-Osmani^a, V. Delcourt^a, M. Bigan^b, B. Ouddane^a^a Université Lille 1, Laboratoire Géosystèmes, UMR 8217 CNRS-Equipe de Chimie Analytique et Marine, Bâtiment C8, Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq, France^b Probiogem, Polytech'Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 June 2013

Accepted 21 November 2013

Available online 28 November 2013

Editorial handling by M. Kersten

ABSTRACT

Extraction and analysis of organic pollutants from matrices such as sediment constitute an essential step in environmental research. However, the extraction for quantitative analysis can turn out to be difficult because these compounds are present in trace levels and can be strongly bound to the sorbent matrix. Consequently, accuracy of environmental analyses mainly depends on the efficiency and the robustness of the extraction step. In this work, a sequential ASE extraction procedure was applied to the extraction of polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons (PAHs, Me-PAHs and *n*-alkanes) in sediment samples. The extraction protocol was developed for 26 PAHs, including the 16 PAHs of the United-States Environmental Protection Agency (EPA) priority list, for 17 alkylated PAHs homologues and for 29 *n*-alkanes (from *n*-C₁₂ to *n*-C₄₀). A set of 30 experiments was carried out for the determination of the optimal extraction conditions. The four parameters studied were pressure, temperature, extraction time and nature of the solvent. Extracts were analyzed by gas chromatography (GC-MS and GC-FID) after clean-up and concentration. The optimal extraction conditions selected for pressure, temperature, extraction time and nature of solvent were respectively 14 MPa, 160 °C, 24 min and hexane/acetone (1/1 *v/v*). The analytical procedure was validated by comparing predicted and experimental values of sediment samples and by analyzing standard reference material. The validated method was then applied to establish a depth profile contamination in the sediment of the Deûle River in Northern France.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrocarbons are widely disseminated in environment, with sources that can be both natural and anthropogenic. Combustion-derived (pyrogenic) hydrocarbons are formed as a result of incomplete combustion of organic matter, while petroleum-derived (petrogenic) hydrocarbons derived from organic material at relatively low temperatures over geologic time scales (Laflamme and Hites, 1978; Tronczynski et al., 1999). Natural sources of pyrogenic hydrocarbons include biomass fires, volcanic eruptions and diagenesis, while anthropogenic sources include vehicular and industrial emissions (Yunker et al., 2002; Wang et al., 2007). Natural petrogenic hydrocarbon sources include crude oil seeps and coal, while anthropogenic sources include oil spills, chronic discharges and coal burning (Achten and Hoffmann, 2009; Mostert et al., 2010). Several qualitative and quantitative indexes based on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs and Me-PAHs) and *n*-alkanes (aliphatic hydrocarbons) can be used to determinate the source apportionment (Colombo et al., 1989; Commendatore et al., 2000; Charriau, 2009). Hydrocarbons are highly lipophilic compounds, ubiquitous in coastal, estuarine and river water column,

as well as sediments in which they tend to accumulate (Cailleaud et al., 2007; Chiou et al., 1998; Manodori et al., 2006; Gaspare et al., 2009; Ko and Baker, 1995; Yunker et al., 2012). Recent studies have reported that marine organisms are prone to bioaccumulate these substances, particularly in lipid-rich tissues (Neff, 2002; Francioni et al., 2005; Dugan et al., 2005). Due to their toxic, carcinogenic and mutagenic effects (Straif et al., 2005; IARC, 2010; U.S. Department of Health and Human Services, 2011), sixteen PAHs have been recommended as priority pollutants by the United States Environmental Protection Agency (US EPA, 2002).

High level of hydrocarbons represents a serious threat to the ecosystem functioning and human health via food chain and water resources. The analysis of hydrocarbons in sediments generally includes extraction, cleanup, column fractionation and gas chromatographic separation. Extraction of hydrocarbons from sediments is conventionally carried out by Soxhlet extraction (Barnabas et al., 1995). Unfortunately, this technique is time-consuming and requires large volumes of organic solvents. Other extraction techniques have also been developed not only in order to reduce the volume of solvents and extraction times, but also to improve precision of the analytes recoveries. Such techniques include microwave-assisted extraction (MAE), supercritical fluid extraction (SFE) and accelerated solvent extraction (ASE) (Camel, 2001; Song et al., 2002; Charriau, 2009; Itoh et al., 2009; Itoh

* Corresponding author. Tel.: +33 (0)3 28 77 85 24; fax: +33 (0)3 20 43 48 22.

E-mail address: sopheak.net@univ-lille1.fr (S. Net).

Cite this: *Anal. Methods*, 2014, 6, 6514

An experimental design approach to the optimisation of pesticide extraction from water

R. El-Osmani,^{ac} S. Net,^{*a} D. Dumoulin,^a M. Bigan,^b B. Ouddane^a and M. Baroudi^c

In the last few decades, pesticides have been used increasingly throughout the world. Nowadays, contamination of aquatic systems by pesticides has become a global problem. Due to their stability, mobility and long-term effects on living organisms, pesticides are among the most dangerous pollutants that can be monitored in the environment, and the determination of accurate contamination levels also constitutes a crucial step in environmental research. However, in the case of quantitative analyses, extraction of targeted analytes can turn out to be difficult since these compounds are often present below the detection limits. Consequently, the accuracy of environmental analyses mainly depends on the efficiency and the robustness of the extraction–preconcentration step. In this work, a solid-phase extraction (SPE) procedure using hydrophilic modified styrene-based polymer (HLB) cartridges was optimized for the extraction of organonitrogen and organochlorine pesticides from water. An experimental design was carried out for modeling SPE optimal extraction conditions of thirty four pesticides. The five parameters studied were the flow rate, pH, elution speed, ionic strength of the sample and the nature of the eluting solvent. Extracts were analyzed using gas chromatography equipped with a mass spectrometer (GC-MS). The optimal extraction conditions selected for the flow rate, pH, elution speed, ionic strength and the nature of the eluting solvent were respectively 2–4 mL min⁻¹, pH = 6, 0.5 mL min⁻¹, 100 g L⁻¹ of NaCl and ethyl acetate–methanol (1/1 v/v). The analytical procedure was validated for fifteen pesticides, which include thirteen organonitrogens and two organochlorines.

Received 11th March 2014

Accepted 7th June 2014

DOI: 10.1039/c4ay00610k

www.rsc.org/methods

1. Introduction

Pesticides play a key role in world food production and have been widely used during the last few decades. They can easily reach aquatic ecosystems by direct application, spray drift, aerial spraying, erosion, runoff from factories and sewage. It is commonly said that more than 95% of pesticides used in agriculture are dispersed in the environment, in air, water and sediments.¹ They can now be detected in surface waters, ground waters and even in glaciers.^{2,3} However, problems related to continuous use of pesticides have increased worldwide since contamination became a serious threat to both the aquatic ecosystem and the human health.^{4–8} Various regulations have come into force concerning permissible levels of pesticide residues^{9,10} and they led either to the development of new analytical techniques or to the improvement of the existing ones.

Extraction of pesticides from water can be carried out by various techniques such as liquid–liquid extraction (LLE),¹¹ matrix solid-phase dispersion (MSPD),¹⁷ stir-bar sorptive extraction (SBSE),¹⁸ solid-phase extraction (SPE)¹² or solid phase micro-extraction (SPME).¹³ Among these techniques, SPE has received increasing attention because of its easy implementation, time saving steps, elimination of emulsions, and the fact that it considerably reduces the amount of solvent required.^{19,20} In addition, better enrichment factors are usually obtained by SPE.²¹ Nowadays, the solid-phase extraction has been proven to be a powerful method for sample preparation.^{10,22–25} Furthermore, SPE presents high potential for automation.^{9,26,27} Indeed, even if the application of LLE in water has been widely accepted in standard methods, the LLE procedure is time consuming and requires a large volume of solvent. Micro-LLE has been introduced in US Environmental Protection Agency (EPA) methods, but such a technique does not allow trace detection at low concentration level (0.1 µg L⁻¹) as required for monitoring pesticides in drinking water in European countries.^{14–16}

Selection of the sorbent is an important aspect in using the SPE technique.²⁸ Chemically bonded silica (e.g. C₁₈ silica) and styrene/divinylbenzene (PS-DVB) copolymers are the most frequently used sorbents for extraction from water samples.^{9,24,29–32} However, these sorbents often present low

^aUniversité Lille Nord de France, Equipe de Chimie Analytique et Marine Laboratoire Géosystèmes (UMR 8217 CNRS), 59655 Villeneuve d'Ascq, France. E-mail: sopheak.net@univ-lille1.fr; Fax: +33 (0)3 20 43 48 22; Tel: +33 (0)3 28 77 85 24

^bUniversité Lille Nord de France, Laboratoire Probiogem Polytech'Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^cUniversité Libanaise, Faculté de Santé Publique Section III, Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement (L.S.E.E), Tripoli, Lebanon

Solid Phase Extraction of Organochlorine Pesticides Residues in Groundwater (Akkar Plain, North Lebanon)

El-Osmani, R.¹, Net, S.^{1*}, Dumoulin, D.¹, Baroudi, M.², Bakkour, H.² and Ouddane, B.¹

¹Université Lille 1, Equipe Chimie Analytique et Marine, UMR CNRS 8217 Geosystèmes
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

²Lebanese University, Faculty of Public Health (FSP III), Water & Environment Science
Laboratory – Tripoli- Lebanon

Received 20 Dec. 2013;

Revised 11 Feb. 2014;

Accepted 14 Feb. 2014

ABSTRACT: Due to the uncensored use of pesticides in the agricultural regions of Lebanon, the contamination risks of drinking water by organic residues increase periodically in planting seasons. No previous work have been considered in North Lebanon plain concerning pesticide pollution though it is the second agricultural zone in Lebanon with an excessive activity. In this context, the aim of this study was to evaluate the contamination and to map the pollution level of groundwater by organochlorine pesticides in Northern Lebanon. Solid-phase extraction (SPE) cartridge embedded with Hydrophilic-lipophilic-balanced (HLB) copolymer were used for the isolation and trace enrichment of pesticide from water samples followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) to quantify pesticide concentrations. The levels of organochlorine pesticide recorded in groundwater of Akkar district exceeded the limits set by the Stockholm Convention on persistent organic pollutants with total amounts that can reach 14.2 µg/L. Contamination was also found to be more important inland with the frequent presence of banned pesticide such HCH isomers, 4,4'-DDT, aldrin and endrin. Appropriate remedial measures and systematic investigation of Organochlorine residues in water resources of the AKKAR district are necessary to check further aggravation of the situation.

Key words: SPE, HLB, GC-MS, organochlorine, Groundwater, Lebanon

INTRODUCTION

Pesticides are commonly used in agriculture not only to protect crops from being harmed but also to increase crop production. Their usage often constitutes an essential part of massive crop production. Organochlorine pesticides cover a large group of compounds that have the tendency for long range transport and trans-boundary dispersion and may lead to contamination of surface and ground waters. In Lebanon, the groundwater constitutes an important source of freshwater, although it is highly used for agriculture purpose (61% of groundwater in Lebanon is used for irrigation include 26.66% in North Lebanon) (Ministry of energy and water 2010) in water and soil. Contamination by these compounds has spread all over the world and continues to be detected although its usage is prohibited in European countries (Laws, 2000). In general, intensive agriculture combined with factors enhancing leaching and hydrogeological characteristics of the unsaturated zone may lead to increased levels of nutrients and pesticide in groundwater (Hancock *et al.*,

*Corresponding author E-mail: sopheak.net@univ-lille1.fr

2008). The effect of topography on the variation of pesticide concentration in groundwater due to focused recharge has also been examined (Dellin and Landon, 2002).

Organochlorine pesticides (OCPs) are chlorinated hydrocarbons that were extensively used from the 1940s through the 1970s for agricultural purposes and mosquito control. Representative compounds in this group include dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), aldrin, endrin and some isomers of hexachlorocyclohexane (HCH) such lindane. Due to their high persistence in the environment, low biodegradability and toxicological effects on human beings (Tanable *et al.*, 1994, Barceló and Hennion 1997, Wania and Mackay 1999, Huen *et al.*, 2012). Many Organochlorine pesticides were banned in developed countries (Fenster *et al.*, 2006). However, even though the use of pesticide has been drastically reduced with settings of more rigorous regulations and innovative application methods. OCPs continue to be detected in natural waters (Mattice *et al.*, 2010, Kaushik *et al.*,

Case study of PAHs, Me-PAHs, PCBs, Phthalates and Pesticides Contamination in the Somme River water, France

Net, S.*, Dumoulin, D., El-Osmani, R., Rabodonirina, S. and Ouddane, B.

Université Lille Nord de France, Equipe de Chimie Analytique et Marine, Laboratoire Géosystèmes
(UMR 8217 CNRS), 59655 Villeneuve d'Ascq, France

Received 4 March 2014;

Revised 16 June 2014;

Accepted 20 June 2014

ABSTRACT: Surface waters, especially natural rivers always act as receiving waters for various kinds of organic contaminants from municipal and industrial wastewaters, agricultural activities, organic chemicals in use, non-point source pollutions. Due to their toxicity, persistency and wide diffusion, polychlorinated biphenyls (PCBs), pesticides, phthalates, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their alkylated homologues (Me-PAHs) are among the organic contaminants the most often monitored in the environment. Determination of the contamination level is the crucial first step of environmental research. Field investigations have clearly demonstrated their importance on various studies on the contamination levels, the origin, and impact of contaminants in the aquatic ecosystems. The present paper is an effort on the field studies focusing on persistent organic pollutants: PCBs, PAHs and Me-PAHs, phthalates and pesticides in Somme River water located on Northern France. The sampling zone is characterized by fields of agriculture surrounding urbanized and industrialized areas and constitutes a place embedded with strong fishing activities. However, the river section of interest is also known for the high levels of PCB in sediments. The water were analyzed for 28 PCBs, 16 PAHs and 18 Me-PAHs, 6 phthalates and 28 pesticides with the aim to determine the dispersion trend and the water quality of the sampled water.

Key words: PAHs, Me-PAHs, Phthalates, PCBs, Pesticides, LLE, GC-MS, Somme River

INTRODUCTION

Actually, organic contaminants are major environmental concern due to their ubiquitous, their persistence, long-range transportability and potentially adverse effects on living organisms. River water acts as receiving water for various kinds of organic contaminants from municipal and industrial wastewaters (Malve *et al.*, 2003; Singh *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2004). For the ecosystem protection and to keep water resources clean, it is important to identify the nature of contaminants, their contamination levels as well as their sources. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their alkylated homologues (Me-PAHs), polychlorobiphenyls (PCBs), phthalates and pesticides are the principal classes of organic contaminants in aquatic ecosystem. In this context, twenty-three priority substances and other priority pollutants (PPs) were established by European Commission in the Water Framework Directive 2008/105/EC (European Commission, 2008).

(i) Aromatic hydrocarbons including PAHs and Me-PAHs are widely disseminated in the environment with sources that can be both natural and anthropogenic (Yunker, 2002; Wang, 2007; Mostert, 2010). They are highly lipophilic compounds, ubiquitous in coastal, estuarine and river water column, as well as sediments in which they tend to accumulate (Cailleaud, 2007; Chiou, 1998; Manodori, 2006, Gaspere, 2009; Ko, 1995; Yunker, 2012; Net *et al.*, 2014). High level of aromatic hydrocarbons represents a serious threat to the ecosystem functioning and human health via food chain and water resources. Recent studies have indeed reported that marine organisms are prone to bioaccumulate these substances, particularly in lipid-rich tissues (Neff, 2002; Francioni, 2005; Dugan, 2005). Due to their toxic, carcinogenic and mutagenic effects (Straif, 2005; IARC, 2010; U.S. Department of Health and Human Services, 2011), sixteen PAHs have been recommended as priority pollutants by the United States Environmental Protection Agency (US EPA,

*Corresponding author E-mail: sopheak.net@univ-lille1.fr



Overview of persistent organic pollution (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in freshwater sediments from Northern France



S. Net^{a,*}, R. El-Osmani^{a,b}, E. Prygiel^a, S. Rabodonirina^a, D. Dumoulin^a, B. Ouddane^a

^a Université Lille Nord de France, Laboratoire Géosystèmes UMR 8217 CNRS-Equipe de Chimie Analytique et Marine, Bâtiment C8, Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^b Université Libanaise, Faculté de Santé Publique Section III, Laboratoire des Sciences, de l'Eau et de l'Environnement (L.S.E.E.), Tripoli, Lebanon

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 August 2014

Accepted 23 September 2014

Available online 2 October 2014

Keywords:

PAHs

Me-PAHs

PCBs

GC–MS

Sediment quality guidelines

Source apportionment

ABSTRACT

PCBs, parent and alkyl-PAHs have been quantified in sediments collected from three canalized rivers (Deûle, Sensée and Scarpe) all located in a highly industrialized zone of the Nord Pas-de-Calais region, Northern France. Quantification using GC–MS allowed the determination of the dispersion trend, the origin as well as the relative potency of the studied sediments. Contamination depth profiles of PCBs, parents and alkyl PAHs have been studied for the three sediment cores. Total concentrations of PCBs (Σ_{28} PCBs) have revealed a higher contamination level for the Scarpe River (ranging from 126.8 to 194.4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw) by comparison with the Sensée River (from 15.1 to 34.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw) and the Deûle River (from *n.d.* to 15.6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw). Sedimentary depth profiles of total PAHs (Σ_{16} PAHs) and alkyl-PAHs (Σ_{18} Me-PAHs) suggest a significant recent contamination of these three studied sites according to the high concentrations recorded in the surface of sediment cores (up to 33.7 mg kg^{-1} dw for the Scarpe River). The possible sources of PCBs have been identified through a principal component analysis, while the pyrolytic origins of PAHs have been determined using the molecular indexes. The Scarpe River reveals to be the most polluted river according to the consensus-based sediment quality guidelines.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

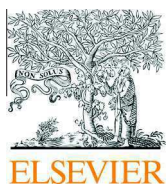
Organic compounds discharged into aquatic environment can bring negative impacts on aquatic ecosystem by direct and indirect toxic effects on organisms (Fleeger et al., 2003). Actually, organic contaminants are a major environmental cause for concern due to their persistence, long-range transportability and their potentially adverse effects on living organisms. Moreover, most of organic contaminants are fat-soluble and can lead to bioaccumulation, thus affecting not only aquatic ecosystems but also human health via drinking water resources and food chain. River water acts as receiving water for various kinds of organic contaminants from municipal and industrial wastewaters (Malve et al., 2003; Singh et al., 2004; Zhang et al., 2004). For the ecosystem protection and to keep water resources clean, it is important to identify the nature of contaminants, their contamination levels as well as their sources.

Organic contaminants are a group of chemicals that have been intentionally or inadvertently produced and introduced into the environment. Polychlorobiphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs and Me-PAHs) belong to the class of persistent organic pollutants (POPs). PCBs have been commonly used as dielectric fluids or transformers and capacitors, and also in paints, inks and pesticides until the hazard posed to both the environment and human health by their use became evident. They are extremely stable compounds under

environmental conditions (WHO, 1993). Due to their toxicity, chronic persistence and bioaccumulation, they have been banned or restricted, and some of them have been included in the list of priority pollutants in many countries. However, PCBs remain present in water and sediment (Dumoulin et al., 2013; Smith et al., 2009) and continue to affect aquatic organisms all along the food chain and consequently human health through the diet (Sun et al., 2002). Dissolved PCBs in water only represent a small fraction of total PCBs due to their hydrophobic character, which causes their rapid association to organic entities such as sediments, algae and protozoa (Booij and van den Berg, 1994; Brannon et al., 1993; Eganhouse and Gossett, 1991; Hargrave et al., 1992). PAHs and Me-PAHs can be originated from the incomplete combustion of wood, coal, industries and vehicle emissions (Wang et al., 2007; Yunker et al., 2002). They can also come from seepage of crude oil and coal or oil spills. Hydrocarbons are highly lipophilic compounds, ubiquitous in the water column of coastal, estuarine and river, as well as in sediments in which they tend to accumulate (Cailleaud et al., 2007; Chiou et al., 1998; Gaspere et al., 2009; Ko and Baker, 1995; Manodori et al., 2006; Net et al., 2014; Yunker et al., 2012). Recent studies showed that marine organisms are prone to bioaccumulation of these substances, especially in lipid-rich tissues (Dugan et al., 2005; Francioni et al., 2005; Neff, 2002). Because of their toxic, carcinogenic and mutagenic effects (IARC, 2010; Straif et al., 2005) sixteen PAHs have been listed as priority pollutants by the U.S. EPA.

The aim of the present study was to investigate the concentration levels and the sources of these organic contaminants in order to assess

* Corresponding author. Tel.: +33 3 28 77 85 24; fax: +33 3 20 43 48 22.
E-mail address: sopheak.net@univ-lille1.fr (S. Net).



Contents lists available at ScienceDirect

Marine Pollution Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpolbul

Baseline

Organic pollution in surficial sediments of Tripoli harbour, Lebanon

Dima Merhaby^{a,b}, Sopheak Net^a, Jalal Halwani^b, Baghdad Ouddane^{a,*}^a Université de Lille, Équipe Physico-Chimie de l'Environnement, LASIR UMR CNRS 8516, Bâtiment C8, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France^b Université Libanaise, Faculté de santé publique section III, Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement (L.S.E.E), Tripoli, Lebanon

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 22 January 2015

Keywords:

Sediments
Harbour
PAHs
Me-PAHs
PCBs
SQGs

ABSTRACT

Tripoli harbour is among the most important ports on the Mediterranean Sea eastern basin. The persistent organic pollutants (POPs) were monitored (28 PCBs, 16 PAHs and 18 Me-PAHs) in 15 stations of Tripoli harbour basins, which are influenced by anthropogenic activities. Total PAHs concentrations ranged from 243 to 2965 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw, total Me-PAH concentrations ranged from 54 to 1638 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw, while total PCB levels ranged from 18 to 302 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw. PCBs profiles were dominated by four and six-chlorinated congeners while the PAHs were dominated by four and five rings. For identifying pollution emission sources of PAHs, different ratios were used. The results show that the pollution origin was predominated by pyrogenic process related to the deposition of coal dust and the combustion of biomass and coal. Based on Sediments Quality Guidelines the biological adverse effects on aquatic ecosystems were expected rarely to occasionally for PAHs and PCBs contamination.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

The coastal areas play an important role in the economic and social development at the local, national and global scales. However, the excessive exploitation of these areas can cause a significant threat to marine environment. Coastal area usually act as receptors for several types of discharges and dumping wastes containing high levels of persistent organic pollutants (POPs) generated from anthropogenic activities (Zhou et al., 2000). Various families of POPs were found in environmental media. Among the principal classes, there are the aromatics compounds, including parent and alkyl-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs and Me-PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs). Due to their physicochemical properties, their ubiquitous, their persistence, their transportability, and fat-solubility (Jones and Voogt, 1999), these compounds tend to bioaccumulate in fatty tissue and have potential adverse effects on aquatic ecosystems and human health via food chains (Jones and Voogt, 1999; Fleeger et al., 2003; Manodori et al., 2006; Fernández et al., 2012). Moreover, these contaminants are known or suspected as mutagenic and carcinogenic (Jones and Voogt, 1999; Qiao et al., 2006; Chen et al., 2012) and their endocrine disrupting activities in humans and wildlife have been recently reported for PAHs and PCBs (Clemons et al., 1998; Jones and Voogt, 1999; Brun et al., 2004).

PAHs and Me-PAHs are widely spread chemical pollutants released into the environment. They can be originated either from natural processes including biomass burning, volcanic eruptions

and diagenesis (Wang et al., 2007), and from anthropogenic inputs such as fuels or oil spills and their incomplete combustion. Anthropogenic origins are generally the major sources of PAHs pollution in the environment (Chen et al., 2013; Acquavita et al., 2014; Mirza et al., 2014). PAHs can enter water surface as a mixture origin via atmospheric deposition, water run-off, municipal and industrial effluents, sewage outfalls, oil spillage and maritime transport (Maher and Aislabie, 1992; Manoli and Samara, 1999; Zhou and Maskaoui, 2003). In the case of sediment resuspension, some PAHs in water could adsorb on the sediment particles and flocculate, leading to an accumulation of PAHs in sediment (Feng et al., 2012). Due to their mutagenic and carcinogenic properties, 16 PAHs are listed as priority pollutants by the US Environmental Protection Agency (USEPA) (Keith and Telliard, 1979; Conney, 1982; Connel et al., 1997; Straif et al., 2005; Cardellicchio et al., 2007; IARC, 2010; Tobiszewski and Namiesnik, 2012). The emission sources of hydrocarbons can be determined using different diagnostic ratios (Tobiszewski and Namiesnik, 2012; Yunker et al., 2002).

Since 1930s, PCBs have been used as insulating fluids in electronic equipment and additives in paints and rubbers sealants. Industries contributed for a large amount of PCBs into environment (Harrison, 2001; Cardellicchio et al., 2007; Fernández et al., 2012). PCBs in environment can be originated from improper disposal, leakage, atmospheric deposition (e.g. incineration and volatilization) (Smedes and de Boer, 1997; Cardellicchio et al., 2007; Fernández et al., 2012). Anthropogenic pollutions particularly from shipping and industrial activities are responsible of PCBs in the

* Corresponding author.

E-mail address: baghdad.ouddane@univ-lille1.fr (B. Ouddane).



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Review

Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil): A review

Sopheak Net^{a,*}, Anne Delmont^b, Richard Sempéré^b, Andrea Paluselli^b, Baghdad Ouddane^a^a Université Lille 1, Laboratoire LASIR-UMR 8516 CNRS, Equipe Physico-chimie de l'Environnement, Cité Scientifique 59655 Villeneuve d'Ascq, France^b Aix-Marseille University, Mediterranean Institute of Oceanography (MIO), UM 110, 13288, Marseille, Cedex 9, Université de Toulon, 83957, CNRS/IRD, France

HIGHLIGHTS

- Reliable quantification of phthalates in environmental matrices
- Phthalates (PAEs) can be analyzed by either GC/MS or LC/MS.
- Phthalates in the environment can be extracted by LLE, SPE, SPME, Soxhlet, and ASE.
- Contamination during sample preparation is one of the main problems in PAE analysis.
- Some useful information to avoid overestimating PAE concentrations was reported.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 December 2014

Received in revised form 4 February 2015

Accepted 4 February 2015

Available online xxx

Editor: D. Barcelo

Keywords:

Phthalates

DEHP

Environmental matrices

Quantification

Extraction

Derivatization

GC-MS

LC-MS

Green chemistry

ABSTRACT

Because of their widespread application, phthalates or phthalic acid esters (PAEs) are ubiquitous in the environment. Their presence has attracted considerable attention due to their potential impacts on ecosystem functioning and on public health, so their quantification has become a necessity. Various extraction procedures as well as gas/liquid chromatography and mass spectrometry detection techniques are found as suitable for reliable detection of such compounds. However, PAEs are ubiquitous in the laboratory environment including ambient air, reagents, sampling equipment, and various analytical devices, that induces difficult analysis of real samples with a low PAE background. Therefore, accurate PAE analysis in environmental matrices is a challenging task. This paper reviews the extensive literature data on the techniques for PAE quantification in natural media. Sampling, sample extraction/pretreatment and detection for quantifying PAEs in different environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil) have been reviewed and compared. The concept of “green analytical chemistry” for PAE determination is also discussed. Moreover useful information about the material preparation and the procedures of quality control and quality assurance are presented to overcome the problem of sample contamination and these encountered due to matrix effects in order to avoid overestimating PAE concentrations in the environment.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1.	Introduction	163
2.	Quality control (QC) and quality assurance (QA)	164
2.1.	Materials and chemical preparation	164
2.2.	Method and field blanks	165
2.3.	Quantification	165
2.4.	Recovery studies	165
3.	Sampling, storage and transport of PAE samples	166
3.1.	Sampling	166

* Corresponding author.

E-mail address: sopheak.net@univ-lille1.fr (S. Net).

Occurrence, Fate, Behavior and Ecotoxicological State of Phthalates in Different Environmental Matrices

Sopheak Net,^{*,†} Richard Sempéré,^{‡,§} Anne Delmont,^{‡,§} Andrea Paluselli,^{‡,§} and Baghdad Ouddane[†]

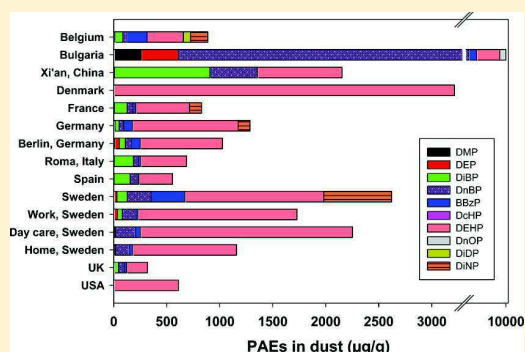
[†]Lille University, Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR)-UMR CNRS 8516, Equipe Physico-chimie de l'Environnement, Cité Scientifique 59655 Villeneuve d'Ascq, France

[‡]Aix-Marseille University, Mediterranean Institute of Oceanography (MIO), Marseille, CEDEX 9, 13288, France

[§]Université de Toulon, Toulon, CNRS/IRD, 83957, France

Supporting Information

ABSTRACT: Because of their large and widespread application, phthalates or phthalic acid esters (PAEs) are ubiquitous in all the environmental compartments. They have been widely detected throughout the worldwide environment. Indoor air where people spend 65–90% of their time is also highly contaminated by various PAEs released from plastics, consumer products as well as ambient suspended particulate matter. Because of their widespread application, PAEs are the most common chemicals that humans are in contact with daily. Based on various exposure mechanisms, including the ingestion of food, drinking water, dust/soil, air inhalation and dermal exposure the daily intake of PAEs may reach values as high as 70 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$. PAEs are involved in endocrine disrupting effects, namely, upon reproductive physiology in different species of fish and mammals. They also present a variety of additional toxic effects for many other species including terrestrial and aquatic fauna and flora. Therefore, their presence in the environment has attracted considerable attention due to their potential impacts on ecosystem functioning and on public health. This paper is a synthesis of the extensive literature data on behavior, transport, fate and ecotoxicological state of PAEs in environmental matrices: air, water, sediment, sludge, wastewater, soil, and biota. First, the origins and physicochemical properties of PAEs that control the behavior, transport and fate in the environment are reviewed. Second, the compilation of data on transport and fate, adverse environmental and human health effects, legislation, restrictions, and ecotoxicological state of the environment based on PAEs is presented.



INTRODUCTION

PAEs are widely used in the manufacture and processing of plastic products as plasticizers. Production of PAEs began in the 1920s and has intensified since 1950, when these compounds were used to impart flexibility to polyvinyl chloride (PVC) resins.¹ To date, plasticizers are used in a very broad range of industrial applications.^{2,3} Not chemically but only physically bound to the polymeric matrix, PAEs can easily be released into the environment directly and/or indirectly, during manufacture, use, and disposal.⁴ To date, PAEs are ubiquitous in the environment, including atmospheric aerosols,^{5,6} sludge from sewage and wastewater treatment,⁷ river and marine waters/sediments,^{5,8} drinking water,⁹ biota, and air.^{10,12}

Some PAEs are endocrine disrupting chemicals, and their environmental behavior has attracted considerable attention due to their potential impact on ecosystem functioning and on public health. Consequently, six of them have been placed on the priority pollutant list of the United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), the European Union (EU), and on the list of priority pollutants in Chinese waters,^{13,14} and the concentrations of PAEs have been regulated for water consumption. The use of PAEs is now subject to stricter

control and some have been prohibited or their reduction in numerous products has been recommended. A list of acronyms and abbreviations used in this review is provided in Table 1S in Supporting Information (SI).

I. Phthalates. 1.1. Origin. Although di-*n*-butyl phthalate (DnBP) and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) can be synthesized by red algae¹⁵ their natural origins are negligible compared with PAEs produced by human activities. Industrial use of PAEs that began in the 1930s is very broad on the worldwide scale.¹⁶ To date, worldwide annual production of plastics has reached a level of 150 million tons, and 6–8 million tons of PAEs are consumed each year. European consumption of PAEs accounts for approximately 1 million tons.^{17,18} The production of PAEs increased from 1.8 million tons in 1975¹⁹ to more than 8 million tons in 2011.¹⁸ PAEs are used in a very broad range of applications,^{2,3} and their content can be up to 10–60% by weight.^{20,21} PAEs are present in many materials or

Received: October 29, 2014

Revised: January 15, 2015

Accepted: March 2, 2015

Published: March 2, 2015



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Distribution of phthalates, pesticides and drug residues in the dissolved, particulate and sedimentary phases from transboundary rivers (France–Belgium)



Sopheak Net^{a,*}, Suzanah Rabodonirina^{a,b}, Rafika Ben Sghaier^{a,c}, David Dumoulin^a, Chaza Chbib^a, Ines Tlili^{a,c}, Baghdad Ouddane^a

^a Université de Lille 1, Sciences et Technologies, Laboratoire LASIR (UMR 8516 CNRS), Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^b University of Antananarivo, Faculty of Sciences, Department of Inorganic Chemistry and Physical Chemistry (DCMCP), BP 906-101 Antananarivo, Madagascar

^c Faculty of Sciences of Bizerte, Department of Chemistry, LACReSNE Laboratory, 7021, Zarzouna, Bizerte, Tunisia

HIGHLIGHTS

- Occurrence of drug residues, pesticides and phthalates in freshwater system
- Phthalates and drugs residues in particulate phase is minority
- Distribution in dissolved, particulate and sedimentary phases of aquatic environment

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 November 2014

Received in revised form 19 March 2015

Accepted 21 March 2015

Available online xxxx

Editor: Adrian Covaci

Keywords:

Phthalates

Pesticides

Drug residues

Water

Sediment

SSM

GC–MS

ABSTRACT

Various drug residues, pesticides and phthalates are ubiquitous in the environment. Their presence in the environment has attracted considerable attention due to their potential impacts on ecosystem functioning and on public health. In this work, 14 drug residues, 24 pesticides and 6 phthalates have been quantified in three matrices (in the dissolved phase, associated to suspended solid matter (SSM), and in sediment) collected from fifteen watercourses and rivers located in a highly industrialized zone at the cross-border area of Northern France and Belgium. The extractions have been carried out using accelerated solvent extraction (ASE) for solid matrices (SSM and sediment) and using solid phase extraction (SPE) for liquid matrix. The final extract was analyzed using GC–MS technique. Among the three classes of compounds, phthalates have been found at highest level compared to pesticides and drug residues. The Σ_6 PAE concentrations were ranging from 17.2 ± 2.58 to $179.1 \pm 26.9 \mu\text{g L}^{-1}$ in dissolved phase, from 2.9 ± 0.4 to $21.1 \pm 3.2 \mu\text{g L}^{-1}$ in SSM and from 1.1 ± 0.2 to $11.9 \pm 1.8 \mu\text{g g}^{-1}$ dw in sediment. The Σ_{14} drug residue concentrations were lower than $1.3 \mu\text{g L}^{-1}$ in the dissolved phases, lower than 30 ng L^{-1} associated to SSM and from nondetectable levels to $60.7 \pm 9.1 \text{ ng g}^{-1}$ dw in sediment. For pesticides, all compounds were below the LOQ values in dissolved phase and in sediment, and only EPTC could be quantified in SSM.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Drug residues, pesticides and phthalates or phthalic acid esters (PAEs) are widespread used in worldwide scale.

- PAEs are widely used in the manufacturing and processing of plastic products as plasticizers. Global production of plastics has reached a level of 150 million tons. 6 million tons of PAEs is also consumed each year, of which European consumption accounts for approximately 1 million tons (Mackintosh et al.,

2006). PAEs are used in a very broad range of applications (Serôdio and Nogueira, 2006) and their content can reach up to 10–60% w/w (Earls et al., 2003; Van Wezel et al., 2000). Not chemically bound in the polymeric matrix, PAEs can be easily released directly and/or indirectly into the environment, during manufacture, use, and disposal (Cadogan et al., 1993). To date, PAEs are ubiquitous in the environment both in municipal solid waste compost and sludge (Dargnat et al., 2009; Reid et al., 2009), surface and ground water (Gao et al., 2014; Net et al., 2014a), river and marine sediments (Chang et al., 2005), landfill leachate (Buszka et al., 2009), and biota and air (Staples et al., 1997; Wang et al., 2014). Some PAEs such as BBzP, DnBP, DEHP and DiNP are endocrine disrupting chemicals and their

* Corresponding author.

E-mail address: sopheak.net@univ-lille1.fr (S. Net).

Accumulation of PAHs, Me-PAHs, PCBs and total Mercury in sediments and Marine Species in Coastal Areas of Dakar, Senegal: Contamination level and impact

Net, S.^{1*}, Henry, F.², Rabodonirina, S.¹, Diop, M.^{2,3}, Merhaby, D.¹, Mahfouz, C.^{2,4},
Amara, R.² and Ouddane, B.¹

¹ Université Lille1, Equipe de Chimie Analytique et Marine, Laboratoire Géosystèmes - UMR CNRS 8217, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

² Université du Littoral (ULCO), LOG UMR CNRS 8187, 62930 Wimereux, France

³ Laboratoire de Toxicologie et hydrologie, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Senegal

⁴ CNRS, Centre de Recherches Marines, Batroun, Libya

Received 2 July 2014;

Revised 22 Dec. 2014;

Accepted 14 Dec. 2015

ABSTRACT: Persistent Organic Pollutants (POPs) have widely aroused public concern due to their ubiquity, environmental persistence, long-range transportability, bioaccumulation capacities and potentially adverse effects on living organisms. Dakar is located in the industrial zone of Senegal (80% of industrial activities) and inhabits 25% of Senegalese population leading to an ideal sink of these persistent organic pollutants. In the present paper, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) were analyzed in sediments and marine organisms. The contamination level of PAHs, Me-PAHs and PCBs in surface sediment and aquatic organisms (one macroalgae, two invertebrate species, four fish species and macroalgae) were determined. The concentration levels in the sediment were detected from 2 to 636 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$ for Σ_{16} PAHs, from 3 to 31 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$ for Σ_{18} Me-PAHs and from 4 to 333 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$ for Σ_{28} PCBs for the selected stations in Dakar coastal area. PAHs concentrations determined in edible tissues were lower than sediment samples. Tilapia species present the highest mean levels of PAHs and Me-PAHs at 92 ± 54 and 183 ± 39 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$ respectively. For PCBs, the highest level was determined in *Perna perna* species (up to 1228 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$) and the lowest level was found in *Penaeus kerathurus* species. At the base of the food chain, *Ulvalactula* species displayed low PCB concentrations detected at 7 ± 6 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$. The total mercury concentration was also reported in this paper in order to complete the background of pollution degree and to study the potential processes of biomagnification and/or bioaccumulation of contaminants in marine food chain. Mercury concentration were detected in the sediment ranging from 5 to 95 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$. For marine species, considering all organisms, the mean concentration of mercury varies between 5 and 442 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$. Pyrogenic process was the predominant source of PAHs contamination in our sampling sites. Based on Sediments Quality Guidelines (ERM-ERL/TEL-PEL approaches) rare biological adverse effects of total mercury, PCBs and PAHs on aquatic ecosystems were expected in Dakar coastal area. Finally, in the context of human health, the edible marine species qualities obtained from three stations of Dakar coastal areas have been also evaluated. Based on the European Union legislation, the selected species present good quality for human consumption based on PCBs, PAHs and mercury.

Key words: PAHs, PCBs, mercury, sediment and marine organisms, Dakar

INTRODUCTION

The environmental impact of organic pollutants and metallic trace elements in coastal environment is serious. In order to better understand the potential impact of these pollutants on the ecosystem functioning as well as human health, an increasing attention has been implemented not only on the contamination level of contaminants in water or sediment but also on their accumulation level in aquatic

organism (Boon, 1985; Naes *et al.*, 1995; Neff 2002; Borgå *et al.*, 2004; Francioni, 2005; Bastami *et al.*, 2013). Senegalese coast is one of the most productive areas in the world due to the presence of coastal upwelling of deep waters rich in nutrients (Romeo *et al.*, 1999). Even if industrialization did not reach a very high level compared to the developed countries, pollution of coastal aquatic habitats seems to be an inevitable problem mainly in the peninsula of Dakar which

*Corresponding author E-mail: sopheak.net@univ-lille1.fr

Franciscana dolphins as PCBs marine biomonitors in Argentina, south-west Atlantic Ocean

ANDRÉS H. ARIAS^{1,2,3}, MARÍA V. PANEBIANCO^{4,5,6}, SOPHEAK NET⁸, DAVID DUMOULIN⁸, SAMI SOUSSI⁷, BAGHDAD OUDDANE⁸, HUMBERTO L. CAPPOZZO^{3,4,5} AND JORGE E. MARCOVECCHIO^{1,2,9}

¹Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917 (C1033AAJ), Ciudad de Buenos Aires, Argentina, ²Área de Oceanografía Química, Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET-UNS), Florida 8000 (Camino La Carrindanga km 7.5), B8000FWB, Bahía Blanca, Argentina, ³Universidad Nacional del Sur, Alem 1253, CP 8000, Bahía Blanca, Argentina, ⁴Museo Argentino de Ciencias Naturales “Bernardino Rivadavia” (MACN-CONICET), División Mastozoología, Av. Ángel Gallardo 479 (C1405DJR), Ciudad de Buenos Aires, Argentina, ⁵Centro de Estudios Biomédicos, Biotecnológicos, Ambientales y Diagnóstico (CEBBAD), Universidad Maimonides, Hidalgo 775 (C1405BDB), 7mo piso, Ciudad de Buenos Aires, Argentina, ⁶Fundación de Historia Natural Félix de Azara, Universidad Maimonides, Hidalgo 775 (C1405BDB), 7mo piso, Ciudad de Buenos Aires, Argentina, ⁷Station Marine, 28 avenue Foch, BP 80, 62930 Wimereux, France, ⁸Laboratory of Analytical and Marine Chemistry, University of Sciences and Technology of Lille 1, Bât. C8, 59650 Villeneuve d’Ascq Cedex, France, ⁹Universidad de la Fraternidad de Agrupaciones Santo Tomás de Aquino (FASTA), Gascón 3145, (7600), Mar del Plata, Argentina

*Including a multi-year collection of samples (2004–2011) the present research fills 20 years of an information gap regarding the PCB burden in south-west Atlantic franciscana dolphins (*Pontoporia blainvillei*) while aiming to test the null hypothesis that PCBs congeners are increasingly bioaccumulating in south-west Atlantic specimens in relation to northern hemisphere records. In addition, the present survey analyses indicators of potential biological impairment associated to PCBs tissue burden. The results could associate each sampling area group of dolphins to one or two Aroclor® patterns and point to dominant regional diffuse sources entering PCBs mixtures to the marine environment with a possible regional/long-range atmospheric contribution. In addition, total PCB levels were from four to seven times lower than the closer precedents for the area (18–26 years ago) indicating a progress in the environmental release and biota exposure of PCBs and posing an objective indicator of success of the present international elimination programme. Further, when compared with regional and global bioaccumulation patterns, PCBs congeners in Argentinean specimens appeared to occur in a decreasing tendency. Finally, calculated TEQs TCDD levels raised a concern in regards to environmental safety, showing guideline values to be widely exceeded and the occasional occurrence of positive correlations between PCBs bioaccumulation vs. sexual immaturity.*

Keywords: Franciscanas, dolphins, south-western Atlantic, Argentina, PCBs, biomonitors

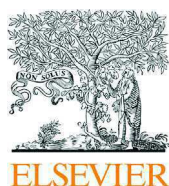
Submitted 12 December 2014; accepted 11 May 2015

INTRODUCTION

Anthropogenic activities, such as industry, sewage, coastal expansion, intensive agriculture and oil spills, have a high impact on the marine environment worldwide. In Argentina, a developing country, although the release of persistent organic pollutants (POPs) into marine ecosystems has prompted diverse conservation measures, there is a lack of research studies and legal under-regulation on this topic. Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a family of 209 hydrophobic chlorinated compounds characterized by high persistence, bioaccumulative potential and toxic properties, reflecting the lipophilicity and widespread distribution of these compounds in the environment (Sbriz *et al.*, 1998; Konat & Kowalewska, 2001; Frignani *et al.*, 2004; Samara

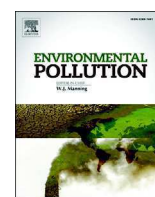
et al., 2006; Dercova *et al.*, 2009). Once in the marine environment, these compounds enter the trophic web and tend to accumulate in organisms and biomagnify, rapidly reaching the long-lived apex predators (Clark, 2001). PCBs were first synthesized in 1929, as various (commercial) technical mixtures, including ‘Aroclor’ (USA), ‘Clophen’ (Germany), ‘Phenoclor’ (France), ‘Fenclor’ (Italy) and ‘Kanechlor’ (Japan). PCBs were extensively used for different industrial applications (e.g. dielectric fluids, insulators for transformers and capacitors, hydraulic fluids, casting wax, carbonless carbon paper, compressors, heat transfer systems, plasticizers, pigments, adhesives, liquid cooled electric motors and others) until the late 1970s when the production, processing and distribution of these substances were banned in most countries. During the survey years of this research, an average of 62 tonnes year⁻¹ of hazardous waste containing PCBs have been discarded in Argentina and 174 tonnes have been exported to European countries for authorized destruction (according to the National Environmental and Sustainable Development of Argentina, <http://www.ambiente.gov.ar>; this

Corresponding author:
A.H. Arias
Email: aharias@iado-conicet.gov.ar



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Pollution

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envpol

Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems



Suzanah Rabodonirina ^{a, b}, Sopheak Net ^{a, *}, Baghdad Ouddane ^a, Dima Merhaby ^{a, c}, David Dumoulin ^a, Tudor Popescu ^{a, d}, Pierre Ravelonandro ^b

^a Université de Lille, LASIR-UMR CNRS 8516, Equipe Physico-Chimie de l'Environnement, Bat. C8, 59655, Villeneuve d'Ascq, France

^b Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo, Unité de Recherche en Génie des Procédés et Génie de l'Environnement (URGPE), BP 906-101, Antananarivo, Madagascar

^c Université Libanaise, Faculté de santé publique section III, Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement (L.S.E.E), Tripoli, Lebanon

^d Université d'Etat de Moldavie, Faculté de Biologie et de l'Ecologie, Laboratoire Algologie, MD-2009, Chisinau, Republic of Moldova

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 January 2015

Received in revised form

2 June 2015

Accepted 3 June 2015

Available online xxx

Keywords:

POPs

Sediment quality

Water column

The Scheldt

Ecotoxicological risk

ABSTRACT

The occurrence of three groups of hazardous organic contaminants (PCBs, PAHs, Me-PAHs) in fifteen watercourses and rivers located in highly urbanized and industrialized zones was studied. The distribution of 62 organic contaminants was determined in three matrices: in the dissolved phase, associated with suspended solid matter (SSM) and in sediment. Their distributions in the aquatic environment depend strongly on their physicochemical properties. Low molecular weight PAHs were predominant in the dissolved phase while those with high molecular weight accumulated preferentially in SSM and sediments. Among the 28 PCBs congeners, only PCB153 was detected. The results showed that the contamination of these areas originated mainly from combustion processes. The three the most polluted sites identified are surrounded by big cities. Ecotoxicological assessment based on the international Sediment Quality Guidelines (SQGs) showed that the toxic effects of the sediment in these watercourses and rivers occurred due to high levels of hydrocarbons.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Aquatic environments in industrialized countries are frequently exposed to numerous toxic organic pollutants generated by various discharges. Watercourses and rivers constantly receive various kind of organic contaminants from municipal, hospital and industrial wastewaters, agricultural effluents and nonpoint source pollution. To date, various watercourses, lakes, rivers, estuaries and seas have been contaminated by a wide range of organic substances including the persistent organic pollutants (POPs) (Boonyatumanond et al., 2006; Merhaby et al., 2015; Net et al., 2014a, 2014b, 2015a, b, c). Polychlorobiphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are toxic and persistent in the environment. Due to their hydrophobicity, they tend to accumulate in solid matrices and in fatty tissues of organisms rather than entering the aqueous dissolved phase (Wenning and Martello, 2013). They have been detected in sediments and in many aquatic species such as marine

algae, invertebrates, fishes, dolphins and many other aquatic organisms (Arias et al., 2015a, b; Gui et al., 2014; Net et al., 2015a, b).

PAHs and Me-PAHs can originate from both natural processes and anthropogenic inputs (Lu et al., 2012). Anthropogenic origins are generally the major source of PAHs in the environment (Yunker et al., 2002). PCBs were used in industry as heat exchange fluids, in electric transformers and capacitors, as additives in paint, carbon-less copy paper, and plastics (UNEP, 2008). Industries contribute a large amount of PCBs into the aquatic environment by their improper disposal (Özyürek et al., 2013). Even though their production has been banned since 1979 (US-EPA, 2013), PCBs are still present in the environment (Bigus et al., 2014; Dumoulin et al., 2013; Net et al., 2014b, 2015a, 2015b). Because of their toxic, carcinogenic and mutagenic effects (IARC, 2010; Straif et al., 2005), sixteen PAHs have been listed as priority substances by the United State-Environmental Protection Agency (US-EPA, 2013; US-Department of Health and Human Services (1995)). PCB exposure may cause endocrine disruption, abnormalities of skin and liver function, trouble in immune systems, dysfunction of neurological development and the reproductive system (Longnecker et al., 1997). PCBs have been now listed as POPs in the Stockholm

* Corresponding author.

E-mail address: sopheak.net@univ-lille1.fr (S. Net).



Simultaneous detection of antibiotics and other drug residues in the dissolved and particulate phases of water by an off-line SPE combined with on-line SPE-LC-MS/MS: Method development and application



Ines Tlili ^{a,b}, Giovanni Caria ^{c,*}, Baghdad Ouddane ^a, Ibtissem Ghorbel-Abid ^{b,d}, Riadh Ternane ^b, Malika Trabelsi-Ayadi ^b, Sopheak Net ^{a,*}

^a Université de Lille 1, Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), UMR CNRS 8516, Equipe Physico-chimie de l'Environnement, Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^b Faculté des Sciences de Bizerte, Laboratoire des Applications de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement, LACReSNE, Université de Carthage, 7021 Zarzouna, Bizerte, Tunisia

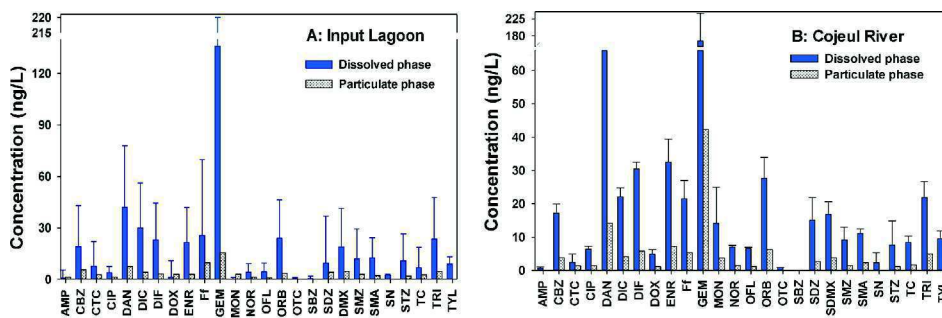
^c Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), Laboratoire d'Analyses des Sols, 273, rue de Cambrai, 62000 Arras, France

^d Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-chimique (INRAP), Laboratoire Matériaux, Traitement et Analyse (LMTA), BiotechPole Sidi-Thabet, 2032 Ariana, Tunisia

HIGHLIGHTS

- High level of drug residues in treated and untreated wastewater in worldwide scale
- Simultaneous analysis of 26 drug residues by an off-line and on-line SPE-LC-MS/MS
- pH can influence on the analysis of drugs when using SPE-LC-MS/MS.
- Low eliminations of antibiotics were determined in WWTP and aerated lagoon.
- Natural water was contaminated by various drugs including antibiotics.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 November 2015

Received in revised form 13 April 2016

Accepted 13 April 2016

Available online xxx

Editor: Kevin V. Thomas

Keywords:

Antibiotic

Drug residues

Wastewater

Aerated lagoon

PLE

Off-line and on-line SPE-LC-MS/MS

ABSTRACT

Due to their widespread use in human and animal healthcare, antibiotics and other drug residues are ubiquitous in the aquatic environment. Given their potential impacts on ecosystem functioning and public health, the quantification of environmental drug residues has become a necessity. Various analysis techniques have been found to be suitable for reliable detection of such compounds. However, quantification can be difficult because these compounds are present at trace or ultra-trace levels. Consequently, the accuracy of environmental analyses depends on both the efficiency and the robustness of the extraction and quantification method. In this work, an off-line solid-phase extraction (SPE) combined with on-line SPE-LC-MS/MS was applied to the simultaneous extraction and quantification of 26 pharmaceutical products, including 18 antibiotics, dissolved in a water phase. Optimal conditions were determined and then applied to assess the contamination level of the targeted drug residues in water collected from four sites in Northern France: a river, the input and output of an aerated lagoon, and a wastewater treatment plant. Drug residues associated with suspended solid matter (SSM) were also quantified in this work using pressurized liquid extraction (PLE) combined with an on-line SPE-LC-MS/MS system in order to complete an assessment of the degree of total background pollution.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: Giovanni.Carria@arras.inra.fr (G. Caria), sopheak.net@univ-lille1.fr (S. Net).



Removal and Biodegradation of Phenanthrene, Fluoranthene and Pyrene by the Marine Algae *Rhodomonas baltica* Enriched from North Atlantic Coasts

Andrés H. Arias^{1,2,3} · Anissa Souissi⁴ · Olivier Glippa⁴ · Marion Roussin⁴ · David Dumoulin⁵ · Sopheak Net⁵ · Baghdad Ouddane⁵ · Sami Souissi⁴

Received: 12 January 2016 / Accepted: 13 September 2016
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract This study is focused on the removal, accumulation and degradation of three environmental ubiquitous polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), phenanthrene (PHE), fluoranthene (FLA) and pyrene (PYR), by the marine alga *Rhodomonas baltica* enriched from the English Channel. After separation, purification and culture in several phases, *R. baltica* was exposed to PAH concentrations that are frequently encountered in the field in several anthropized environments. The results showed that *R. baltica* can grow under PAH stress, efficiently remove up to 70% of these compounds from the medium by 216 h of culture and selectively bioaccumulate PAHs by their hydrophobicity. Between PHE, FLA and PYR, phenanthrene was the compound with higher degradation rates throughout incubation. The equilibrium partitioning theoretical approach showed that physico-chemical partitioning, rather than active bioconcentration, was the major factor

governing the bioaccumulation, outlying a potential application in decontamination processes for this species.

Keywords Removal · Accumulation · *Rhodomonas* sp. · Phenanthrene · Fluoranthene · Pyrene

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a widely distributed group of organic pollutants originating from petrogenic, pyrogenic and natural sources. As the interest in these compounds has increased rapidly during the last decades, they have been extensively studied regarding their origin and distribution in the environment (Yin et al. 2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons are currently considered to be one of the major groups of environmental contaminants. However, unlike other harmful organic chemicals that have been banned or regulated, they continue to be released into the environment due to their widespread generation during the combustion process. They are emitted primarily by anthropogenic sources such as vehicle emissions, coal and fossil fuel powered generation, petroleum refining, straw and firewood burning, industrial processing, chemical manufacturing, oil spills and coal tars.

Marine and coastal areas are especially vulnerable zones to anthropogenic PAH introduction via urban runoff (McCready et al. 2006), industrial processes, vehicle exhaust (Stephanou 2005; Zhu and Wang 2005) and spillage of fossil fuels (Bajt 2014). Consequently, the concentration of these compounds in seawater and sediments undoubtedly carries toxicological significance to both benthic and pelagic marine organisms. As a general pathway, PAHs entering the water system can first accumulate in fine-grained sediments and suspended particles; they remobilise later in the seawater, become bioavailable to the local organisms (Wetzel and Van Vleet 2004) and

✉ Andrés H. Arias
aharias@iado-conicet.gov.ar

¹ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917 (C1033AAJ), Ciudad de Buenos Aires, Argentina

² Área de Oceanografía Química, Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET-UNS), Florida 8000 (Camino La Carrindanga km 7,5), B8000FWB Bahía Blanca, Argentina

³ Departamento de Química, Area III, Universidad Nacional del Sur, Alem 1253, CP 8000 Bahía Blanca, Argentina

⁴ Univ.Lille, CNRS, Univ. Littoral Cote d'Opale, Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, UMR 8187 LOG, 62930 Wimereux, France

⁵ Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), Université Lille1-Sciences et Technologies, Bât C8, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Simultaneous Detection of 13 Endocrine Disrupting Chemicals in Water by a Combination of SPE-BSTFA Derivatization and GC-MS in Transboundary Rivers (France-Belgium)

Rafika Ben Sghaier · Sopheak Net · Ibtissem Ghorbel-Abid · Salma Bessadok ·
Maiwen Le Coz · Dalila Ben Hassan-Chehimi · Malika Trabelsi-Ayadi ·
Michele Tackx · Baghdad Ouddane

Received: 16 June 2016 / Accepted: 24 November 2016
© Springer International Publishing Switzerland 2016

Abstract The occurrence of endocrine-disrupting chemicals (EDCs) in the aquatic environment has brought increasing concern due to their potential adverse impacts on ecosystems and humans. These compounds are generally present in complex water matrices, such as surface waters at trace levels (ng L^{-1}) making their analysis difficult. In this work, an analytical method for the simultaneous determination of 13 EDCs, including 5 steroid estrogens, 1 progestogen, 1

androgen, and 6 endocrine-disrupting phenols in water, was developed using solid phase extraction (SPE), derivatization, and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The method was validated by spiking the 13 EDCs to the interest matrix. The recovery was in the range of 52–71% with an average of 62%. The limits of quantification were 1 and 5–10 ng L^{-1} for phenolic compounds and hormones, respectively. The validated method was applied to assess the contamination level of the targeted EDCs in 15 sites collected from six rivers located at the cross-border area of Northern France and Belgium. The majority of the considered compounds were detected in the sampling sites and among them, bisphenol A (BPA) was found at the highest level which can be up to 286 ng L^{-1} . However, NP was the most frequently detected, followed by BPA and PG.

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s11270-016-3195-2) contains supplementary material, which is available to authorized users.

R. B. Sghaier · S. Net (✉) · S. Bessadok · B. Ouddane
Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman
(LASIR)-UMR CNRS 8516, Equipe Physico-chimie de
l'Environnement, Université de Lille 1, Cité Scientifique,
59655 Villeneuve d'Ascq, France
e-mail: sopheak.net@univ-lille1.fr

R. B. Sghaier · I. Ghorbel-Abid · D. B. Hassan-Chehimi ·
M. Trabelsi-Ayadi
Faculté des Sciences de Bizerte, Laboratoire d'Application de la
Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à
l'Environnement-LACReSNE-Université de Carthage,
7021Zarzoua, Bizerte, Tunisie

I. Ghorbel-Abid
Laboratoire méthodes et techniques d'analyses (LMTA), Institut
national de recherche d'analyse physico-chimique (INRAP)
Tunisie, Ariana, Tunisie

M. Le Coz · M. Tackx
ECOLAB, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse,
France

Keywords Endocrine-disrupting compounds · Surface waters · Derivatization · GC-MS

1 Introduction

Endocrine-disrupting chemicals (EDCs) such as steroid estrogens, both natural and synthetic, and phenolic chemicals are widely used as surfactants, plasticizer, preservatives, disinfectants, and antiseptics (Silva et al. 2002; Jobling et al. 2004; Roepke et al. 2005). They have attracted a large worldwide scientific attention due to their widespread distribution into ecosystems and aquatic organisms, and potentially adverse health effects

Références
Bibliographiques

Bibliographie

- Aboul-Kasim T, Simoneit B. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt: sources and applications. *Environmental Science & Technology* 29, 2473-2483, 1995.
- Adachi F., Yamamoto A., Takakura K.I., Kawahara R. Occurrence of fluoroquinolones and fluoroquinolone-resistance genes in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 444, 508-514, 2013.
- Agence de l'Eau Artois-Picardie, Direction Ressources et Milieux. Plan local PCB 2009. Service Ecologie du Milieu - JP/CH/LB - avril 2010.
- Allahdin O. Elimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de la République Centrafricaine et les pays en voie de développement. Aspects terturaux, physico-chimiques (électro)cinétiques et thermodynamiques. Thèse soutenue à l'Université Lille 1, le 24/10/2014.
- Amiard J. et Amiard-Triquet C. Les biomarqueurs dans l'évaluation de l'état écologique des milieux aquatiques. Lavoisier, Paris, p 372. 2008.
- Arias A.H., Panebianco V., Net S., Dumoulin D., Ouddane B., Souissi S., Capozzo L., Marcovecchio J. Franciscana dolphins as PCBs marine biomonitors in Argentina, Southwest Atlantic Ocean. *J. Marine Biological Association of the United Kingdom*. DOI: 10.1017/S0025315415000776, 2015.
- Arias A.H., Souissi A., Glippa O., Roussin M., Dumoulin D., Net S., Ouddane B., Souissi S. Removal and biodegradation of Phenanthrene, Fluoranthene and Pyrene by the marine algae *Rhodomonas baltica* enriched from North Atlantic coasts. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, in press, 2016b.
- Arias A.H., Souissi A., Roussin M., Ouddane B., Souiss S. Bioaccumulation of PAHs in marine zooplankton: an experimental study in the copepod *Pseudodiaptomus marinus* *Environ Earth Sci* 75, 691, 2016a.
- Arias A.H., Souissi S., Capozzo L., Marcovecchio J., Net S., Dumoulin D., Ouddane B. Removal and biodegradation of Phenanthrene, Fluoranthene and Pyrene by the marine algae *Rhodomonas baltica* enriched from North Atlantic coasts. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, in press. 2016.
- Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. PAPER No. 4, Volume 1, The Guidelines (Chapters 1-7), October 2000.
- Babut M., Garric J., Camusso M., Den Besten P.J. Use of sediment quality guidelines in ecological risk assessment of dredged materials: preliminary reflections. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 6, 1-9, 2003.

- Babut M., Miège C. Proposition de seuils décisionnels temporaires pour la gestion des sédiments à draguer dans le Rhône. Cemagref, 2008.
- Baroudi, M., Bakkour H., Halwani J., Taha S., El-Osmani R. and Mouneimne A.H. (2012). Determination of pesticide, nitrates and nitrites level in groundwater of Akkar plain in north Lebanon. *J. Appl. Sci. Res.* 4663-4667.
- Beausse J. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *Trends in Analytical Chemistry*, 23: 753-761, 2004.
- Ben Sghaier R., Net S., Ghorbel-Abid I., Bessadok S., Ben Hassan-Chehimi D., Trabelsi-Ayadi M., Ouddane B. Elimination of Endocrine Disrupting Chemicals from Water by adsorption on modified bricks. Prochainement soumis, 2017a.
- Ben Sghaier R., Net S., Ghorbel-Abid I., Bessadok S., Ben Hassan-Chehimi D., Trabelsi-Ayadi M., Ouddane B. Bioremediation of Endocrine Disrupting Chemicals from Water by *Spirulina platensis*. Prochainement soumis, 2017b.
- Ben Sghaier R., Net S., Ghorbel-Abid I., Bessadok S., Le Coz M., Ben Hassan-Chehimi D., Trabelsi-Ayadi M., Tackx M., Ouddane B. Simultaneous detection of 13 Endocrine Disrupting Chemicals in Water by a combined of SPE-BSTFA Derivatization and GC-MS in transboundary rivers (France-Belgium). Soumis à *Water, Air, & Soil Pollution*. 2016a.
- Ben Sghaier R., Tlili I., Latrous El Atrache L., Net S., Ghorbel-Abid I., Ouddane B., Ben Hassan-Chehimi D., Trabelsi-Ayadi M. Use of Factorial Design in the Development of Multiresidue Method for Determination of Endocrine disrupting compound residues in water by SPE- Gas chromatography/ Mass Spectrometry. 2016b.
- Bergman Å., Heindel J.J., Jobling S., Kidd K.A., Zoeller R.T. State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals - 2012, United Nations Environment Programme and World Health Organization, 2013. <http://www.who.int/ceh/publications/endocrine/en/>.
- Bisphenol A, (BPA). World Market Outlook and Forecast up to 2019, Market Publishers, 2015.
- Bomboi MT, Hernandez A, Marino F, Hontoria E. Distribution of hydrocarbon concentration from urban runoff. *Science of the Total Environment* 93, 465-480, 1990.
- Bougaran G. et Saint-Jean B. Microalgues: de petits végétaux aux grandes promesses. *Achimer*, Issue 360, 28-31, 2014.
- Boxall A.B.A. The environmental side effects of medication. *EMBO Reports* 5(12), 1110-1116, 2004.
- Butwell, A. J.; Hetheridge, M.; James, H. A.; Johnson, A. C.; Young, W. F. Endocrine disrupting chemicals in wastewater-a review of occurrence and removal. Report No. 02/TX/04/5. United Kingdom Water Industry Research Limited (UKWIR), London. 2001.
- Chbib C., Net S., Hamzeh M., Dumoulin D., Ouddane B., Baroudi M. Assessment of pesticides contamination in groundwater of Akkar (Northern- Lebanon) in 2015. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016.

- Chen C.Y. Biosynthesis of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-n-butyl phthalate (DBP) from red alga-Bangia atropurpurea. *Water Res.* 38(4), 1014-1018, 2004.
- CITEPA/FORMA SECTEN, Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz effet de serre en France séries sectorielles et analyses étendues. Rapport national d'inventaire, Avril 2013.
- Cleuvers M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59(3), 309-315, 2004.
- Commission Européenne. European Risk Assessment Report, Bisphenol A, EUR20843EN. 2003.
- Commission Européenne. Updated European Risk Assessment Report, Bisphenol A. R325_0804_hh_update_publication. 2008a.
- Déchets dangereux. ENVIRONNEMENT magazine N° 1723-Décembre 2013.
- Degrémont. Mémento technique de l'eau. 10^{ème} édition. Degrémont, Rueil-Malmaison, 2005.
- Dehou S-C. Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur un support naturel (la brique) : « Application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine ». Thèse soutenue à l'Université Lille 1, le 15 décembre 2011.
- Earls, A.O., Axford, I.P., Braybrook, J.H. Gas chromatography mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticisers from polyvinyl chloride toys and childcare articles. *J. Chromatogr. A*, 983(1-2), 237-246, 2003.
- El Haddad I. Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique : Méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille. Océan, Atmosphère. Université de Provence - Aix-Marseille I, 2011.
- El-Osmani R., Net S., Dumoulin D., Baroudi M., Bakkour H., Ouddane B. Solid phase extraction of organochlorine pesticides residues in groundwater samples (Akka plan, Northern Lebanon). *Int. J. Environ. Res.*, 8(4), 903-912, 2014a.
- El-Osmani R., Net S., Dumoulin D., Bigan M., Ouddane B., Baroudi M. Experimental design approach to the optimization of pesticides extraction from water. *Analytical Methods* 6, 6514-6521, 2014b.
- Environnement Canada and Santé Canada. Évaluation préalable finale pour le Défi concernant le Phénol, 4,4'-(1-méthyléthylidène)bis (Bisphénol-A). Evaluation des substances existantes Volume, 90, 2008.
- European information center on bisphenol A, <http://www.bisphenol-aeurope.org/>, last accessed 12/10/2016.
- European Union, Common position (EC) 12767/97(1997) Adopted by the council on 16 December 1997 with a view to the adoption of council directive on the quality of water intended for human consumption Inter-institutional file 95/0010 (SYN).
- Farré M., Ferrer I., Ginebreda A., Figueras M., Olivella L., Tirapu L., Vilanova M., Barcelo D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass

- spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *Journal of Chromatography A*, 938, 187-197, 2001.
- Gaid A. Treatment of wastewater. *Techniques de l'Ingénieur C 5 220*. 2008.
- Geens T., Roosens L., Neels H., Covaci A. Assessment of human exposure to Bisphenol-A, Triclosan and Tetrabromobisphenol-A through indoor dust intake in Belgium. *Chemosphere* 76(6), 755-760, 2009.
- Hajjar M. and Noura J. (2011). Occurrence of organochlorine pesticide residues in groundwater and soil from syrian coastal area. *Agric. Biol. J. N. Am.* 488-492.
- Halden R.U. Plastics and health risks, *Annu. Rev. Publ. Health* 31, 179-194, 2010.
- Hayo M.G. Van der Werf. Un indicateur d'impact environnemental des pesticides basé sur un système expert à logique floue/Hayo MG. Van der Werf/Courrier de l'environnement de l'INRA. 1998.
- Heberer T. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of the recent research data. *Toxicology Letters* 131, 5-17, 2002.
- IARC, Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: some nonheterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. International Agency for Research on Cancer, France. 2010.
- ICIS (ICIS Chemical Business), European chemical profile: bisphenol A, 2011 available at: <http://www.icis.com/Articles/2011/05/09/9457899/europeanchemicalprofilebisphenolpa.html>. last accessed 08/09/2015.
- INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Bisphénols F et S, DRC-14-136881-02238A, 55 p. (<http://www.ineris.fr/substances/fr/> ou <http://rsde.ineris.fr/>).
- INERIS, 2015. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Parabènes, DRC-15-136881-10349A, <http://www.ineris.fr/substances/fr/> ou <http://rsde.ineris.fr/>
- INERIS, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Bisphénol A, INERIS–DRC-10-102861-01251B, 2010. (<http://www.ineris.fr/substances/fr/> ou <http://rsde.ineris.fr/>).
- INRS, 2009. Ouvrage collectif sous la direction de Michel Héry « Cancers de la vessie et risques professionnels ». Editeur: EDP Sciences, ISBN: 978-2-7598-0445-0, 3/12/2009.
- Jelic A., Gros M., Ginebreda A., Céspedes-Sánchez R., Ventura F., Petrovic M., Barcelo D., Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Wat Research* 45, 1165–1176, 2011.
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrovic, M., Barcelo, D., Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Wat Research* 45, 1165-1176, 2011.
- Ke H., Soares A.D., Adejumo H., McDiarmid M., Squibb K., Blaney L. Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water. *J of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 106, 36-143. 2015.

- Klar M., Gunnarsson D., Prevodnik A., Hedfors C., Dahl U. Everything You (Don't) Want to Know about Plastics, Swedish Society for Nature Conservation, 2014. Available in, <http://www.naturskyddsforeningen.se/sites/default/files/dokument-media/rapporteur/Plastic-Report.pdf>. last accessed 07/09/2015.
- Laville N., Aït-Aïssa S., Gomez E., Casellas C., Porcher J.M. Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes. *Toxicology*, 196, 41-55, 2004.
- Li, X., Zheng, W., Kelly, W.R. Occurrence and removal of pharmaceutical and hormone contaminants in rural wastewater treatment lagoons. *Sci. Total Environ.* 445-446, 22-28, 2013.
- Loraine, G.A., Pettigrove, M.E. Seasonal Variations in Concentrations of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Drinking Water and Reclaimed Wastewater in Southern California. *Environ. Sci. Technol.* 40, 687-695, 2006.
- Mackintosh, C.E., Maldonado, J. A., Ikonomou, M.G., Gobas, F.A.P.C. Sorption of phthalate esters and PCBs in a marine ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* 40 (11), 3481-3488, 2006.
- Merhaby D., Net S., Ouddane B., and Halwani J. Characterization of organic pollution in sediment along the coastal zone of Lebanon: Study case. *Prochainement soumi*, 2016a.
- Merhaby D., Net S., Ouddane B., and Halwani J. Characterization of organic pollution in sediment in Port of Tripoli-Lebanon: Study case. *Marine Pollution Bulletin.* 93, 284-293, 2015.
- Merhaby D., Rabodonirina S., Net S., Ouddane B., Halwani J. Overview of POPs in Mediterranean Basin: Transport, Fate, Occurrence, and Distribution of POPs in Mediterranean countries. *Prochainement soumi*. 2016b.
- Metcalf C.D., Koenig B.G., Bennie D.T., Servos M., Ternes T.A., Hirsch R. Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 2872-2880, 2003.
- Net S. Etude de la réactivité hétérogène des composés organiques issus de la combustion de la biomasse. Thèse de doctorat en Sciences de l'environnement. Chimie de l'environnement. Université de Provence Aix-Marseille 1, 2010.
- Net S., Delmont A., Sempéré R., Paluselli A., Ouddane B. Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sediment, sludge and soil): A review. *Sci. Total. Environ.* 515-516, 162-180, 2015c.
- Net S., Dumoulin D., El-Osmani R., Delcourt V., Bigan M., Ouddane B. Experimental design approach to the optimization of hydrocarbons extraction from the sediment: Method development and application. *Appl Geochem.*, 40, 126-134, 2014a.
- Net S., Dumoulin D., El-Osmani R., Rabodonirina S., Ouddane B. Case study of PAHs, Me-PAHs, PCBs, phthalates and pesticides contamination in the Somme River water, France. *Int. J. Environ. Res.* 8(4), 1159-1170, 2014b.

- Net S., El-Osmani R., Prygiel E., Rabodonirina S., Dumoulin D., Ouddane B. Overview of persistent organic pollution in sediments from Northern France: Study case. *J. Geochem. Explor.* 148, 181-188, 2015a.
- Net S., Rabodonirina S., Ben Sghaier R., Dumoulin D., Chbib C., Tlili I., Ouddane B. Distribution of phthalates, pesticides and drug residues in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater system. *Sci. Total Environ.* 521-522, 152-159, 2015e.
- Net S., Sempéré R., Delmont A., Paluselli A., Ouddane B. Occurrence, Fate, Behavior and Ecotoxicological State of Phthalates in Different Environmental Matrices (Critical Review). *Environmental Science & Technology.* 49, 4019-4035, 2015d.
- Net S., Henry F., Rabodonirina S., Diop M., Merhaby D., Mahfouz C., Amara R., Ouddane B. Accumulation of PAHs, Me-PAHs, PCBs and total mercury in sediments and marine species in coastal areas of Dakar, Senegal: Contamination level and impact. *Int. J. Environ. Res.* 9(2), 419-432, 2015b.
- Öllers, S., Singer H.P., Fässler, P., Müller S.R. Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/ l level in surface and waste water, *Journal of Chromatography A*, 911, 225-2340, 2001.
- Park K.S., Sims R.C., Dupont R.R., Doucette W.J., Matthews J.E. Fate of PAH compounds in two soil types: influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environmental toxicology and chemistry*, 9(2), 187-195, 1990.
- Peijnenburg, W.J.G.M., Struijs, J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63, 204-215, 2006.
- Plan national d'actions sur les polychlorobiphényles (PCB), Comité National de Pilotage et de Suivi, du 6/02/2008. http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/plan_PCB.pdf
- Popescu T. Interaction de certaines espèces d'algues et contaminants métalliques et organiques. Thèse soutenue à l'Université Lille 1, 12/12/2016.
- Rabodonirina S. Contaminants organiques (HAP, Me-HAP, PCB) en environnement : étude de milieu naturel et de faisabilité de bioremédiation. Thèse soutenue à l'Université Lille 1, le 14/12/2015.
- Rabodonirina S., Net S., Ouddane B., Merhaby D., Dumoulin D., Popescu T., Ravelonandro P. Distribution of Persistent Organic Pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater system. *Environmental Pollution.* 206, 38-48, 2015.
- Rabodonirina S., Rasolomampianina R., Krier F., Drider D., Merhaby D., Ouddane B., Ravelonandro P., Net S. Potentiality of bacterial strains isolated from hydrocarbon-polluted soil to degrade fluorene and phenanthrene in PAHs-contaminated soil. prochainement soumi, 2016.
- Schreiber, A., Fu, F., Yang, O., Wan, E., Gu, E., Le Blanc, Y. Increasing and Confidence in Detection When Analyzing Phthalates by LC-MS/MS, *AB Sciex*, AN 3690411-01, 2011.
- Shuttleworth, K.L., Cerniglia, E. Environmental aspects of PAH biodegradation. *Applied biochemistry and biotechnology* 54(1-3), 291-302, 1995.

- Simal-Gandara J., Paz-Abuín S., Ahmé L. A critical review of the quality and safety of BADGE-based epoxy coatings for cans: implications for legislation on epoxy coatings for food contact, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 38(8), 675-688, 1998.
- Singh K.P., Malik A., Mohan D., Sinha S. Persistent organochlorine pesticide residues in alluvial groundwater aquifers of gangetic plains India. *Bull. Env. Contam. Toxicol.* 74, 162-169, 2005.
- Soclo H.H., Garrigues P., Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin* 40, 387-396, 2000.
- Straif K., Baan R., Grosse Y., Secretan B., El Ghissassi F., Cogliano V. On the behalf of the WHO International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group. Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Lancet Oncol.* 6, 931-932, 2005.
- Sui Z.J., Zhu Y.A., Li P., Zhou X.G., Chen D. Chapter Two - Kinetics of Catalytic Dehydrogenation of Propane over Pt-Based Catalysts. *Adv. Chem. Eng.* 44, 61-125, 2014.
- Sukul P., Spitteller M. Sulfonilamides in the environment as veterinary drugs. Review of environmental contamination and toxicology 187, 67, 2006.
- Tang J., Shi T., Wu X., Cao H., Li X., Hua R., Tang F., Yue Y. The occurrence and distribution of antibiotics in Lake Chaohu, China: Seasonal variation, potential source and risk assessment. *Chemosphere*, 122, 154-161, 2015.
- Taxe-Wuersch A., De Alencastro L.F., Grandjean D., Tarradellas J. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment; *Water Research* 39, 1761-1772, 2005.
- Ternes T.A., Kreckel P., Mueller J. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Sci. Total Environ.* 225, 91-101, 1999.
- Tlili I. Développement analytique et suivi des antibiotiques à usage humaine et vétérinaire à l'état de trace dans l'environnement. Thèse soutenue à l'Université de Carthage, Faculté des Sciences de Bizerte, le 20/12/2016.
- Tlili I., Ben Sghaier R., Ghorbel-Abid I., Caria G., Net S., Ternane R., Ouddane B., Ayadi-Trabelsi M. Determination of antibiotics in waters, Northern Tunisia by an off-line SPE combined with on-line SPE-LC-MS/MS. Prochainement soumis 2016b.
- Tlili I., Caria G., Ouddane B., Ghorbel-Abid I., Ternane R., Trabelsi-Ayadi M., Net S. Simultaneous detection of antibiotics and other drug residues in dissolved and particulate phases of water by a combine of off-line and on-line SPE-LC-MS/MS: Method development and application. *Science of The Total Environment*, 563-564, 424-433, 2016a.
- Togola A. and Budzinski H. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 1177(1), 150-158, 2008.

- Van Wezel A.P., Van Vlaardingen P., Posthumus R., Crommentuijn G.H., Sijm D.T.H.M. Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 46, 305-321, 2000.
- Wang C., Wang F., Wang T., Bian Y., Yang X., Jiang X. PAHs biodegradation potential of indigenous consortia from agricultural soil and contaminated soil in two-liquid-phase bioreactor (TLPB). *J Hazard Mater*, 176(1-3), 41-47, 2010.
- Wang L., Wu Y., Zhang W., Kannan K. Widespread occurrence and distribution of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and its derivatives in human urine from the United States and China, *Environ. Sci. Technol.* 46, 12968-12976, 2012.
- Wang Z., Chen J., Yang P., Qiao X., Tian F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian soils: distribution and toxicity assessment. *J. Environ. Monitor.* 9, 199-204, 2007.
- WHO (World Health Organization). Environmental Health Criteria 140: Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls, Second edition. International Program on Chemical Safety (IPCS), Geneva, p. 21, 1993.
- Wild S.R., Jones K.C. Biological and abiotic losses of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) from soils freshly amended with sewage sludge. *Environmental toxicology and Chemistry* 12(1), 5-12, 1993.
- Yao L., Wang L., Tong L., Li Y., Deng Y., Guo W., Gan Y. Seasonal variation of antibiotics concentration in the aquatic environment: a case study at Jiangnan Plain, central China. *Sci. Total Environ.* 527-528, 56-64, 2015.
- Ying G-G., Williams B., Kookana R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates- a review. *Environment International* 28, 215-226, 2002.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 33, 489-515, 2002.
- Zahreddine H., Clubbe C., Baalbaki R., Ghalayini A., Talhouk S.N. Status of native species in threatened Mediterranean habitats: the case of *Pancreaticum maritimum* L. (sea daffodil) in Lebanon. *Biological Conservation* 120, 11-18, 2004.
- Zhang S. and Mueller C. Comparative analysis of volatiles in traditionally cured Bourbon and Ugandan vanilla bean (*Vanilla planifolia*) extracts. *J Agric Food Chem.*, 60(42), 10433-44, 2012.
- Zhao Z, Zhang L, Wu J, Fan C (2009) Distribution and bioaccumulation of organochlorine pesticides in surface sediments and benthic organisms from Taihu Lake, China. *Chemosphere* 77: 1191-8.

RESUME

A ce jour, de nombreux polluants organiques entrent dans la composition de produits domestiques et industriels. Suite à des utilisations massives et variées, ces micropolluants sont émis et dispersés dans l'environnement et dans différentes étapes du cycle de l'eau. Ils présentent ainsi un risque sanitaire et environnemental majeur. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les pesticides, les phtalates issus des matières plastiques, les bisphénols, les produits pharmaceutiques et d'hygiène corporels (PPCP) figurent parmi les micropolluants organiques toxiques, émergents et/ou prioritaires. Présents dans les eaux de surface et souterraines, ces micropolluants menacent les ressources en eau potable, perturbent le fonctionnement des écosystèmes et impactent la santé humaine *via* la ressource en eau ou la chaîne trophique. L'adoption de la directive cadre sur l'eau (JOCE, 2000) implique une action nationale de recherche et de réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux (RSDE). La pollution induite par les micropolluants dans les milieux aquatiques est devenue une source de préoccupations très sérieuses qui nécessite la réalisation des études afin de mieux appréhender le comportement, l'origine, le devenir et l'impact de cette pollution, et d'y apporter des réponses appropriées. Néanmoins, si la nécessité de protéger la ressource en eau et les écosystèmes, les outils permettant d'apporter un diagnostic sur l'état actuel de contamination des milieux ou d'apporter des technologies moins coûteuses et efficaces pour éliminer ces micropolluants restent à définir et/ou approfondir.

Les travaux de recherches présentés dans le cadre de cette HDR se focalisent sur cette thématique des « micropolluants organiques en milieu aquatique ». Il s'agit d'une présentation de la problématique de la pollution environnementale liée aux micropolluants organiques, des méthodes adéquates de détection et de quantification. Des études de cas dans les milieux aquatiques naturels et des possibilités d'élimination, principalement dans la région Hauts de France et sur quelques sites à l'étranger (Liban, Tunisie, Sénégal, ...) sont présentées.

ABSTRACT

Large varieties of organic micro-pollutants are currently used in domestic and industrial products. The massive use of these products leads to the release of micro-pollutants into the environment and in different stages of the water cycle. Consequently, they present a major health and environmental risk. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), pesticides, phthalates from plastics, bisphenols, pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are among the toxic, emerging and/or priority organic micro-pollutants. Present in surface and ground waters, these organic micro-pollutants threaten drinking water resources; disrupt the functioning of ecosystems and can also impact human health via water resources or food chains. The adoption of Water Directive (OJEC, December 2000) involves a national action for the detection and reduction of releases of dangerous substances in water. Pollution induced by organic micro-pollutants in aquatic environments has become a very serious concern; requiring further studies to better understand the behavior, origin, fate and the impact of this kind of pollution and thus finding the appropriate solutions. Nevertheless, while the need to protect quantitatively and qualitatively water resources and ecosystems, the tools allowing to evaluate the current state of contamination of the environment or to provide less costly and more effective technologies to eliminate these micro-pollutants remain to be defined and/or deepened.

The research presented in this work is focused on organic micro-pollutants in aquatic environments. A presentation of the problem of environmental pollution related to organic micro-pollutants, the adequate methods of their detection and quantification are developed. Some case studies of contamination levels in natural aquatic environment, and elimination possibilities are given mainly in the northern French and some abroad sites in Lebanon, Tunisia and Senegal.