



HAL
open science

Les produits pharmaceutiques dans les environnements anthropisés, de la mesure de la contamination à l'information sur les usages

Thomas Thiebault

► **To cite this version:**

Thomas Thiebault. Les produits pharmaceutiques dans les environnements anthropisés, de la mesure de la contamination à l'information sur les usages. Biodiversity and Ecology. Ecole Pratique des Hautes Etudes, 2024. tel-04720770

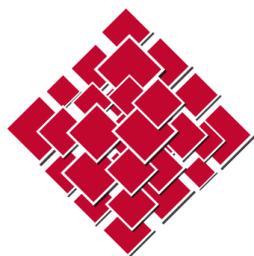
HAL Id: tel-04720770

<https://hal.science/tel-04720770v1>

Submitted on 4 Oct 2024

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.



École Pratique
des Hautes Études



Ecole doctorale EPHE 472
Mention Systèmes intégrés, environnement et biodiversité

Mémoire présenté en vue de l'obtention de
l'Habilitation à Diriger des Recherches

Soutenue le 12 février 2024

par

Thomas Thiebault
Maître de conférences EPHE
UMR 7619 METIS, Sorbonne Université/CNRS/EPHE

Les produits pharmaceutiques dans les environnements anthropisés, de la mesure de la contamination à l'information sur les usages

Pour une soutenance devant le jury présumé :

Laurence Mathieu – Maître de conférences de l'EPHE – HDR – Directrice d'HDR

Hélène Fenet – Professeure des Universités - Rapporteur

Gwenaél Imfeld – Directeur de Recherche CNRS - Rapporteur

Emmanuelle Vulliet – Directrice de Recherche CNRS - Rapporteur

Béatrice Béchet – Directrice de Recherche MTE - Examineur

María Fernanda Sánchez Goñi – Directrice d'études EPHE – Examineur

Hervé Gallard – Professeur des Universités - Examineur

Table des matières

Liste des Figures.....	5
Avant-Propos.....	7
Remerciements.....	9
Contexte Général.....	11
1. Les eaux usées, de l'épuration au suivi des usages.....	15
1.1. Préambule.....	15
1.2. Rendements épuratoires des produits pharmaceutiques.....	17
1.3. Identification de traceurs d'estimation des usages.....	20
1.4. Dynamiques temporelles des usages révélés par les eaux usées brutes.....	26
1.5. Dynamiques temporelles passées révélées par les sédiments décantés.....	28
1.6. Bilan et perspectives de recherche.....	32
2. Les minéraux argileux, un matériau clef pour la remédiation des effluents et l'atténuation des contaminants dans les cours d'eau ?.....	35
2.1. Préambule.....	35
2.2. Les argiles, brefs rappels structuraux.....	37
2.3. Tests en batchs simples, des argiles pour des propriétés d'adsorption contrastées.....	38
2.4. Adsorption compétitive, tests en batch.....	41
2.5. Tests en conditions dynamiques.....	42
2.6. Vers des matériaux hybrides ?.....	43
2.7. Bilan et perspectives de recherche.....	45
3. Les sédiments, transport et/ou enregistrement des contaminations ?.....	49
3.1. Préambule.....	49
3.2. Reconstitution des trajectoires de la contamination à partir des sédiments.....	50
3.3. Variabilité spatiale et contamination.....	54
3.4. Vers des bilans quantitatifs en phase dissoute et particulaire.....	58
3.5. Bilan et perspectives de recherche.....	61
4. Conclusions générales.....	63
4.1. Et la chimie analytique ?.....	63
4.2. Projet de recherche structurant en devenir.....	65
4.3. Et la pédagogie dans tout cela ?.....	66
5. Curriculum vitae.....	68
5.1. Parcours professionnel.....	68
5.2. Cours Universitaire.....	68
5.3. Activités pédagogiques.....	68
5.4. Activités de recherche.....	69
5.5. Activités d'expertise.....	71
5.6. Autres responsabilités collectives.....	71
5.7. Production Scientifique.....	72

Liste des Figures

Figure 1 : Schéma synthétique présentant les 3 parties structurantes de mes activités de recherche, les objets d'études et les questions associées.	14
Figure 2 : Schéma synthétique des approches utilisées dans cette section.	15
Figure 3 : Boxplots des flux journaliers pour chaque produit pharmaceutique en entrée et sortie de la STEU. Les ronds blancs indiquent les valeurs en dehors de $\pm 1,5 \sigma$; adapté de Thiebault et al. (2017) ²⁵	18
Figure 4 : Rendements épuratoires observés pour les 15 molécules cibles n=13; adapté de Thiebault et al. (2017) ²⁵	19
Figure 5 : Diagrammes en violons des ratios SMX/TMP dans la littérature en fonction de A le type de sources d'eaux usées (avec Eaux usées brutes correspondant aux eaux usées municipales indifférenciées), et B le continent sur lequel les analyses ont été effectuées. L'aire orange correspond à la variabilité du ratio SMX/TMP théorique dans les eaux après excrétion, considérant un usage exclusif du co-trimoxazole ; adapté de Thiebault (2020) ⁴²	22
Figure 6 : Evolution des flux journaliers en SMX et TMP dans les eaux brutes d'une STEU d'Orléans entre le 21 mars et le 12 juin 2016 ; Adapté de Thiebault et al. (2019) ⁴⁴	23
Figure 7 : Evolution des flux journaliers en cocaïne et benzoylecgonine dans les eaux usées brutes d'une STEU d'Orléans entre le 21 mars et le 12 juin 2016; adapté de Thiebault et al. (2019) ⁴⁴	24
Figure 8 : Boxplots des flux en semaine (boîtes blanches) et en weekend (boîtes colorées). Si différence statistiquement significative (p-value < 0.05) le pourcentage de variation est reporté pour la molécule considérée avec une couleur rouge, si augmentation le weekend et bleue si diminution ; adapté de Thiebault et al. (2017) ⁵¹	27
Figure 9 : Boxplots des flux journaliers en analgésiques et anti-inflammatoires non-stéroïdiens, du débit journalier, et des températures moyennes pour chacune des semaines de suivi. Les semaines en bleu sont les semaines de vacances scolaires, adapté de Thiebault et al. (2019) ⁴⁴	28
Figure 10 : Evolution de la granulométrie, du carbone organique total (COT) et des teneurs en quelques produits pharmaceutiques ainsi que la somme de toutes les molécules analysées (\sum_{PPs}) dans la carotte CSA03/2016-5 ; adapté de Thiebault et al. (2021) ⁵⁵	29
Figure 11 : Analyse en composante principale réalisée sur tous les échantillons (n=139) pour lesquels la granulométrie, le carbone organique total (TOC) et les produits pharmaceutiques ont été mesurés. Ces derniers sont sommés en fonction de leur état de charge à pH 7-8 soit cationique (Cat.), neutre (Neu.) et anionique (Ani.) ; adapté de Thiebault et al. (2021) ⁵⁵	30
Figure 12 : Schéma général du devenir des produits pharmaceutiques (PPs) dans le système étudié ; adapté de Thiebault et al. (2021) ⁵⁵	31
Figure 13 : Quantité adsorbée maximale en produits pharmaceutiques cationiques (losanges rouges) et zwitterioniques (triangles bleus) en fonction de la capacité d'échange cationique (CEC) des minéraux argileux, pour une concentration relative initiale en molécule > 0.8 CEC ; adapté de Thiebault (2020). ⁸⁴	39
Figure 14 : Données issues de la littérature évaluant l'impact de la concentration en NaCl (A) ou de la température (B) sur la partition solide/liquide ($\log K_d$) des produits pharmaceutiques sur les argiles en fonction des mécanismes d'adsorption ; adapté de Thiebault (2020). ⁸⁴	40
Figure 15 : Evolution du C/C ₀ des molécules chargées négativement (A) et positivement (B) en fonction de la composition de la solution, eau pure (S) ou eau usée traitée (N) et de la pression d'injection de 1 ou 2 bars ; adapté de Thiebault et al. (2016) ⁹³	43
Figure 16 : Isotherme d'adsorption du diclofénac sur de la montmorillonite organo-modifiée à 4 CEC avec du BDTA (i.e. tensioactif cationique) pour 4 températures ; De Oliveira et al. (2017) ⁹⁴	44

Figure 17 : (A) Isothermes d'adsorption de trois psychotropes sur de la montmorillonite sodique pour 3 valeurs de pH, et (B) évolution de la distance basale de l'argile à pH 7.5 en fonction de la concentration initiale en psychotrope utilisé ; adapté de Thiebault & Boussafir (2019).⁹⁹.. 45

Figure 18 : Schéma synthétique des approches utilisées dans cette section 49

Figure 19 : (A) site de carottage et rejets d'eaux usées traitées proches, (B) teneurs en produits pharmaceutiques quantifiés dans les sédiments (ng.g⁻¹), l'étoile jaune correspond à la date d'AMM des molécules et (C) Evolution temporelle des capacités de traitement et des technologies épuratoires des stations d'épuration rejetant leurs effluents dans le périmètre ;adapté de Thiebault et al. (2021)¹¹⁸ 51

Figure 20 : (A) Carte de situation des 20 stations de prélèvements avec les étoiles jaunes marquant les rejets d'eaux usées traitées, (B) Teneurs sédimentaires (étoiles oranges pour les teneurs quantifiables, et ronds gris pour les teneurs non détectables ou non-quantifiables) et concentrations dissoutes (carrés bleus) de 4 contaminants organiques pour la campagne d'octobre 2020 en comparaison avec d'autres paramètres, et (C) carte de chaleur des coefficients de corrélation entre les teneurs sédimentaires en contaminants organiques et quelques paramètres géochimiques des sédiments ; adapté de Le Gaudu et al. (2022)¹³⁰ 55

Figure 21 : Carte de situation (gauche) des prélèvements de sédiments de fonds (BLS et EG) et sédiments en suspension (SPM) et dynamiques spatiales et temporelles des paramètres géochimiques et de sommes de contaminants organiques neutres pour la partie haute et cationiques en dessous. Les points de rejets d'eau usée traitée sont notifiés avec une flèche rouge ; adapté de Ledieu et a. (2021)¹³³ 57

Figure 22 : Bassin versant de l'Egoutier, avec représentées les stations de suivi (adapté de Ledieu et al. 2020)..... 59

Figure 23 : Concentrations moyennes en carbamazépine, tramadol et kétoprofène estimées à partir des POCIS pour l'année 2021 (gauche), Teneurs en carbamazépine et tramadol (kétoprofène non-détecté) dans les MES et sédiments (droite)..... 60

Avant-Propos

Ce document synthétise l'ensemble des activités de recherche auxquelles j'ai participé depuis l'obtention de mon doctorat en 2015, jusqu'aux travaux plus récents après mon recrutement en tant que Maître de conférences de l'École Pratique des Hautes Études – PSL en 2018. Deux contrats post-doctoraux se sont intercalés entre ces deux moments. Le second, effectué à l'Institut des Sciences des Matériaux de Mulhouse entre 2017 et 2018 et portant sur l'adsorption des radionucléides sur des argiles organo-modifiées ne sera que brièvement évoqué dans le présent texte du fait de l'éloignement thématique par rapport à mes questions de recherche actuelles.

Celles-ci ont évolué au gré de mon parcours, car après une formation en géosciences à l'université de Poitiers, je m'orientai vers la pédologie en master à Orléans, notamment suite à un stage sur les pratiques agroécologiques dans la zone soudano-sahélienne au Burkina Faso. A la suite d'un imbroglio administratif dont nos organisations ont le secret, le financement de thèse associé a été annulé en septembre 2012. Par un heureux concours de circonstances, Mohammed Boussafir cherchait pour novembre 2012 un doctorant sur l'adsorption des produits pharmaceutiques sur les argiles naturelles et modifiées. Bien que thématiquement éloigné de mes premiers balbutiements dans le monde de la recherche, ce sujet m'a permis de m'épanouir et de jouir d'une grande latitude dans son appropriation et sa conduite alors que je partais d'assez loin.

A l'issue de ma thèse à l'ISTO, un premier post-doctorat au sein du même laboratoire m'a permis d'appliquer les mêmes méthodes pour caractériser le devenir environnemental des composés cible et ce fut dès lors l'initiation de questions de recherche centrées autour du couplage entre l'observation et la simulation au laboratoire du devenir des produits pharmaceutiques. Le second post-doctorat précédemment évoqué, dans un laboratoire très dynamique et entouré de collègues bienveillants et brillants a fortement contribué à mon souhait de poursuivre dans la recherche académique.

La mise au concours en 2018 du poste de MCF de l'EPHE que j'occupe aujourd'hui est un second hasard heureux du fait de l'alignement thématique avec mes activités antérieures et mes souhaits, car portant sur le devenir des micropolluants organiques dans les écosystèmes anthropisés.

J'essaye depuis lors d'appréhender cette grande question à travers quelques marottes personnelles, comme la partition solide/liquide des contaminants, dans un cadre de travail stimulant au sein de l'UMR METIS et en collaboration avec des collègues et étudiants dont les contributions ne se limitent pas aux seules valorisations.

« On a des plans, et des idées à quoi l'on tient. Vieilles idées, idées solides, et qui ont ceci d'admirable que le réel doit accepter leur loi sous peine de n'être plus qu'un mythe »

Maurice Genevoix, *Ceux de 14*

Remerciements

Je remercie en premier lieu les membres du jury, Béatrice Béchet, Hélène Fenet, María Fernanda Sánchez Goñi, Gwenaël Imfeld, Hervé Gallard et Emmanuelle Vulliet pour avoir accepté de réaliser une relecture critique de ce document de synthèse.

Je remercie ensuite très sincèrement Laurence Mathieu, qui m'a accompagné dans la rédaction de ce manuscrit et a accepté d'être ma garante d'habilitation.

A l'équipe de direction de l'UMR METIS, dont notamment Jean-Marie Mouchel, directeur d'UMR depuis mon arrivée pour le soutien avisé. A Sylvie Derenne, responsable du département Biogéochimie lors de ma prise de fonction pour son soutien bienveillant.

Aux collègues de l'équipe Contaminants Organiques, Fabrice Alliot, Hélène Blanchoud, Annie Desportes, Aurélie Goutte, Elodie Guigon et Sira Traoré, pour l'atmosphère de travail sereine, dynamique et positive dans laquelle nous évoluons.

Aux collègues de l'UMR METIS, pour rendre le quotidien stimulant et bienveillant.

Aux collègues avec lesquels j'ai pu collaborer, en particulier Jérémy Jacob, Anaëlle Simonneau, Jocelyne Brendlé, Lionel Limousy, Frédéric Delarue, Mohammed Boussafir, Régis Moilleron, Thierry Berthe, Christine Franke, Catherine Carré, Danièle Valdès parmi bien d'autres, pour l'exigence scientifique et l'ouverture intellectuelle permise.

Aux étudiantes et étudiants que j'ai encadrés, en particulier Lucie Monnin, Lauriane Ledieu, Maëlla Le Gaudu, Camille Asselin, Robert Raffi Awedissian, auxquels je souhaite une belle carrière et que je remercie pour leur contribution significative à ces travaux.

Aux deux doctorants actuellement sous mon co-encadrement, Gauthier Bernier-Turpin et Owen Daniel, que je remercie de leur implication sans faille dans leur sujet ainsi que pour leur grande maturité scientifique et intellectuelle.

Aux collègues qui participent à la belle aventure qu'a été la construction de la formation Sciences pour un Monde Durable et que sera sa pérennisation, en particulier les équipes de direction de PSL, Coralie Chevallier et Alain Fuchs pour leur confiance accordée.

A notre cadre institutionnel, que ce soit à l'EPHE-PSL ou à Sorbonne Université, pour l'appui logistique, technique et administratif et contribuer à faire que le métier de Maître de conférences est si stimulant et riche.

Aux organismes de financement pour la confiance accordée à travers différents types de financement.

Enfin, à mes amis et ma famille, en particulier Sarah et Simon pour rendre le quotidien gai et positif, et pour leur soutien sans équivoque.

Contexte Général

L'imprégnation de tous les compartiments environnementaux par les contaminants organiques à intérêt émergents constitue une problématique avérée depuis une quarantaine d'années, période à laquelle les premières études ont été publiées. Bien que le périmètre précis des contaminants à intérêt émergents soit difficile à définir,¹ cette terminologie étant elle-même évolutive au gré des recherches, il est plus aisé de délimiter les composés qui en sont exclus. Ainsi, les contaminants particulièrement rémanents et hydrophobes, comme certains produits phyto-pharmaceutiques organo-chlorés, ou encore les polychlorobiphényles (PCBs), sont considérés comme des polluants organiques persistants (POPs) depuis la signature de la convention de Stockholm en 2001.

Cette soustraction réalisée, il demeure une très grande diversité de molécules, avec des propriétés physico-chimiques très variées (*i.e.* hydrophobicité, ionisation) et relatives à des usages très divers. Parmi celle-ci, les produits pharmaceutiques ont bénéficié d'un effort de recherche important depuis la fin des années 1990. L'une des spécificités de ces molécules, est que c'est la consommation puis l'excrétion par les urines et fèces, et ainsi l'utilisateur lui-même, qui génère la contamination.

La principale voie de transfert des produits pharmaceutiques vers les environnements aquatiques est donc le rejet des eaux usées traitées par les stations d'épuration. D'autres sources, notamment par les industries pharmaceutiques elles-mêmes,² ainsi que les médicaments à usage vétérinaire existent, mais sont soit très localisées pour les premières, soit fortement focalisées sur quelques solutions thérapeutiques pour les secondes (*i.e.* notamment certains antibiotiques).³

Présentant des succès indéniables depuis l'après-guerre dans l'amélioration de la santé des populations, le très fort développement de l'industrie pharmaceutique a généré une très grande diversification des produits de santé, avec à l'heure actuelle autour de 3000 principes actifs autorisés dans l'Union Européenne. Cette diversité recouvre une grande disparité d'usage, avec dans le cas français certaines molécules utilisées en quantités « élevées » comme la metformine ($\sim 400 \text{ t.an}^{-1}$) ou le paracétamol ($\sim 1000 \text{ t.an}^{-1}$) si l'on estime le tonnage du principe actif sans les excipients, tandis que pour d'autres, les usages sont beaucoup plus limités autour de quelques g.an^{-1} . Ces usages, qui ont doublé durant les années 80-90 pour se stabiliser (pour la France) sur la période récente, ont impacté la qualité des milieux aquatiques.⁴

La principale raison est l'inadéquation des chaînes de traitement des eaux usées existantes avec l'objectif d'épurer les composés xénobiotiques. En effet, les traitements actuels n'ont pas pour but une épuration totale, mais plutôt un abattement significatif de certains paramètres physico-chimiques, tout en misant sur les capacités d'atténuation naturelle du milieu aquatique pour parfaire l'épuration.⁵ Il existe donc un hiatus concernant les composés xénobiotiques comme les produits pharmaceutiques, dont la présence même dans les environnements aquatiques pose

¹ S. SAUVÉ et M. DESROSIERS, A review of what is an emerging contaminant, *Chemistry Central Journal*, 8, 1 (2014), 15.

² G.A. KHAN *et al.*, Occurrence and Abundance of Antibiotics and Resistance Genes in Rivers, Canal and near Drug Formulation Facilities – A Study in Pakistan, *PLOS ONE*, 8, 6 (2013), e62712.

³ L.E. ROBLES-JIMENEZ *et al.*, Worldwide Traceability of Antibiotic Residues from Livestock in Wastewater and Soil: A Systematic Review, *Animals*, 12, 1 (2022), 60.

⁴ T. BRODIN *et al.*, Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems—impacts through behavioural alterations, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 369, 1656 (2014), 20130580.

⁵ G. CRINI et E. LICHTFOUSE, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environmental Chemistry Letters*, 17, 1 (2019), p. 145-155.

question, au-delà de leur concentration,⁶ et pour lesquels les rendements épuratoires sont aujourd'hui insuffisants.⁷

La presque inexistante valorisation (économique, énergétique, *etc.*) des eaux usées traitées, par absence de réutilisation secondaire,⁸ l'absence de réglementations claires pour les traiteurs d'eau ainsi que la prise en compte aléatoire des impacts de la présence de ces contaminants dans les environnements aquatiques, limitent fortement le développement de traitements tertiaires efficaces pour ôter totalement ces contaminations, à l'inverse de ce que l'on peut observer pour le traitement des eaux potables (ce qui n'empêche pas quelques problématiques de contamination de celles-ci sur des territoires spécifiques).

Au niveau communautaire, la mise en place de la directive cadre sur l'eau impose un suivi de substances dites prioritaires au nombre de 33, parmi lesquelles principalement des produits phyto-pharmaceutiques (*e.g.* atrazine, endosulfan, isoproturon) les HAPs (*i.e.* hydrocarbures aromatiques polycycliques) et des composés inorganiques (Hg, Pb, Ni). La notion « prioritaire » est produite par le croisement de plusieurs paramètres (toxicité, bioaccumulation, persistance) duquel résulte des recommandations d'interdiction ou de limitation des usages. En accompagnement de ces molécules, une liste de substances dites sous vigilance (ou sous surveillance) est également régulièrement promulguée avec révision régulière du statut (dernièrement tous les deux ans). Il s'agit ici d'imposer la surveillance de certaines substances pouvant présenter un problème environnemental dans le but d'acquiescer suffisamment de données pour une évaluation correcte de la qualité des milieux. Par exemple, en 2013, 4 molécules pharmaceutiques, le diclofénac et 3 hormones (E1, E2 et estrone) ont été introduites dans cette liste avant d'en être ôtées quelques années plus tard. En juillet 2022, ce sont 11 produits pharmaceutiques et dérivés qui ont été ajoutés dans cette liste,⁹ montrant bien à la fois les questions demeurant irrésolues sur les impacts potentiels de ces composés mais également l'inquiétude face à des contaminations quasi ubiquistes (notamment pour la metformine et la carbamazépine).¹⁰

Cette obligation de surveillance de la qualité des milieux aquatiques se traduit par l'acquisition de données de contamination, principalement des masses d'eau, à grande échelle et pas de temps régulier permettant de réaliser des chroniques pour les périodes suivies, outil précieux pour estimer l'imprégnation des masses à des échelles nationales à pluri-nationales.¹¹

Au-delà de la quantification de la contamination sur les périodes récentes, il est également intéressant de tenter d'évaluer l'évolution temporelle de celle-ci sur le temps long, par exemple depuis la date de mise sur le marché des molécules considérées. Un outil performant à considérer pour l'analyse rétrospective de la contamination (ou rétro-observation) est l'archive sédimentaire, très étudiée pour caractériser les trajectoires historiques de contaminations en molécules hydrophobes, ou en contaminants inorganiques (généralement affines avec la phase particulaire). L'analyse des produits pharmaceutiques dans les sédiments est cependant moins fréquente. Pourtant, utiliser des données de contamination sédimentaire pour recalculer des usages passés serait particulièrement pertinent dans la projection des contaminations futures. Cette faible représentation s'explique par le caractère généralement hydrophile des molécules pharmaceutiques (pour des raisons thérapeutiques) limitant *a priori* le potentiel de les quantifier

⁶ K. NOGUERA-OVIEDO et D.S. AGA, Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment, *Journal of Hazardous Materials*, 316 (2016), p. 242-251.

⁷ N.H. TRAN, M. REINHARD et K.Y.-H. GIN, Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review, *Water Research*, 133 (2018), p. 182-207.

⁸ Y. ZHANG et Y. SHEN, Wastewater irrigation: past, present, and future, *WIREs Water*, 6, 3 (2019), e1234.

⁹ Commission Implementing Decision (EU) 2022/1307 of 22 July 2022 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy (2022), en ligne <http://data.europa.eu/eli/dec_impl/2022/1307/oj/eng>.

¹⁰ J.L. WILKINSON *et al.*, Pharmaceutical pollution of the world's rivers, *PNAS* 119, 8 (2022), e2113947119.

¹¹ R. LOOS *et al.*, EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, *Env. Pollution*, 157, 2 (2009), p. 561-568.

dans les phases particulaires. Un autre élément qui a pu être considéré comme limitant est la possibilité de (bio)dégradation *in situ*, en effet, si l'analyse de composés rémanents sur des échelles de temps parfois très longues, apparaît comme possible, pour les molécules pseudo-persistantes comme les produits pharmaceutiques ce fut longtemps, et sans doute encore, très discuté.¹²

Or la différence majeure lorsque l'on évalue la contamination de la matrice dissoute, ou des matrices sédimentaires, est qu'il est nécessaire d'évaluer la partition particulaire/dissous composé par composé. En effet, les matrices particulaires ne sont jamais contaminées *a priori* par les produits pharmaceutiques, mais le deviennent lors du transfert de ces derniers dans les masses d'eaux. Aussi, il est nécessaire de comprendre quels sont les paramètres influençant la proportion relative de molécules qui s'adsorbent, et qui peuvent être multiples en fonction des contaminants considérés ou des caractéristiques organo-minérales des solides.

Car si concernant les contaminants organiques hydrophobes, le rôle du taux de carbone organique présent dans les matrices particulaires influence très fortement l'adsorption, permettant même de normaliser les teneurs mesurées en fonction de ce seul paramètre,¹³ il n'en est pas de même pour les molécules hydrophiles et généralement ionisées que sont les produits pharmaceutiques. Il apparaît nécessaire notamment de comprendre le rôle des surfaces minérales, plutôt hydrophiles également, dans cette adsorption pour évaluer si au-delà des constantes de partition comme le $\log K_{ow}$ (coefficient de partition octanol/eau), le rôle de l'état d'ionisation des molécules ne serait pas à prendre en considération.

Si les rôles respectifs, voire cumulés, de la minéralogie et de la composition organique des matrices est importante, de nombreuses approches ont été développées pour proposer des solides (*e.g.* charbon actif, argiles) comme solution de remédiation.¹⁴ Aussi, il est tentant de considérer que l'observation *in situ* des phases porteuses de contaminants, ou favorisant l'accumulation de ceux-ci, pourraient, à partir d'une compréhension fine des processus d'adsorption, permettre d'utiliser ces adsorbants pour la remédiation des milieux contaminés.¹⁵ Tout l'enjeu étant d'être en capacité de déterminer les contributions respectives de chacune des phases dans l'adsorption.

Pour ce faire, la réalisation d'expérimentations en conditions contrôlées au laboratoire est souvent indispensable pour réduire la complexité des matrices, en utilisant des conditions expérimentales transposables pour tout ou partie au milieu « naturel » afin d'aboutir à une meilleure compréhension des processus ou dans les conditions d'opération de la solution de remédiation envisagée.

Ce couplage entre simulations en laboratoire et expérimentations de terrain est une approche qui permet donc d'éclairer les observations effectuées sur le terrain en comprenant les contributions respectives de chacun des processus. Or, la bonne connaissance de ces processus est un préalable permettant une compréhension fine, et partant, de pouvoir étendre les observations à une échelle (spatiale ou temporelle) plus large. Ce qui nous intéresse particulièrement ici, c'est d'essayer de maintenir un lien quantitatif entre les usages en produits pharmaceutiques et la contamination environnementale (eau, sédiments). Pour ce faire, au-delà de la caractérisation de la productivité des sources (*i.e.* consommation/excrétion), les variations

¹² F. LIU, A.H. NIELSEN et J. VOLLERTSEN, Sorption and Degradation Potential of Pharmaceuticals in Sediments from a Stormwater Retention Pond, *Water*, 11, 3 (2019), p. 526.

¹³ O.G. CASTRO et C. VALE, Total PCB-organic matter correlation in sediments from three estuarine areas of Portugal, *Netherland Journal of Aquatic Ecology*, 29 (1995), p. 297-302.

¹⁴ J.R. DE ANDRADE *et al.*, Adsorption of pharmaceuticals from water and wastewater using nonconventional low-cost materials: a review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 9 (2018), p. 3103-3127.

¹⁵ S.T.J. DROGE et K.-U. GOSS, Development and Evaluation of a New Sorption Model for Organic Cations in Soil: Contributions from Organic Matter and Clay Minerals, *Environmental Science & Technology*, 47, 24 (2013), p. 14233-14241.

des flux de contaminants au sein de différentes matrices de transfert (Figure 1) comme les eaux usées brutes et les eaux usées traitées notamment sont à prendre en considération au premier chef. En effet, le passage en station de traitement des eaux usées (STEU) modifie fortement le cortège des contaminants. Appréhender cette modification d'un point de vue quantitatif est donc un préalable nécessaire avant de s'intéresser au devenir et à l'atténuation naturelle de ces molécules dans les eaux continentales, ce fera l'objet de la première section.

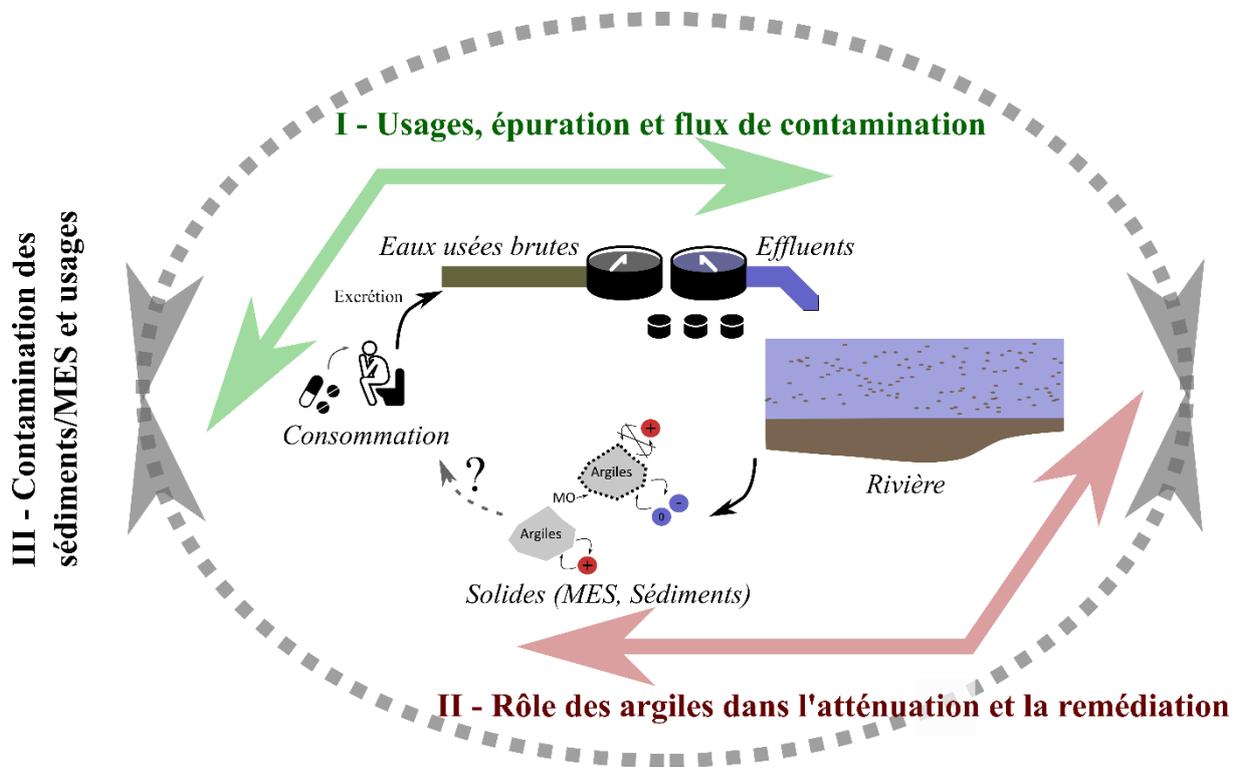


Figure 1 : Schéma synthétique présentant les 3 parties structurantes de mes activités de recherche, les objets d'études et les questions associées.

Dans un second temps, l'impact des propriétés physico-chimiques spécifiquement des minéraux argileux dans le devenir des contaminants organiques sera abordé, à partir de simulations expérimentales au laboratoire en utilisant des matrices de plus en plus complexes pour aboutir à des essais en matrices naturelles.

Enfin, éclairés par les deux premières sections, nous terminerons par la compréhension des flux de contaminants organiques rejetés dans l'environnement, dégradés et/ou se partitionnant entre les phases dissoutes et particulaires. Le couplage entre observation et rétro-observation, dans le but d'utiliser les concentrations environnementales pour estimer les usages historique, et d'un point de vue quantitatif, sera abordé.

1. Les eaux usées, de l'épuration au suivi des usages.

1.1. Préambule

Dans les pays bénéficiant d'un réseau d'assainissement collectant de manière efficace et quasi complète les eaux usées, ce qui est théoriquement le cas pour les agglomérations en Europe communautaire depuis 2000 suivant l'application de la directive sur le traitement des eaux résiduaires urbaines de 1991,¹⁶ on peut considérer que la STEU est une charnière essentielle entre la production des eaux brutes et les milieux aquatiques, diversement impactés par les eaux usées traitées. Il n'est pas inutile d'insister sur les deux aspects, c'est-à-dire sur la dimension amont de l'installation, collectant des eaux usées générées par un bassin de populations et d'activités, et sur la dimension aval, soit les masses d'eau. Ainsi, on peut considérer la station d'épuration comme un lieu clef centralisant les flux de contaminants organiques et les informations associées, et contrôlant pour partie la contamination environnementale en aval (Figure 2).

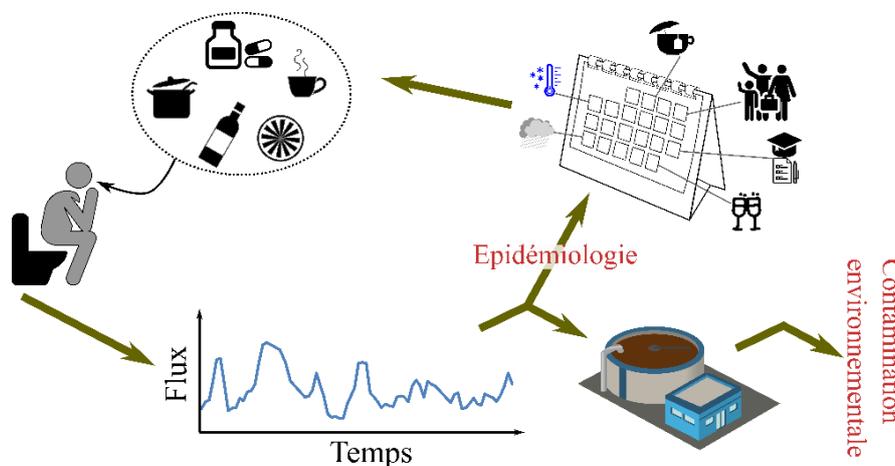


Figure 2 : Schéma synthétique des approches utilisées dans cette section.

Le rejet constant d'effluents contaminés entraîne une contamination ubiquiste au sein de nombreux compartiments environnementaux tels que les rivières, les eaux souterraines, les sédiments et *in fine* les eaux de mer, et soulève des questions écotoxicologiques difficiles à évaluer pour les biocénoses (*e.g.* effet cocktail, toxicité chronique). Un exemple fortement discuté actuellement est le devenir des antibiotiques au sein des réseaux d'assainissement. Celui-ci est particulièrement préoccupant en raison de l'augmentation de la résistance bactérienne et de la propagation des gènes de résistance aux antibiotiques, principalement générée à la fois par l'augmentation de la consommation mondiale d'antibiotiques (pour les usages humains et vétérinaires) et potentiellement par l'exposition chronique des communautés bactériennes aux eaux usées contaminées.¹⁷

Parmi les possibilités généralement évoquées pour répondre à cette problématique, une amélioration des traitements épuratoires est régulièrement avancée, bien que les évolutions réglementaires soient retardées du fait de la très forte hétérogénéité des qualités de traitement actuellement constatée.¹⁸

¹⁶ EUROPEAN COMMISSION, Directive 91/271/CEE of the Council of 21 May 1991, related to Urban Waste Water Treatment, *Offic. J. Europ. Union* L135 (1991), p. 40-52.

¹⁷ B.G. BELL *et al.*, A systematic review and meta-analysis of the effects of antibiotic consumption on antibiotic resistance, *BMC Infectious Diseases*, 14, 1 (2014), 13.

¹⁸ B. PETRIE, R. BARDEN et B. KASPRZYK-HORDERN, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Research*, 72 (2015), p. 3-27.

Toutefois, il apparaît central d'être en capacité de déterminer les flux et/ou concentrations émis en fonction des typologies d'agglomérations et de traitements épuratoires, revenant à considérer les sources ponctuelles comme participant de manière constante à l'émission des contaminants vers l'environnement. Ce point sera évoqué dans la première sous-section (§1.2.).

A l'inverse, cette évaluation quantitative des contaminants émis, en changeant de paradigme, pourrait permettre de caractériser les usages et expositions des personnes présentes sur la zone de collecte. C'est tout l'enjeu d'une discipline appelée épidémiologie basée sur les eaux usées, développée au mitan des années 2000 sur les usages en drogues illicites,¹⁹ avec la volonté de démontrer qu'il est possible de maintenir un lien quantitatif entre les usages par les populations et les flux excrétés mesurés dans les eaux usées brutes. Dans cette discipline en plein essor, d'autres usages sont désormais suivis, tels les produits pharmaceutiques mais également de manière plus exploratoire le bol alimentaire avec la volonté d'éclairer les disparités socio-économiques en fonction des dynamiques spatio-temporelles des contaminants et marqueurs dans les eaux usées brutes.²⁰ La pandémie de Covid19, a systématisé ce type de suivi à l'échelle international sur des cibles biologiques pour tenter d'objectiver les évaluations du nombre de personnes infectées.²¹ Toutefois, il apparaît nécessaire de poursuivre la consolidation de ces approches, avant de tenter de faire communiquer les données mesurées dans les eaux usées, avec d'autres types de données, notamment sociologiques ou issues des recensements, points abordés dans la seconde sous-section (§1.3.).

Enfin, l'objectif final est d'évaluer le potentiel, de ce qui n'est au départ qu'une évolution de concentration dans les eaux usées brutes, pour retracer des usages.²² Pour ce faire, des corrections sont nécessaires, comme par exemple convertir les concentrations en flux excrétés, puis consommés.²³ Deux grands types d'approches sont possibles, des suivis de dynamiques temporelles ou spatiales. Ces dynamiques peuvent être confrontées à l'usage supposé des usages (*i.e.* utilisation épisodique, utilisation chronique), fournissant des informations quantitatives sur les pratiques des personnes situées sur la zone de collecte. Quelques résultats obtenus sur les dynamiques temporelles de produits pharmaceutiques ou drogues illicites seront présentés (§1.4.). Puis dans un second temps, un premier essai utiliser cette même approche, mais à visée de rétro-observation, sur des sédiments collectés un bassin de dessablement sur un réseau unitaire seront exposés (§1.5.).

¹⁹ E. ZUCCATO *et al.*, Estimating Community Drug Abuse by Wastewater Analysis, *Environ Health Perspectives*, 116, 8 (2008), p. 1027-32.

²⁰ P.M. CHOI *et al.*, Social, demographic, and economic correlates of food and chemical consumption measured by wastewater-based epidemiology, *PNAS* (2019), 201910242.

²¹ N. CLUZEL *et al.*, A nationwide indicator to smooth and normalize heterogeneous SARS-CoV-2 RNA data in wastewater, *Environment International*, 158 (2022), 106998.

²² T. BOOGAERTS *et al.*, Current and future perspectives for wastewater-based epidemiology as a monitoring tool for pharmaceutical use, *Science of The Total Environment*, 789 (2021), 148047.

²³ D.R. BAKER, L. BARRON et B. KASPRZYK-HORDERN, Illicit and pharmaceutical drug consumption estimated via wastewater analysis. Part A: Chemical analysis and drug use estimates, *Science of The Total Environment*, 487 (2014), p. 629-641.

1.2. Rendements épuratoires des produits pharmaceutiques

Les STEUs à boues activées sont actuellement la technologie la plus courante, notamment dans les zones urbaines, et donc la plus étudiée. Ce type de station, s'appuyant sur les capacités de dégradation des matières organiques par des micro-organismes, qui en s'agrégeant forment les dites boues activées, permet généralement, en complément d'un traitement primaire (*i.e.* clarifloculation), d'atteindre les seuils de qualité physico-chimique fixés par la réglementation.

Ceux-ci sont déterminés en termes d'épuration minimale et de concentration maximale rejetée dans les effluents pour 3 paramètres (en complément du pH et de la température) dans les zones dites « normales », la DBO5 (demande biochimique en oxygène à 5 jours), la DCO (demande chimique en oxygène) et les MES (matières en suspension) auxquels s'ajoutent deux paramètres complémentaires en zones dites « sensibles » (*i.e.* à l'eutrophisation), que sont l'azote total et le phosphore total. Si la technologie générale demeure la même, de nombreuses variations locales existent, notamment en ce qui a trait aux alternances de conditions d'oxygénation favorables à l'élimination de l'azote (couple nitrification/dénitrification) et au piégeage du phosphore par déphosphatation chimique et biologique.

En considérant les rendements épuratoires des produits pharmaceutiques lors de leur transfert en STEU, on peut soit essayer d'identifier l'unité de traitement au sein de laquelle l'abattement est le plus important,²⁴ ou acquérir suffisamment d'échantillons pour comparer les données d'abattement des produits pharmaceutiques à celles des paramètres réglementaires, dont les voies de dégradation sont connues. Nous avons testé cette seconde voie, qui permet d'aller au-delà de considérer soit la biodégradation soit l'adsorption/précipitation avec les boues comme mécanismes de dégradation, testé ici en entrée et sortie d'une STEU à Orléans.

Cette STEU à boues activées a une capacité de 94 000 EH (équivalent-habitant) et dans le cadre du projet HaRPe (Région Centre Val-de-Loire, PI : M. Boussafir, ISTO) nous avons pu bénéficier d'aliqots de chaque prélèvement hebdomadaire effectué par la station dans le cadre de l'autosurveillance sur la période d'avril à août 2015. Ce projet avait pour but de développer des matériaux lamellaires pour épurer les produits pharmaceutiques sous forme de traitement tertiaire, et ce suivi était nécessaire pour mieux contraindre nos conditions expérimentales. En se greffant sur ces échantillons, nous avons accès à la mesure des paramètres réglementaires, et surtout bénéficions d'un prélèvement composite asservi au débit en entrée et en sortie de la STEU permettant de réaliser des bilans quantitatifs, pour un total de 13 échantillons.²⁵

15 produits pharmaceutiques ont été recherchés, liste assez restreinte car les quantifications ont été réalisées en CG-SM (chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) avec une étape de dérivatisation avec du N-tert-Butyldimethylsilyl-N-methyltrifluoroacetamide (MTBSTFA),²⁶ permettant de silyler certaines fonctions chimiques ce qui améliore la volatilité des molécules cibles. Les produits pharmaceutiques étant peu volatils et plutôt polaires, ils sont généralement considérés comme peu adaptés pour cette méthode d'analyse.²⁷ Toutefois, nous avons obtenu des limites analytiques satisfaisantes (10^1 à 10^2 ng.L⁻¹ dans l'eau usée brute ou traitée), sachant que la sensibilité n'est pas forcément l'enjeu le plus important lorsque l'on analyse des matrices comme les eaux usées.

²⁴ B. PETRIE *et al.*, Fate of drugs during wastewater treatment, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 49, (2013), p. 145-159.

²⁵ T. THIEBAULT, M. BOUSSAFIR et C. LE MILBEAU, « Occurrence and removal efficiency of pharmaceuticals in an urban wastewater treatment plant: mass balance, fate and consumption assessment », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 3 (2017), p. 2894-2902.

²⁶ C. SCHUMMER *et al.*, Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis, *Talanta*, 77, 4 (2009), p. 1473-1482.

²⁷ A. TOGOLA et H. BUDZINSKI, Analytical development for analysis of pharmaceuticals in water samples by SPE and GC-MS, *Anal Bioanal Chem*, 388, 3 (2007), p. 627-635.

Sur les 15 molécules recherchées, les trois molécules présentant les concentrations médianes dans les eaux usées brutes les plus élevées (*i.e.* supérieures à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$), étaient l'acide salicylique (dérivé de l'aspirine), l'aténolol et le paracétamol. En entrée de la STEU, une fréquence de quantification de 100% n'a pas été obtenue pour deux molécules, le diazépam et le gemfibrozil, probablement causée par des limites de quantification trop élevées. Dans les eaux usées traitées, les composés les plus abondants étaient l'oxazépam, le tramadol et l'aténolol, avec des concentrations médianes allant jusqu'à $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$. D'autres molécules, telles que le métoprolol et le diclofénac, ont présentées des concentrations maximales allant jusqu'à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ mais avec des concentrations médianes inférieures à $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$. Logiquement, les fréquences de détection dans les échantillons en sortie de la STEU étaient égales ou inférieures à celles des eaux brutes.

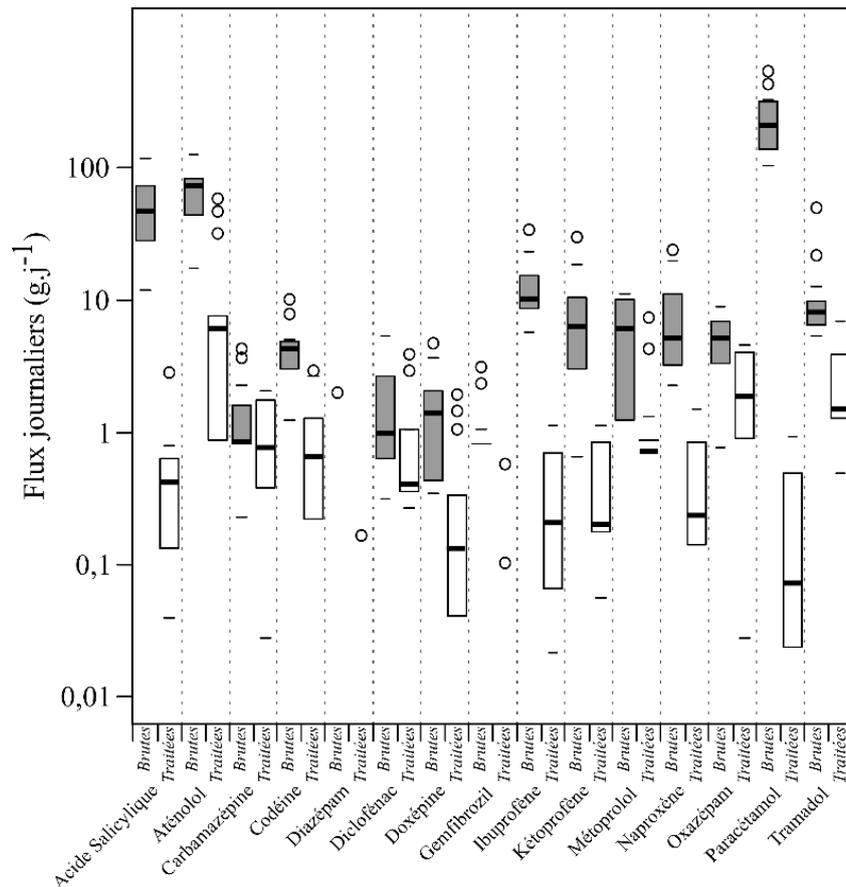


Figure 3 : Boxplots des flux journaliers pour chaque produit pharmaceutique en entrée et sortie de la STEU. Les ronds blancs indiquent les valeurs en dehors de $\pm 1,5 \sigma$; adapté de Thiebault et al. (2017)²⁵

Au-delà des valeurs de concentrations, il est intéressant de convertir celles-ci en flux massiques journaliers (Figure 3). Hormis quelques valeurs extrêmes les flux massiques dans les eaux usées brutes n'ont que peu varié au cours de ce suivi saisonnier (*i.e.* variabilité inférieure à un ordre de grandeur), confirmant de résultats trouvés par ailleurs pour ce type de molécules (*e.g.* Sui *et al.*²⁸).

Dans les eaux usées traitées, les variations de flux constatées sont beaucoup plus importantes que celles des eaux brutes, pouvant s'étendre sur trois ordres de grandeur pour une même molécule. Par exemple, le flux massique journalier de l'aténolol a varié de <LQ (limite de quantification) à 59 g.j^{-1} . Ceci nous renseigne donc sur un aspect important de contrôle de la

²⁸ Q. SUI *et al.*, Seasonal Variation in the Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Different Biological Wastewater Treatment, *Environmental Science & Technology*, 45, 8 (2011), p. 3341-3348.

variabilité de la quantité de molécules rejetée dans le milieu naturel, et qui semble plus dépendre de la stabilité de l'épuration que des flux y entrants, nous y reviendrons.

On a estimé des flux globaux moyens de 448,5 et 26,3 g.j⁻¹ respectivement en entrée et en sortie de la STEU, ce qui correspond à une élimination moyenne de 94%, très fortement portée par les très bons rendements épuratoires obtenus pour les deux analgésiques, paracétamol et acide salicylique (issu majoritairement de l'utilisation d'aspirine), molécules présentant les flux entrants les plus élevés, et des rendements épuratoires médians de 99,9 % et 99,4 % respectivement. La saison investiguée était l'été, période durant laquelle les rendements épuratoires sont de manière générale les plus élevés.²⁹

Les autres produits pharmaceutiques présentent des comportements contrastés par rapport à l'épuration avec pour trois d'entre eux, la carbamazépine, le diclofénac et l'oxazépam, des épurations négatives sur plusieurs prélèvements, ce qui fut déjà noté dans la littérature.³⁰ Pour les autres molécules recherchées, l'épuration médiane est supérieure à 80% mais avec de fortes variabilités (Figure 4), et notamment des rendements très faibles sur des jours de prélèvement présentant des taux d'abattement de l'azote total de 40% ou moins. Les autres paramètres réglementaires présentaient des rendements satisfaisants (>95%) et des variabilités moins fortes, mais l'analyse a démontré le lien entre l'épuration de la carbamazépine et la DBO5 d'un point de vue statistique.

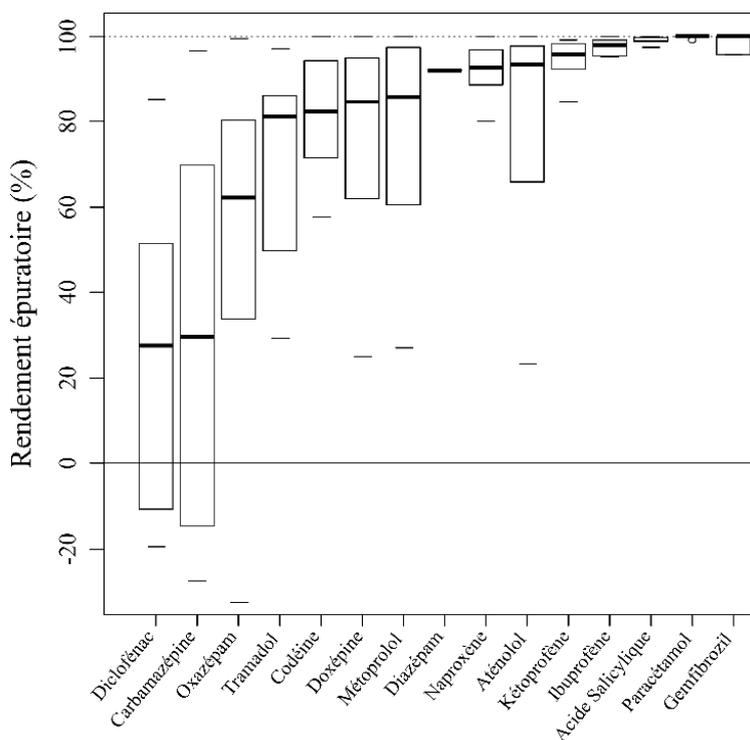


Figure 4 : Rendements épuratoires observés pour les 15 molécules cibles n=13; adapté de Thiebault et al. (2017)²⁵

Au final, au-delà du constat de rendements épuratoires contrastés pour les différents produits pharmaceutiques recherchés, déjà bien établi,³¹ cette étude aura permis de comparer la relative stabilité des flux massiques entrants quotidiennement dans la STEU par rapport aux flux

²⁹ C. DI MARCANTONIO *et al.*, Occurrence, seasonal variations and removal of Organic Micropollutants in 76 Wastewater Treatment Plants, *Process Safety and Environmental Protection*, 141 (2020), p. 61-72.

³⁰ P. VERLICCHI, M. AL AUKIDY et E. ZAMBELLO, Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review, *Science of The Total Environment*, 429, 0 (2012), p. 123-155.

³¹ C. GRANDCLÉMENT *et al.*, From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review, *Water Research*, 111 (2017), p. 297-317.

beaucoup plus variables la quittant.²⁵ Ces variations pouvant se rapporter aux conditions de fonctionnement de la STEU étudiée.

Si pour certaines molécules présentant des rendements épuratoires très élevés comme le paracétamol ou l'acide salicylique, l'impact du fonctionnement de la STEU sur le taux d'épuration n'est pas imputable à un processus en particulier, pour d'autres, cela a été rendu possible. Notamment des liens ont été proposés entre épuration de la carbamazépine et la biodégradation aérobie, entre l'épuration de la doxépine, psychotrope assez hydrophobe, et l'épuration par clarifloculation, et enfin celui l'épuration des opiacés, des β -bloquants et de l'oxazépam avec l'épuration de l'azote, qui nécessite une alternance des conditions d'oxygénation.

Aussi, pour quelques molécules, il apparaît que nos résultats pourraient conduire au développement de nouveaux outils pour une meilleure prédiction de l'évaluation de l'élimination des molécules pharmaceutiques et par conséquent de la contamination environnementale, en se basant sur le suivi d'autosurveillance des paramètres réglementaires.

1.3. Identification de traceurs d'estimation des usages

La prise de conscience de l'imprégnation des milieux aquatiques par les contaminants organiques à intérêt émergents a été suivie par une recherche des sources, puis par l'évaluation de la faisabilité de quantifier la productivité des sources (*i.e.* quantité de traceurs excrétée sur la zone de collecte). On l'a vu, une large proportion de ces molécules rejoint l'environnement suite à l'usage/exposition puis excrétion dans les eaux usées avant traitement en STEU. Dans un but de suivi des usages/exposition, et pour limiter l'effet de filtre du signal quantitatif par les stations d'épuration, dont on a vu qu'elles impactaient fortement le cortège de contaminants du fait de la très grande variabilité des taux d'épuration en fonction de propriétés des molécules malgré des flux entrants plutôt stables, s'est développée une nouvelle discipline, appelée épidémiologie basée sur les eaux usées.³²

Si dans un premier temps, l'objectif était soit de fournir des données quantitatives d'usage pour des molécules illicites (principalement les drogues),³³ soit de comprendre la variabilité temporelle des flux entrants en STEU (*cf.* partie 1.4.), il faut également revenir au postulat initial de cette discipline.

On considère que l'usage (ou l'exposition à) d'une molécule A, sera excrété sous une forme A' (qui peut dans certains cas, être A) dans les eaux usées brutes. L'analyse dans cette matrice de la forme excrétée A' permettra d'évaluer quantitativement l'usage/exposition en molécule A effectué par les citoyens sur la zone de collecte. Le point clé ici est le maintien du lien quantitatif depuis l'usage jusqu'à l'analyse en eau usée.

Ces approches mobilisent des données venant de communautés diverses, mais en premier lieu venant d'études pharmacocinétiques permettant d'évaluer le pourcentage d'excrétion d'une molécule suite à son utilisation (*e.g.* Schwartz & Rieder 1970).³⁴ De plus, il est nécessaire

³² C.G. DAUGHTON, Illicit Drugs in Municipal Sewage, *PPCPs in the Environment*, ACS Symposium 791 (2001), p. 348-364.

³³ S. KAROLAK *et al.*, Estimation of illicit drugs consumption by wastewater analysis in Paris area (France), *Forensic Science International*, 200, 1 (2010), p. 153-160.

³⁴ D.E. SCHWARTZ et J. RIEDER, Pharmacokinetics of Sulfamethoxazole + Trimethoprim in Man and Their Distribution in the Rat, *CHE*, 15, 6 (1970), p. 337-355.

d'évaluer la stabilité de la molécule une fois dans les eaux usées,³⁵ ainsi que la proportion relative de celle-ci pouvant être liée aux solides en suspension.³⁶

La bonne évaluation de ces différents paramètres, et l'estimation de leur robustesse, permet de déterminer des « bons » traceurs, permettant de maintenir le lien quantitatif entre mesure dans les eaux usées et les usages, et d'autres molécules ne le permettant pas du fait d'une dégradation trop rapide ou n'étant pas spécifique d'un usage particulier par exemple.

Car si la littérature s'est initialement focalisée sur les molécules rémanentes, comme la carbamazépine (antiépileptique)³⁷ ou l'acésulfame (édulcorant),³⁸ pour réaliser des suivis concomitants dans les eaux usées et dans les milieux aquatiques, l'utilisation de ratio entre les contaminants labiles (*e.g.* paracétamol ou caféine) et les contaminants rémanents a permis d'évaluer d'un point de vue quantitatif la contribution des eaux usées traitées dans le signal géochimique environnemental.³⁹

La recherche de traceurs moins rémanents, uniquement dans les eaux usées brutes pour estimer les usages des populations, s'est par la suite développée apportant son lot de questions sur la robustesse de cette approche.

Il est donc nécessaire de valider l'approche *in situ*, en évaluant l'évolution dans le temps de traceurs qui sont théoriquement liés. Pour ce faire, deux cibles peuvent être considérées. Soit plusieurs molécules utilisées pour un même usage de manière exclusive, soit des molécules dérivant d'un même usage (*i.e.* un composé parent et son produit de dégradation).

Le premier cas qui m'a intéressé est celui du co-trimoxazole. Cette association, combinant deux antibiotiques, le sulfaméthoxazole (SMX) et le triméthoprime (TMP) dans un rapport 5:1 (SMX:TMP) permet des effets synergiques entre les deux composés.⁴⁰ Le co-trimoxazole est considéré comme un médicament essentiel par l'Organisation mondiale de la santé, en raison de son utilisation dans le traitement de diverses infections telles que la pneumonie et l'infection des voies urinaires.

Cette association est très dominante dans la pharmacopée humaine par rapport à l'usage des molécules seules, qui est inexistant pour le SMX et rare pour le TMP (*i.e.* interdit en France en 1991, puis réautorisé en 2016 notamment pour les femmes enceintes ou en antibiothérapie pédiatrique du fait de sa bonne tolérance).⁴¹ En conséquence de nombreuses études à l'échelle internationale se sont intéressées au devenir des deux molécules pour analyser leur devenir dans les environnements anthropisés, cette association apparaissait donc comme idéale avec l'objectif de validation de l'approche.

J'ai donc réalisé une méta-analyse de toutes les références publiées analysant ces deux molécules dans les eaux usées brutes, ainsi que spécifiquement dans les effluents hospitaliers

³⁵ C. CHEN *et al.*, Evaluation of pre-analysis loss of dependent drugs in wastewater: stability and binding assessments, *Drug Testing and Analysis*, 5, 8 (2013), p. 716-721.

³⁶ J. LI *et al.*, Transformation of Illicit Drugs and Pharmaceuticals in Sewer Sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 54, 20 (2020), p. 13056-13065.

³⁷ M. CLARA, B. STRENN et N. KREUZINGER, Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration, *Water Research*, 38, 4 (2004), p. 947-954.

³⁸ M.A. MARAZUELA *et al.*, Acesulfame allows the tracing of multiple sources of wastewater and riverbank filtration, *Environmental Pollution* (2023), 121223.

³⁹ K. KURODA *et al.*, Assessment of Groundwater Pollution in Tokyo Using PPCPs as Sewage Markers, *Environmental Science & Technology*, 46, 3 (2012), p. 1455-1464.

⁴⁰ G.H. HITCHINGS, Mechanism of Action of Trimethoprim-Sulfamethoxazole—I, *J Infect Dis*, 128, Supplement_3 (1973), p. S433-S436.

⁴¹ F. CARON, V. WEHRLE et M. ETIENNE, The comeback of trimethoprim in France, *Médecine et Maladies Infectieuses*, 47, 4 (2017), p. 253-260.

et les effluents d'élevage (Figure 5) afin de déterminer si les types de sources pouvaient impacter le ratio observé dans les eaux usées.⁴²

On peut remarquer que seule la source des effluents d'élevage, bien que faiblement représentée, diverge significativement des autres et illustre un usage du SMX seul plus marqué, là où la variabilité des ratios dans les effluents hospitaliers ne se distingue pas de celle des eaux usées brutes dites municipales.

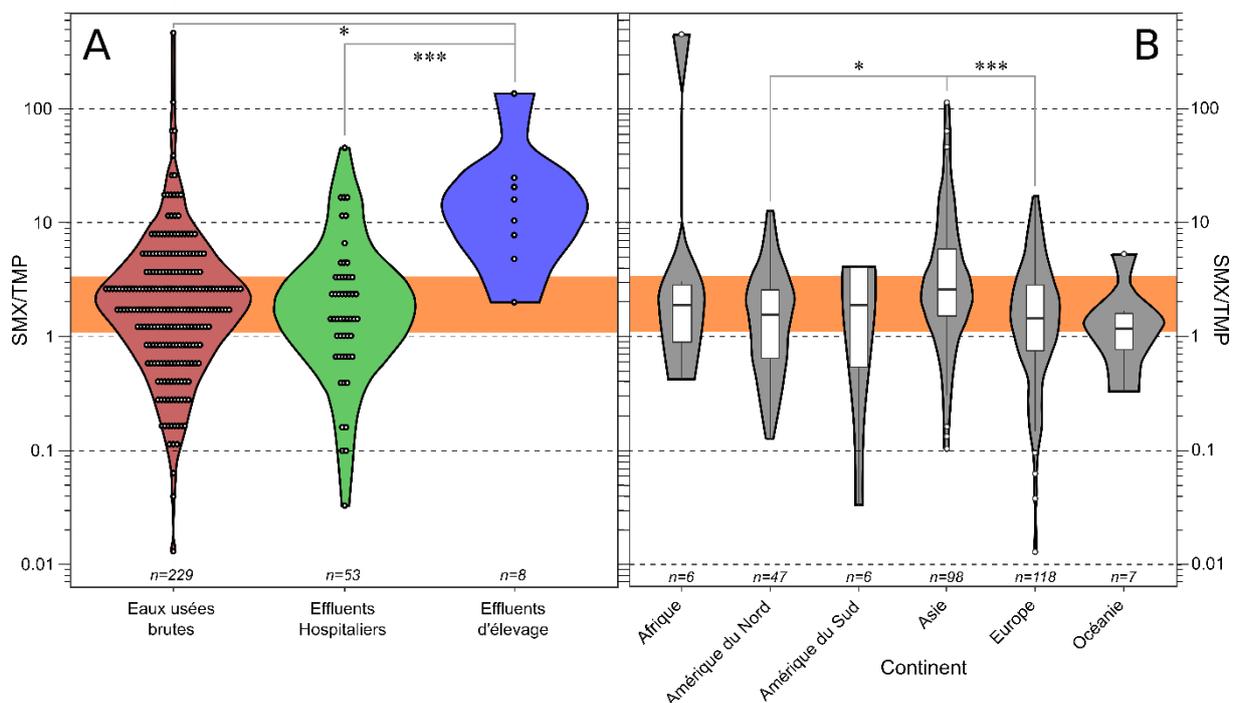


Figure 5 : Diagrammes en violons des ratios SMX/TMP dans la littérature en fonction de A le type de sources d'eaux usées (avec Eaux usées brutes correspondant aux eaux usées municipales indifférenciées), et B le continent sur lequel les analyses ont été effectuées. L'aire orange correspond à la variabilité du ratio SMX/TMP théorique dans les eaux après excrétion, considérant un usage exclusif du co-trimoxazole ; adapté de Thiebault (2020)⁴²

A l'échelle internationale, trois continents ont davantage bénéficié d'analyses, à savoir l'Amérique du Nord, l'Europe et l'Asie, et ce dernier présente des ratios globalement plus élevés. Sur la base de ces deux informations, on peut considérer que globalement l'utilisation du co-trimoxazole est le principal usage des deux molécules considérées, à l'exception des usages vétérinaires, et particulièrement pour la Chine, pour laquelle des additifs, notamment pour l'engraissement des porcs, peuvent contenir jusqu'à 13 antibiotiques (dont du SMX mais pas de TMP).⁴³ En outre, les élevages sont très présents en milieu urbain et peuvent donc modifier le ratio SMX/TMP dans les eaux usées brutes dites municipales, dont les apports sont indifférenciés.

Si globalement cela confirme l'utilisation de cette médication d'un point de vue spatial, il reste à confirmer que l'évolution temporelle de ces deux traceurs n'est pas indépendante, permettant

⁴² T. THIEBAULT, Sulfamethoxazole/Trimethoprim ratio as a new marker in raw wastewaters: A critical review, *Science of The Total Environment*, 715 (2020), 136916.

⁴³ Y.-G. ZHU *et al.*, Diverse and abundant antibiotic resistance genes in Chinese swine farms, *PNAS*, 110, 9 (2013), p. 3435-3440.

de prouver le maintien du lien quantitatif entre l'usage et la quantification des traceurs dans les eaux usées brutes.

C'est ce que nous avons réalisé dans le cadre du projet Golden Spike (EC2CO-BIOHEFFECT, PI : J. Jacob), dans lequel j'ai encadré le stage de M2 de Maxime Réty. Son stage avait pour but de comprendre l'évolution temporelle d'une quarantaine de produits pharmaceutiques et drogues illicites dans les eaux usées brutes d'une station d'épuration d'Orléans.

Sans présumer de l'évaluation des dynamiques temporelles des traceurs, sur laquelle je reviendrai dans la section 1.4., ce travail a été l'occasion de mesurer le SMX et le TMP durant 84 jours consécutifs (Figure 6),⁴⁴ Contrairement aux analyses de la section 1.2., les analyses ont ici été réalisées par CLHP-SM² (chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem).

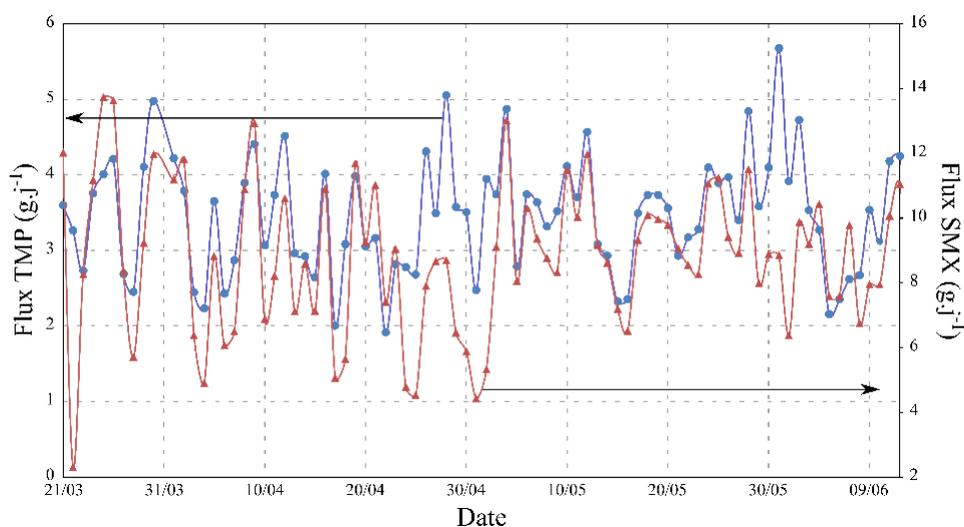


Figure 6 : Evolution des flux journaliers en SMX et TMP dans les eaux brutes d'une STEU d'Orléans entre le 21 mars et le 12 juin 2016 ; Adapté de Thiebault et al. (2019)⁴⁴

On observe que le lien entre les flux des deux composés est très net (coefficient de corrélation de 0.65, p -value <0.001) indiquant que sur la durée, le lien quantitatif entre les flux de ces deux molécules est maintenu, considérant une source unique.

Deux traceurs présents dans les eaux usées peuvent être liés par un usage, comme précédemment présenté pour le co-trimoxazole, mais également par des voies de métabolisation. Sur le même jeu de données, l'évolution quantitative de ce deuxième type de lien a été recherchée à travers les flux en cocaïne et benzoylecgonine, cette dernière étant le principal métabolite de la cocaïne excrétée puis formée par biodégradation dans les eaux usées brutes.⁴⁵

⁴⁴ T. THIEBAULT *et al.*, Impact of meteorological and social events on human-excreted contaminant loads in raw wastewater: From daily to weekly dynamics, *Chemosphere*, 230 (2019), p. 107-116.

⁴⁵ A.L.N. VAN NUIJS *et al.*, Can cocaine use be evaluated through analysis of wastewater? A nation-wide approach conducted in Belgium, *Addiction*, 104, 5 (2009), p. 734-741.

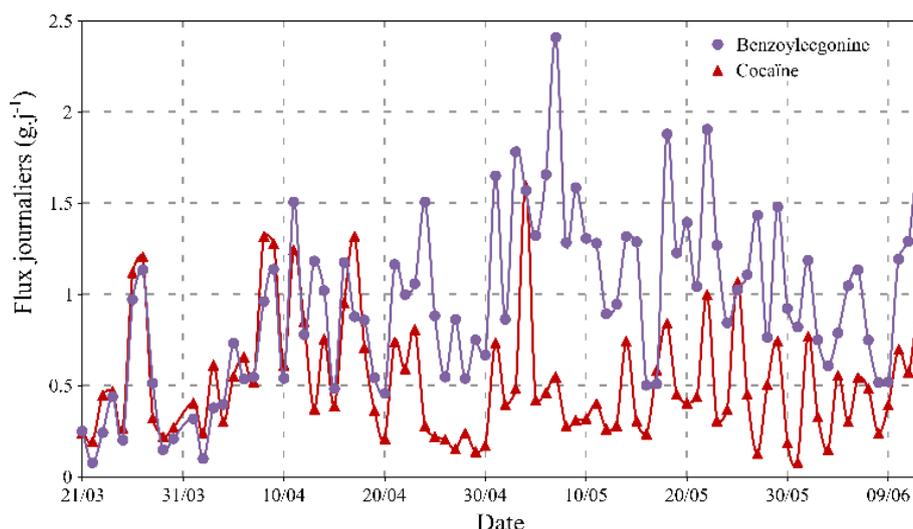


Figure 7 : Evolution des flux journaliers en cocaïne et benzoylecgonine dans les eaux usées brutes d'une STEU d'Orléans entre le 21 mars et le 12 juin 2016; adapté de Thiebault et al. (2019)⁴⁴

On observe des tendances similaires en termes de fluctuation (pics et creux concomitants), bien qu'à partir de la dernière semaine d'avril, apparaisse une nette divergence (Figure 7). Là où le ratio entre ces deux composés est autour de 1 jusqu'au 20 avril, il oscille entre 2 et 5 pour le reste du suivi. Ceci met en évidence que si d'un point de vue des évolutions relatives d'un jour à l'autre, on a la même information par ces deux molécules, qui sont censées tracer le même usage, en revanche, seule une sur les deux permet d'évaluer quantitativement ces usages.

Ce qui permet d'arbitrer entre ces deux molécules est leur stabilité en matrices, en effet, là où la demi-vie de la cocaïne est de 10 heures, celle de la benzoylecgonine est cinq fois supérieure,⁴⁶ et la dégradation du composé parent produit de la benzoylecgonine par hydrolyse entre autre mécanismes.

Globalement, il apparaît nécessaire d'avoir une connaissance globale des traceurs et de leur voir de métabolisation avant de les considérer comme étant potentiellement pertinents pour être implémenté dans une approche d'épidémiologie basée sur les eaux usées.⁴⁷ Cette connaissance globale est résumée à travers le facteur de correction (CF), qui est composé de 4 items spécifiques.

$$CF = \frac{\text{Ratio Molaire}}{\% \text{ Excrété}} \times \frac{100}{(100 - \text{Adsorption})} \times \frac{100}{(100 + \text{Stabilité})}$$

Le ratio molaire permet d'estimer la correction à apporter si l'usage d'un composé parent est suivi dans les eaux usées par un métabolite, présentant une masse molaire différente. Le % excrété estime la proportion relative de la prise consommée qui est excrétée sous une certaine forme par les urines ou fèces. L'adsorption estime la proportion relative de molécules adsorbées sur les solides en suspension, et donc non pris en compte quand on analyse l'eau. Enfin, la stabilité (négative pour les composés labiles, positives pour les produits de dégradation) permet de recalculer théoriquement la concentration initialement excrétée à partir de celle déterminée dans les eaux usées. L'accumulation de paramètres de correction, estimés de manière disparate

⁴⁶ J. Li et al., Effects of pH, Temperature, Suspended Solids, and Biological Activity on Transformation of Illicit Drug and Pharmaceutical Biomarkers in Sewers, *Environ. Sci. Technol.*, 55, 13 (2021), p. 8771-8782.

⁴⁷ P.M. CHOI et al., Do food and stress biomarkers work for wastewater-based epidemiology? A critical evaluation, *Science of The Total Environment*, 736 (2020), 139654.

engage nécessairement des facteurs d'erreur importants, estimés au minimum et avec un optimisme convenu d'au moins 20%.

Il convient donc systématiquement de réaliser une évaluation du potentiel de ces traceurs avant d'en utiliser les flux massiques pour recalculer des usages.

1.4. Dynamiques temporelles des usages révélés par les eaux usées brutes

Une fois certifié que les traceurs mesurés dans les eaux usées brutes permettent d'établir un lien quantitatif avec les usages effectués sur la zone de collecte, on peut dès lors considérer que les fluctuations quotidiennes de flux journaliers estimés dans les eaux usées à partir des concentrations mesurées sont liées à des variabilités d'usage, et donc de flux massiques excrétés.

Ces variabilités peuvent être observées à différentes échelles, avec différents postulats initiaux, depuis des dynamiques intra-journalières, reflétant plutôt la connectivité du réseau d'assainissement,⁴⁸ jusqu'à des dynamiques inter-annuelles, qui permettent de constater l'évolution des usages sur le temps long.⁴⁹ Toutefois, à l'échelle d'observatoire de moindre emprise temporelle, c'est plutôt sur les dynamiques hebdomadaires/mensuelles que le travail se concentre.

Sur la base des modalités d'usage des traceurs (*e.g.* posologie), différents types d'hypothèses peuvent se faire jour. Dans un premier temps, la majorité des travaux en épidémiologie basée sur les eaux usées se sont focalisés sur les drogues illicites, pour lesquelles peu de données d'usage pouvaient être mobilisées du fait de leur nature illicite. Parmi celles-ci, on distingue des substances dites récréatives, comme l'ecstasy (MDMA) et ses dérivés ou la cocaïne et ses dérivés, et d'autres substances comme l'héroïne ou le THC qui ne sont pas considérés comme telles. Cette différence de nature dans les usages a notamment focalisé beaucoup de recherches sur des dynamiques événementielles, par exemple liées à des festivals de musique ou autres événements sportifs.⁵⁰

Dans le cadre du suivi de la composition des eaux usées brutes d'une station d'épuration à Orléans durant 84 jours consécutifs, effectué dans le cadre du projet Golden Spike et du stage de M2 de Maxime Réty, 7 dérivés d'usage de drogue illicite ont été analysés, ainsi que 16 produits pharmaceutiques. Ce qui est le plus marquant est de constater la variabilité de réponse si l'on considère la dynamique hebdomadaire observée par le prisme semaine/week-end.

Les substances récréatives, telles la cocaïne et ses dérivés, la benzoylecgonine et cocaéthylène, présentent des flux massiques significativement plus élevés le week-end que durant la semaine. La différence est quantitativement la plus importante (+ 50,9 %) pour la cocaéthylène, dont l'excrétion résulte de l'usage simultané de cocaïne et d'alcool.

La MDMA (*i.e.* ecstasy) présente également cette dynamique. Si l'on compare ces résultats avec la littérature sur les mêmes molécules, on est surpris par la différence modérée (bien que significative) entre les usages dérivés en semaine et en week-end avec un passage de 1 à 1,25 utilisateur de cocaïne pour 1000 habitant,⁵¹ et une augmentation de 30 % des utilisateurs de MDMA, là où d'autres études, notamment en Belgique, avaient montré une augmentation de 500 % en moyenne du nombre d'utilisateurs de MDMA.⁵² Ceci semble indiquer que la zone de collecte considérée est peu impactée par la surimposition de l'usage de molécules illicites récréatives sur les usages plus quotidiens, ce qui peut s'expliquer par l'absence de lieux concentrant ceux-ci sur la zone de collecte.

⁴⁸ T. POUZOL, Y. LÉVI et J.-L. BERTRAND-KRAJEWSKI, Modelling daily and hourly loads of pharmaceuticals in urban wastewater, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 229 (2020), 113552.

⁴⁹ R. BRUNO *et al.*, Association between purity of drug seizures and illicit drug loads measured in wastewater in a South East Queensland catchment over a six year period, *Science of The Total Environment*, 635 (2018), p. 779-783.

⁵⁰ D. GERRITY, R.A. TRENHOLM et S.A. SNYDER, Temporal variability of pharmaceuticals and illicit drugs in wastewater and the effects of a major sporting event, *Water Research*, 45, 17 (2011), p. 5399-5411.

⁵¹ T. THIEBAULT *et al.*, Temporal dynamics of human-excreted pollutants in wastewater treatment plant influents: Toward a better knowledge of mass load fluctuations, *Science of The Total Environment*, 596-597 (2017), p. 246-255.

⁵² A.L.N. VAN NUIJS *et al.*, Sewage epidemiology — A real-time approach to estimate the consumption of illicit drugs in Brussels, Belgium, *Environment International*, 37, 3 (2011), p. 612-621.

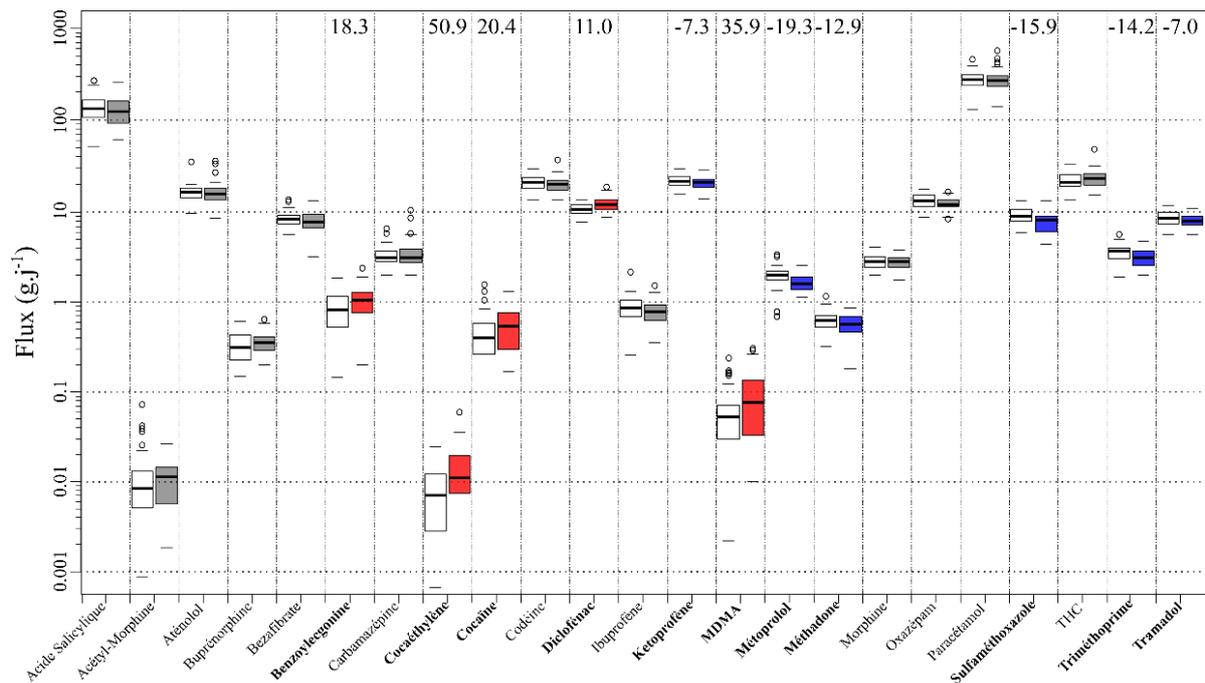


Figure 8 : Boxplots des flux en semaine (boîtes blanches) et en weekend (boîtes colorées). Si différence statistiquement significative (p -value < 0.05) le pourcentage de variation est reporté pour la molécule considérée avec une couleur rouge, si augmentation le weekend et bleue si diminution ; adapté de Thiebault et al. (2017)⁵¹

Concernant les autres drogues illicites comme le cannabis (*i.e.* tracé par le THC) et l'héroïne (tracée par l'acétyl-morphine), ainsi que la majorité des produits pharmaceutiques considérés, nous n'observons pas de dynamique semaine/week-end. De manière plus surprenante, des diminutions significatives d'usage sont observées le week-end pour des molécules comme le sulfaméthoxazole et le triméthoprime, ainsi que le métoprolol (Figure 8). C'est particulièrement intéressant pour ce dernier composé, qui est utilisé pour la régulation de l'hypertension, et donc consommé de manière chronique.

Dès lors, l'explication de la diminution observée le week-end n'est pas liée à une modification des usages, mais plus probablement à une sortie de consommateurs de la zone de collecte le week-end. On aurait donc ici un indice de la mobilité géographique de certaines personnes, particulièrement des travailleurs, ne résidant pas dans la zone de collecte. Ceci apporte quelques éléments sur des dynamiques spatiales d'évolution de la contamination des eaux usées brutes, qu'il conviendra d'affiner par un autre travail sur les données.

En utilisant le même jeu de donnée, les dynamiques inter-hebdomadaires des traceurs ont également été analysées (Figure 9). Tout d'abord il convient de noter que si le réseau de collecte est théoriquement séparatif, la très forte variabilité des débits entrants dans la STEU, et notamment durant la semaine 22, démontre que des apports d'eaux pluviales sont très fortement suspectés. Ceci impacte assez nettement l'estimation des flux en analgésiques et AINS (anti-inflammatoire non-stéroïdiens) avec des baisses très significatives en semaine 22 également, ce qui signifie que malgré la précaution prise de travailler avec des flux massiques et non des concentrations, certains impacts sur le réseau altère notre capacité à maintenir l'homogénéité du lien quantitatif entre bilan de masse et usage sur la zone de collecte, notamment en cas de pluies intenses et prolongées.

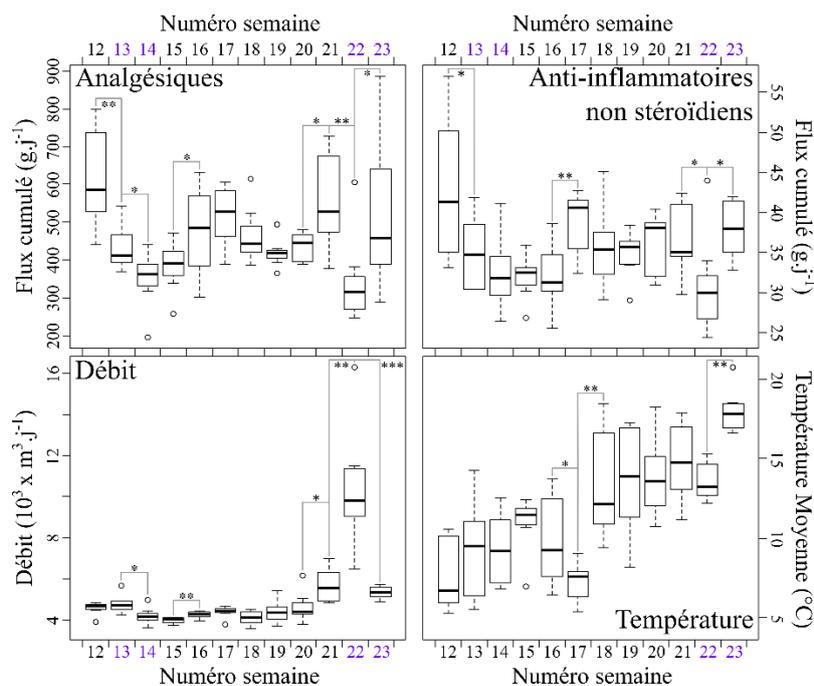


Figure 9 : Boxplots des flux journaliers en analgésiques et anti-inflammatoires non-stéroïdiens, du débit journalier, et des températures moyennes pour chacune des semaines de suivi. Les semaines en bleu sont les semaines de vacances scolaires, adapté de Thiebault et al. (2019)⁴⁴

Sur la chronique de température, on observe un épisode de froid assez brutal en semaine 17. Or, en regardant les chroniques des flux cumulés en analgésiques et AINS, on observe des flux significativement plus importants en semaine 17 (ou fin de semaine 16) que par rapport aux semaines précédentes. Aussi, bien que méritant d'être approfondis, ces résultats démontrent pour la première fois le lien entre un épisode climatique froid et l'augmentation d'usage en médication de traitement de la douleur, avec ou sans prescription. Si des études sous d'autres latitudes, en climat chaud et humide, avaient été menées sur l'impact de la température,⁵³ démontrant le lien entre l'usage d'AINS et l'augmentation de la température, nous avons prouvé l'inverse ici, pour un climat océanique tempéré en début de printemps.

Malgré la forte réactivité des eaux usées brutes, on a été en mesure de démontrer qu'il était possible de réaliser des suivis de moyen terme tout en maintenant le lien quantitatif entre usages et quantifications des flux. Cette démarche de type observatoire, se limite à mesurer les usages actuels en population et d'autres objets sont à mobiliser pour estimer les usages passés, les archives sédimentaires.

1.5. Dynamiques temporelles passées révélées par les sédiments décantés

Au sein des réseaux d'assainissement, il existe des zones d'accumulation de matériel sédimentaire, notamment les bassins de décantation ou de dessablement, qui collectent des sédiments les plus grossiers avant curage régulier. Ces sédiments forment des dépôts plus ou moins bien stratifiés, qui pourraient être représentatifs des flux dissous historiques, et donc potentiellement, des usages historiques. Dans le cadre du projet Golden Spike, un bassin de décantation, par lequel transite les eaux usées et pluviales (réseau unitaire) du nord de la ville d'Orléans et de son agglomération avant envoi en STEU a été carotté.

Ce dernier, non-curé depuis sa mise en place en 1942, présentait 17 mètres de sédiments accumulés. Plusieurs carottes ont été effectuées dans ces sédiments, puis de nouvelles ont été

⁵³ D. PHUNG et al., Can wastewater-based epidemiology be used to evaluate the health impact of temperature? – An exploratory study in an Australian population, *Environmental Research*, 156 (2017), p. 113-119.

réalisées après une opération de curage en avril 2015, permettant de relier les nouveaux dépôts accumulés à une période donnée.

Du fait de la constitution du bassin, et du mécanisme gravitaire de dépôt, ces sédiments sont généralement grossiers, malgré la présence de niveaux plus fins et organiques. Les premiers travaux sur les carottes prélevées avant curage ont permis de sourcer les sédiments déposés, en distinguant des sources d'eaux usées marquées par la présence d'acides biliaires, et des niveaux très minéraux, grossiers et riches en certains traceurs comme les billes de verre (permettant aux marquages routiers d'être réfléchissants), provenant du lessivage des zones urbaines par les eaux pluviales.⁵⁴ Des datations effectuées ont également permis de remonter à des âges autour des années 1980 pour les niveaux carottés les plus anciens à une profondeur de 3 mètres.

L'accès aux strates inférieures de sédiments présents dans le bassin a été rendu impossible du fait de la cohésion du sédiment et la difficulté de le carotter. Deux types d'archives étaient donc disponibles, des archives ayant collectés autour de 35 ans de sédiments, et des archives postérieures au curage, dont la période de dépôt est bien identifiée.

Au-delà des analyses minéralogiques et organiques qui ont été effectuées, notre contribution sur ces carottes sédimentaires s'est concentrée sur la recherche de produits pharmaceutiques et drogues illicites dans ces sédiments, avec l'objectif d'évaluer les dynamiques temporelles de ces molécules dans les eaux usées sur la période de temps couverte par ces archives.

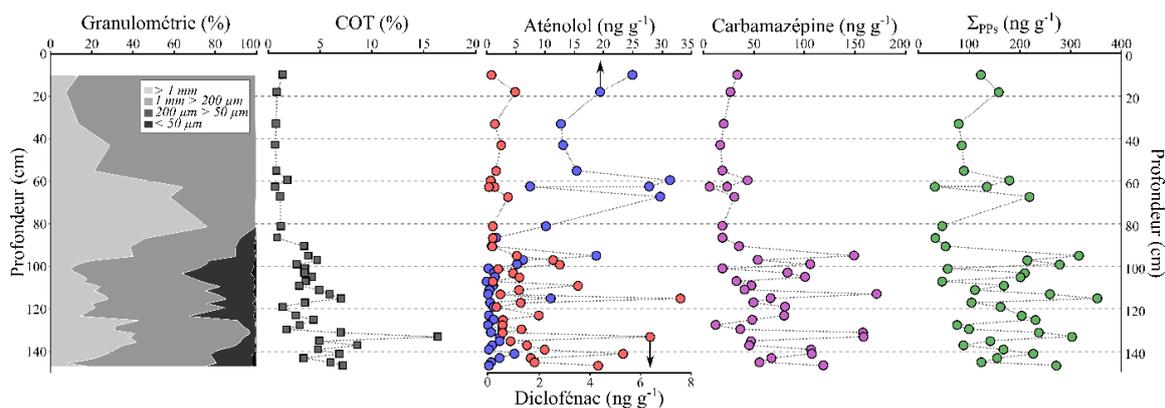


Figure 10 : Evolution de la granulométrie, du carbone organique total (COT) et des teneurs en quelques produits pharmaceutiques ainsi que la somme de toutes les molécules analysées (Σ_{PPs}) dans la carotte CSA03/2016-5 ; adapté de Thiebault et al. (2021)⁵⁵

Ce qui est le plus notable de prime abord en observant l'évolution de la granulométrie et du Carbone Organique Total (COT) des sédiments, ce sont leurs variations très brutales. En effet, la partie basse de la carotte entre 80 et 145 cm est à la fois plus fine (jusqu'à 40 % de particules entre 50 et 200 μm) et plus organique (autour de 5%) que les sédiments de la partie supérieure, qui sont beaucoup plus grossiers et très pauvres en COT (Figure 10). Si l'on met en regard ces analyses, avec celles des molécules organiques recherchées, on observe qu'il y a une certaine concordance, avec des molécules comme la carbamazépine et le diclofénac qui sont plus concentrées dans la partie basse de la carotte, alors que pour d'autres comme l'aténolol, c'est l'inverse. Sachant que cette carotte intègre 6 mois de dépôts de sédiments, il est difficile de lier directement les teneurs mesurés à d'hypothétiques usages sur cette seule base, car deux des trois produits cités sont utilisés de manière chronique. Ce type de résultat a été obtenu pour les 5 carottes analysées, représentant un total de 152 échantillons.

⁵⁴ J. JACOB et al., High-resolution sedimentary record of anthropogenic deposits accumulated in a sewer decantation tank, *Anthropocene*, 30 (2020), 100238.

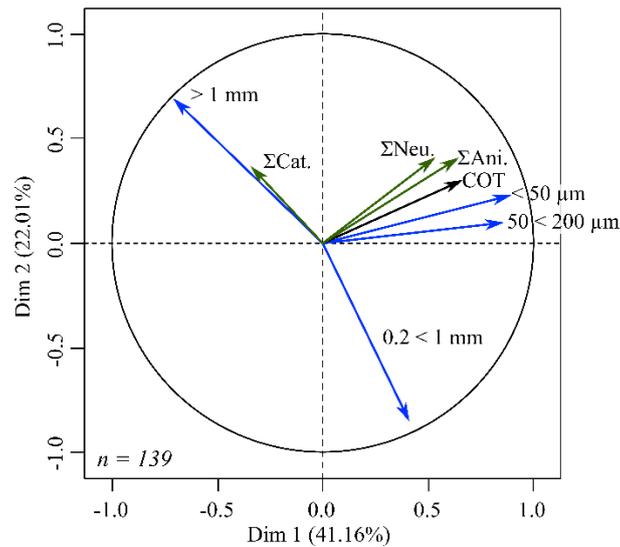


Figure 11 : Analyse en composante principale réalisée sur tous les échantillons ($n=139$) pour lesquels la granulométrie, le carbone organique total (TOC) et les produits pharmaceutiques ont été mesurés. Ces derniers sont sommés en fonction de leur état de charge à pH 7-8 soit cationique (Cat.), neutre (Neu.) et anionique (Ani.) ; adapté de Thiebault et al. (2021)⁵⁵

Il est donc apparu assez nettement qu'avant de pouvoir évaluer les dynamiques temporelles des traceurs dans les eaux usées à la lecture de l'évolution des teneurs dans les sédiments, il était nécessaire de mieux comprendre l'impact des propriétés physico-chimiques des sédiments sur l'affinité des molécules, impactant directement leur partition.

Comme souvent, devant la difficulté d'appréhender l'évolution de ces teneurs en molécules organiques sur un grand nombre d'échantillon en lien avec les propriétés organo-minérales des sédiments, un passage par une analyse statistique a été réalisée. Une analyse de type carte de chaleur concernant l'évolution des teneurs de chacun des contaminants dans tous les échantillons, quelle que soit la date de prélèvement de la carotte, avait révélée deux clusters principaux, pour lesquels le seul paramètre permettant de discriminer les molécules les composant étaient l'état de charge des molécules, avec un cluster composé exclusivement de molécules chargées positivement, et l'autre avec les autres types de charges (neutres ou chargées négativement).⁵⁵ En confrontant les résultats des occurrences en molécules organiques en fonction de leur état d'ionisation avec les paramètres organo-minéraux des sédiments par ACP (Figure 11), on peut remarquer que si les molécules chargées négativement et neutres sont fortement corrélées au carbone organique et aux granulométries les plus fines, ce n'est pas le cas pour les molécules chargées négativement, non-corrélées avec le COT, et corrélées de manière non-significative avec les granulométries grossières.

Ce résultat, démontrant l'impact de la spéciation dans l'affinité des molécules pour les surfaces organiques et minérales, fréquent dans des analyses en batch,⁵⁶ est pour la première fois démontré sur des échantillons de terrain. Les très fortes variations verticales de composition au sein d'une même carotte sont donc tout à la fois un frein à notre exploitation des teneurs dans une visée de rétro-observation, mais également une opportunité d'observer *in situ* l'impact des propriétés physico-chimiques des molécules sur leur devenir dans les réseaux d'assainissement.

⁵⁵ T. THIEBAULT et al., Occurrence of drug target residues within decantation tank sediments: a good clue to assess their historical excretion?, *Sustainable Environment Research*, 31, 1 (2021), 18.

⁵⁶ R. KODEŠOVÁ et al., Pharmaceuticals' sorptions relative to properties of thirteen different soils, *Science of The Total Environment*, 511, 0 (2015), p. 435-443.

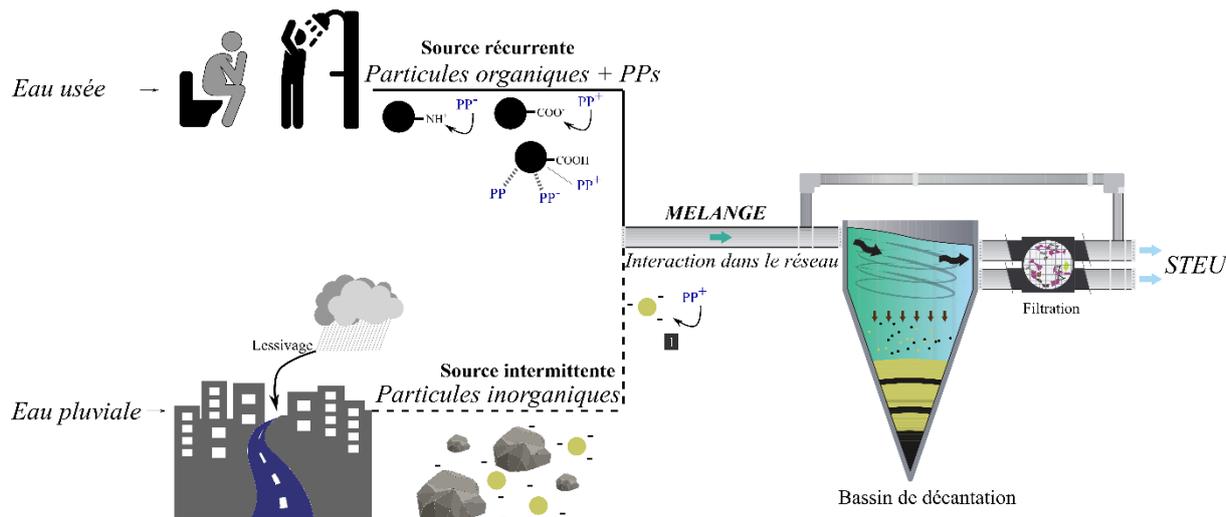


Figure 12 : Schéma général du devenir des produits pharmaceutiques (PPs) dans le système étudié ; adaptée de Thiebault et al. (2021)⁵⁵

Si l'on met cette dernière question en suspens pour l'instant, il reste à élucider ce qui peut expliquer la présence contrastée des traceurs sur les différents niveaux de sédiments. Comme explicité précédemment, les sédiments grossiers et minéraux sont générés par le lessivage des surfaces urbanisées et donc par la collecte des eaux pluviales. Ces sédiments ne sont pas *a priori* contaminés par des molécules pharmaceutiques, qu'elles soient chargées positivement ou non. C'est bien lors d'un mélange dans le réseau d'assainissement entre les eaux usées domestiques, produites de manière récurrente, et les eaux pluviales, générant des flux très importants de matériel grossier de manière intermittente, que les particules minérales issues du lessivage urbain adsorbent des molécules organiques excrétées sur la zone de collecte (Figure 12). On peut donc conclure que les molécules neutres ou chargées négativement ne présentent pas d'affinité avec les surfaces plutôt minérales présentes dans les eaux pluviales, alors que pour les molécules chargées positivement, une fraction est adsorbée lors du mélange entre les différents types d'eaux usées.

L'objectif initial n'a pas été couronné de succès concernant l'analyse de ces archives, à savoir estimer les usages historiques des molécules organiques recherchées sur la base de leur teneurs dans ces sédiments. Si nous avons quelques pistes notamment pour normaliser les teneurs en molécules neutres et chargées négativement, du fait de leur forte corrélation avec le COT, un peu à la manière de ce qui se fait pour les composés hydrophobes comme les HAPs ou les PCBs,⁵⁷ il apparaît indispensable d'obtenir une information minéralogique quantitative plutôt que seulement granulométrique afin de comprendre quelles types de phases favorisent l'adsorption des molécules chargées positivement et pouvoir ainsi utiliser ces archives pour répondre à notre objectif initial.

On l'a vu, estimer les dynamiques temporelles de molécules organiques, et notamment pharmaceutiques, dans les réseaux d'assainissement peut permettre d'évaluer quantitativement les usages réalisés sur la zone de collecte. Si cette approche est très consolidée pour la matrice eau usée, d'autres études sont nécessaires pour exploiter le potentiel des archives sédimentaires prélevées dans les réseaux, notamment car les composés d'intérêt sont plutôt hydrophiles et solubles, et la fraction enregistrée, qu'il faudrait quantifier, est de toute façon minoritaire.

⁵⁷ P. FERNÁNDEZ, R.M. VILANOVA et J.O. GRIMALT, Sediment Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in European High Altitude Mountain Lakes, *Environmental Science & Technology*, 33, 21 (1999), p. 3716-3722.

1.6. Bilan et perspectives de recherche

Dans cette première partie, les résultats présentés ont permis de confirmer que la STEU est une charnière entre l'excrétion des contaminants et le milieu naturel, notamment lorsque l'on s'intéresse à des molécules qui sont quasi exclusivement générées par les usages domestiques.

Le traitement épuratoire en STEU des contaminants organiques, insuffisant si l'on considère que la présence résiduelle de certaines molécules en sortie de STEU à des concentrations détectables, pose problème d'un point de vue environnemental. C'est un champ de recherche qui combine l'évaluation de l'efficacité des technologies épuratoires, et leur développement. C'est un volet que j'ai progressivement abandonné en terme de recherche, notamment sur de possibles évolutions technologiques. Je me suis en effet plutôt limité à caractériser les flux amont (i.e. excrétés) et les flux aval, entrants dans l'environnement, comme source principale de contamination du milieu pour les molécules principalement suivies, les produits pharmaceutiques. Pour certaines molécules plutôt rémanentes (i.e. carbamazépine), il est désormais possible de simuler numériquement ces flux sortants,⁵⁸ ce qui est plus difficile pour les molécules moins rémanentes dont l'épuration peut être plus variable en fonction des technologies utilisées.⁵⁹ Cet abandon du développement technologique des solutions de traitement des eaux usées dans mes perspectives provient autant d'un manque d'opportunité actuellement que d'un recentrage scientifique. Rien n'interdit en effet de revenir sur des aspects traitement, notamment pour des composés particuliers, comme j'y avais contribué dans le cadre d'un brevet développé avec ONET Technologies pour maximiser l'adsorption de certains radionucléides dans les effluents contaminés produits par l'industrie électronucléaire.⁶⁰

Or, dans certaines zones géographiques, les réseaux d'assainissement sont défectueux voire inexistant. Ainsi, les eaux usées contaminent les eaux de surface et les nappes phréatiques sans traitement. C'est par exemple le cas dans la ville de Nouakchott qui présente une forte densité urbaine, des réseaux d'adduction d'eau et d'évacuation des eaux usées défectueux et une intrusion saline, nous allons essayer dans le cadre d'un projet financé par l'IPSL (2023/2024, PI : V. Plagnes) de tracer les signatures géochimiques des différents types d'eau, notamment en mobilisant des contaminants organiques pour lesquelles les signatures eau usée brute sont bien connues.

Pour revenir au contexte occidental, c'est davantage les eaux usées brutes, en amont des STEUs qui m'intéressent actuellement et à moyen terme. Comme démontré par les résultats du projet Golden Spike, le suivi des concentrations dans les eaux usées brutes permet d'estimer des usages, et d'apprécier les variations constatées avec des métriques événementielles et/ou environnementales. Quelle que soit la matrice observée dans le cadre de ce projet, la principale variable était temporelle, que ce soit pour l'eau usée brute ou les sédiments de décanteur.

L'objectif c'est d'aller au-delà, et notamment d'adresser des dynamiques spatiales, dans le cadre du projet ANR EGOUT (PI : J. Jacob, LSCE) obtenu en 2022, dans lequel je suis responsable de WP. C'est dans ce contexte que je co-dirige la thèse de Gauthier Bernier-Turpin avec Régis Moilleron (LEESU) avec trois tâches principales : (i) développer un protocole d'extraction/quantification d'une grande diversité de molécules compatible pour l'analyse ciblée et non-ciblée ; (ii) réaliser un suivi bi-hebdomadaire de la contamination générée à l'échelle de l'agglomération parisienne pendant au moins deux ans et (iii) mener des actions de recherche sur des problématiques spécifiques prenant en compte les disparités spatiales. En lien

⁵⁸ B. BJÖRLENIUS *et al.*, Pharmaceutical residues are widespread in Baltic Sea coastal and offshore waters – Screening for pharmaceuticals and modelling of environmental concentrations of carbamazepine, *Science of The Total Environment*, 633 (2018), p. 1496-1509.

⁵⁹ M. AL AUKIDY *et al.*, Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy, *Science of The Total Environment*, 438 (2012), p. 15-25.

⁶⁰ G. AUGÉ, J. BRENDLE, L. LIMOUSY ET T. THIEBAULT., *Matériau hybride organique-inorganique apte à adsorber des cations métalliques* (2019), N° de brevet: FR3078268 / WO 2019/162638.

avec ce dernier objectif, une autre doctorante sur le projet, Camille Asselin (dir. J. Jacob), travaille actuellement sur la cartographie des traceurs géochimiques dans les sédiments de décanteur à l'échelle de la ville de Paris, et viendra réaliser les analyses de contaminants organiques à METIS, permettant une cartographie des usages à l'échelle de Paris. Ces deux thèses sont donc liées dans la mesure où ce qui décante est préalablement en suspension et il nous faudra acquérir la connaissance notamment de la partition solide/liquide des molécules recherchées, dans ce contexte assez particulier des eaux usées brutes.

Comme évoqué précédemment, l'approche d'épidémiologie basée sur les eaux usées a été très focalisée sur les drogues illicites à son émergence, avec des évolutions récentes vers d'autres types de traceurs.⁶¹ Ces travaux originaux ont été menés dans des contextes variés, et on peut même considérer qu'un certain nombre de problèmes éthiques se faisaient jour, comme quand des résidus de drogues étaient suivis à l'exutoire d'une prison.⁶² Les résultats produits par cette approche sont désormais mieux encadrés avec notamment quelques règles de conduite qui ont été promulguées, la plus importante étant que ces travaux ne doivent pas pouvoir être utilisés pour stigmatiser une personne/population donnée.⁶³

On peut considérer que la voie la plus simple pour ce faire est de travailler sur des traceurs moins stigmatisants *a priori*. Pour le projet EGOUT et au-delà, nous souhaitons donc développer le potentiel de traceurs d'usage différents des produits pharmaceutiques et drogues illicites, pour appréhender d'autres types de disparités. Par exemple, suivre le bol alimentaire ou l'état de santé en population par le stress oxydatif sont des pistes intéressantes, permettant d'envisager par agrégation des différents usages au sein de zones géographiques contrastées, d'estimer les paramètres socio-économiques significatifs guidant certains usages/expositions,⁶⁴ et partant d'évaluer l'impact du cadre de vie sur ceux-ci pour réaliser « down the drain » une analyse de l'état de santé globale des populations.⁶⁵

Dans ce contexte, la participation citoyenne à EGOUT est importante, notamment car on peut considérer que ceux-ci ont un droit de regard sur les traceurs suivis/données produites comme ils en sont les principaux contributeurs. Toujours délicat à initier, puis à entretenir sur le long terme, cet échange régulier avec les citoyens nécessite la mobilisation de compétences différentes, comme par exemple des collègues sociologues et/ou géographes mais également de structures associatives voire des contributions politiques. Etant particulièrement profane en la matière, je me limite pour le moment à un suivi attentif des travaux menés par d'estimés collègues comme Catherine Carré, tout en ayant pour objectif à moyen terme d'intégrer ces approches dans le but d'objectiver la contribution des citoyens comme étant en tant que tel un résultat. A titre d'exemple, dans le cadre d'EGOUT, une expérimentation de changement ponctuel de pratique sur un traceur donné sera testée pour évaluer le lien entre le nombre de personnes ayant modifié leur pratique (*e.g.* consommation de citron à tous les repas) et la quantification réalisée dans les eaux usées.

Pour analyser l'état de santé globale des populations, l'idée est de démarrer à partir de traceurs consolidés dans la littérature (*i.e.* drogues illicites et produits pharmaceutiques) pour lesquels le lien quantitatif entre usage et mesure dans les eaux usées brutes est avéré,⁶⁶ permettant de borner les résultats acquis sur d'autres traceurs. Ces derniers pourront être soit recherchés par

⁶¹ P.M. CHOI *et al.*, Wastewater-based epidemiology biomarkers: Past, present and future, *Trends in Analytical Chemistry*, 105 (2018), p. 453-9.

⁶² C. POSTIGO, M.L. DE ALDA et D. BARCELÓ, Evaluation of drugs of abuse use and trends in a prison through wastewater analysis, *Environment International*, 37, 1 (2011), p. 49-55.

⁶³ W. HALL *et al.*, An analysis of ethical issues in using wastewater analysis to monitor illicit drug use, *Addiction*, 107, 10 (2012), p. 1767-1773.

⁶⁴ P.M. CHOI *et al.*, Population socioeconomic status predicted using wastewater, *Environmental Science & Technology Letters*, 7, 8 (2020), p.567-2.

⁶⁵ N.I. ROUSIS *et al.*, Socioeconomic status and public health in Australia: A wastewater-based study, *Environ. Int.*, 167 (2022), 107436.

⁶⁶ A.-K. MCCALL *et al.*, Critical review on the stability of illicit drugs in sewers and wastewater samples, *Water Research*, 88 (2016), p. 933-47.

analyse ciblée, pour certaines extensions de l'approche à des traceurs existants dans la littérature,⁶⁷ soit identifiés par screening non-ciblé, permettant d'estimer par empreinte la diversité des molécules présentes, préalablement à l'identification structurale et au suivi en analyse ciblée pour quantification.⁶⁸ Cette complémentarité entre les deux approches permet d'envisager ouvrir largement la possibilité de travailler sur des traceurs nouveaux,⁶⁹ imputables à des pratiques différentes de celles suivies habituellement. Un des enjeux principaux est que contrairement à ce que l'on peut observer pour les produits pharmaceutiques, pour lesquels un usage est généralement relié à une pathologie ou un faisceau de pathologies, pour d'autres marqueurs, comme les neurotransmetteurs (*e.g.* dopamine) le lien cause/conséquence est beaucoup plus disparate, et donc, exploratoire.

Il faut également bien garder à l'esprit que la finalité ici est d'obtenir un lien quantitatif entre la mesure effectuée dans les eaux usées et l'usage/exposition initiale, dès lors, l'évaluation du devenir de ces nouvelles molécules sera nécessairement à réaliser, en prenant en compte les différents paramètres d'atténuation pouvant avoir lieu *in situ*, en accompagnement d'un développement analytique idoine. Parmi ceux-ci, il sera notamment question de la robustesse du signal quantitatif, et de son potentiel enregistrement dans les phases particulières par partition/adsorption (*cf.* rôle des phases minérales dans Section 2.), en fonction des propriétés physico-chimiques des molécules (*e.g.* spéciation) et des phases particulières. Ces travaux seront pour partie menés dans le cadre de l'ANR EGOUT mais constituent également un axe structurant de mes recherches pour les années futures, considérant d'autres soumissions de projet en ce sens dès 2024. Je vais par exemple dès 2024 participer au réseau [SCORE](#), pour l'évaluation des usages de drogues illicites à l'échelle européenne et qui contribue fortement au développement de l'épidémiologie basée sur les eaux usées depuis une décennie. De plus, d'autres cibles peuvent être révélatrices des usages comme par exemple les macrodéchets présents dans les réseaux d'assainissement (et notamment les macroplastiques). Ces derniers sont à la fois un sous-produit des usages urbains, et peuvent adsorber des contaminants organiques de manière directe ou par le truchement des biofilms. C'est ainsi pour améliorer notre compréhension de ces éléments, et leur rôle dans le transport des contaminants organiques dans les réseaux d'assainissement unitaire qu'un EC2CO DYCOVI a été déposé cette année (MASURE, PI, T. Thiebault).

⁶⁷ B. KASPRZYK-HORDERN *et al.*, Wastewater-based epidemiology for comprehensive community health diagnostics in a national surveillance study: mining biochemical markers in wastewater, *Journal of Hazardous Materials* (2023), 130989.

⁶⁸ N. HUYNH *et al.*, Evaluation of Sample Preparation Methods for Non-Target Screening of Organic Micropollutants in Urban Waters Using High-Resolution Mass Spectrometry, *Molecules*, 26, 23 (2021), 7064.

⁶⁹ N.I. ROUSIS *et al.*, Wastewater-based epidemiology to assess pan-European pesticide exposure, *Water Research*, 121 (2017), p. 270-279.

2. Les minéraux argileux, un matériau clef pour la remédiation des effluents et l'atténuation des contaminants dans les cours d'eau ?

2.1. Préambule

Parmi les solutions envisagées pour limiter l'imprégnation des milieux aquatiques par les contaminants, organiques et/ou inorganiques, qui en dégradent la qualité chimique, l'adsorption est fréquemment présentée comme un processus peu onéreux, facile à mettre en œuvre et efficace.⁷⁰ La première assertion est plutôt vraie lorsque le matériau utilisé est brut ou faiblement modifié, la seconde l'est plus ou moins notamment car la transposition entre des expérimentations en laboratoire et le terrain est malaisée, et la troisième est fortement dépendante des cibles à adsorber et des matrices ciblées.⁷¹

Au-delà de l'intérêt limité de cet argumentaire fréquemment usité en introduction d'articles scientifiques, pour justifier la réalisation de travaux déconnectés de conditions opérationnelles, il est également un peu court face à la complexité physico-chimique des contaminants potentiellement ciblés. En effet, une très large majorité des études menées s'intéresse à l'adsorption d'un contaminant sur un ou plusieurs matériaux. De fait, si la littérature scientifique est très abondante concernant l'utilisation de ces matériaux pour la remédiation de contaminants variés, un éventuel transfert de ces résultats dans une visée opérationnelle, comme pour le traitement d'effluent contaminé par exemple, apparaît très délicat pour plusieurs raisons ; (i) Certains matériaux sont souvent le fruit de synthèses très complexes, énergivores, et utilisant des réactifs coûteux, rendant l'exploitation de ce type de solution à grande échelle impossible ; (ii) l'affinité entre les adsorbants et les contaminants est testée en conditions contrôlées, à des concentrations en contaminants très supérieures à celles observées dans les milieux aquatiques, ou même les eaux usées, et avec des matrices simplifiées. Ceci excluant toute observation d'effets de compétition potentiels pour l'adsorption, ou même de considérer la complexité de la matrice à traiter comme pouvant impacter l'adsorption ; (iii) Les expérimentations sont elles-mêmes souvent menées en batch statique, qui maximisent artificiellement les quantités adsorbées, là où des simulations avec des écoulements dynamiques seraient plus proches des conditions opérationnelles.

Aussi, bien que cette démarche de l'échelle laboratoire, dans des conditions particulières, soit un premier pas indispensable pour assurer la bonne compréhension des mécanismes d'adsorption, il apparaît nécessaire de faire évoluer les dispositifs expérimentaux vers une simulation accrue des processus se produisant soit en conditions opérationnelles (*e.g.* traitement de l'eau) soit dans l'environnement.

Je me permets d'insister notamment sur le choix des matériaux à utiliser pour des procédés d'adsorption, qui doivent être aussi simples que possibles. De fait, les adsorbants disponibles pour la mise en place de ce type de processus, bien que très diversifiés dans leur nature, sont de deux grands types : (i) les adsorbants d'origine minérale, qui sont plutôt hydrophiles et présentent principalement des charges permanentes négatives dans leur très grande majorité (*i.e.* argiles) ainsi qu'une fraction de charges amphotères (qui peut être exclusive dans le cas des oxydes), et (ii) les adsorbants d'origine organique (*e.g.* charbon actif, autres résidus)⁷² plus

⁷⁰ I. ALI, MOHD. ASIM et T.A. KHAN, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of Environmental Management*, 113, 0 (2012), p. 170-183.

⁷¹ M. PATEL *et al.*, Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods, *Chemical Reviews*, 119, 6 (2019), p. 3510-3673.

⁷² A. BHATNAGAR et M. SILLANPÄÄ, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review, *Chemical Engineering Journal*, 157, 2 (2010), p. 277-296.

hydrophobes et dont la charge est généralement négative, bien que celle-ci soit exclusivement amphotère.

Des combinaisons entre ces deux types de surfaces, comme les argiles organo-modifiées (ou organo-clays) par exemple,⁷³ existent et ont pour objet de maximiser les potentiels de sorption du matériau ainsi synthétisé.

Dans l'objectif actuel de développer les solutions basées sur la nature, par exemple pour la remédiation de solutions contaminées,⁷⁴ tout en limitant la consommation énergétique et en utilisant des procédés parfois plus simples et toujours moins coûteux, l'utilisation de matériaux bruts ou de déchets, apparaît comme le plus prometteur pour le traitement d'effluents sans valeur économique actuellement, comme les eaux usées traitées. Pour des usages plus spécifiques, mais également pour faire avancer les connaissances, la synthèse de matériaux plus complexes peut également être une vraie plus-value, bien que de manière générale la mise en œuvre en soit rendue délicate.

C'est pourquoi, dans cette section, je vais m'interroger sur le potentiel des argiles naturelles, brutes ou légèrement modifiées, pour piéger les produits pharmaceutiques. Deux objectifs sont poursuivis, (i) une visée de traitement d'effluents contaminés, et (ii) l'évaluation de l'impact des argiles présentes dans les sédiments de fonds ou en suspension sur la teneur adsorbée. Pour ce dernier, on peut ainsi considérer que les argiles « naturelles » participent à l'atténuation de la contamination dissoute dans les cours d'eau,⁷⁵ étant entendu que les résultats des expérimentations en laboratoire peuvent répondre à des hypothèses sur ces deux aspects. Ces minéraux présentent des propriétés physico-chimiques très spécifiques, parmi lesquelles on peut retenir une surface spécifique élevée, des propriétés d'hydratation ou gonflement pour certains types et des capacités d'échange cationiques significatives, qui ont par exemple permis de postuler leur rôle clé dans l'apparition de la vie primitive sur Terre.⁷⁶ Ces propriétés leur confèrent également une grande importance dans le devenir d'éléments pouvant être des contaminants dans des milieux et matrices complexes comme les formations géologiques,⁷⁷ ou les sols.⁷⁸ Mais parler d'argile naturelle est réducteur et ce terme recouvre également une grande diversité de minéraux aux propriétés variables, qu'il conviendra de clairement distinguer.

Lorsque l'on considère séparément les approches expérimentales au laboratoire et sur le terrain, il apparaît essentiel de considérer que si l'on peut choisir précisément l'adsorbant lors d'expérimentations au laboratoire (*i.e.* structure, pureté, contenu organique, etc.), l'observation *in situ* est tributaire des complexes organo-minéraux présents. Et bien souvent il est difficile d'attribuer clairement le piégeage des composés à une phase ou l'autre, étant entendu notamment que les phases ne sont pour ainsi dire jamais purement minérales, mais toujours une combinaison entre surfaces minérales et organiques. Et si l'on a une bonne connaissance des contributions respectives de ces surfaces pour l'adsorption des contaminants hydrophobes (*e.g.* contrôle de l'adsorption par le carbone organique des HAPs à partir de 0,001 % de COT),⁷⁹ c'est beaucoup moins vrai pour les molécules plutôt hydrophiles et polaires comme les produits

⁷³ R. ZHU *et al.*, Organo-Clays As Sorbents of Hydrophobic Organic Contaminants: Sorptive Characteristics and Approaches to Enhancing Sorption Capacity, *Clays and Clay Minerals*, 63, 3 (2015), p. 199-221.

⁷⁴ A. HADDIS, B. VAN DER BRUGGEN et I. SMETS, « Constructed wetlands as nature based solutions in removing organic pollutants from wastewater under irregular flow conditions in a tropical climate », *Ecohydrology & Hydrobiology*, 20, 1 (2020), p. 38-47.

⁷⁵ Y. XING *et al.*, What happens when pharmaceuticals meet colloids, *Ecotoxicology* (2015), p. 1-15.

⁷⁶ J.D. BERNAL, The Physical Basis of Life, *Proc. Phys. Soc. B*, 62, 10 (1949), p. 597.

⁷⁷ M. DEBURE *et al.*, Retention of arsenic, chromium and boron on an outcropping clay-rich rock formation (the Tégulines Clay, eastern France), *Science of The Total Environment*, 642 (2018), p. 216-229.

⁷⁸ S. WANG et H. WANG, Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: a critical review, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 9, 4 (2015), p. 565-574.

⁷⁹ B.T. MADER, K.U. GOSS et S.J. EISENREICH, Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces, *Environmental Science & Technology*, 31, 4 (1997), p. 1079-1086.

pharmaceutiques. On postule néanmoins que comme les surfaces minérales sont également plutôt hydrophiles, des modalités de contrôle de l'adsorption différentes pourraient opérer.⁸⁰

L'approche exposée ci-après a pour objet de considérer l'évaluation des propriétés d'adsorption de contaminants organiques comme les produits pharmaceutiques par quelques minéraux argileux, en démarrant avec des conditions très simples, puis en complexifiant pas à pas le système.

2.2. Les argiles, brefs rappels structuraux

Les minéraux argileux sont principalement des sous-produits de l'altération des roches et sont donc des minéraux communs sur Terre. Ils appartiennent au groupe des phyllosilicates et présentent une grande variété en fonction de plusieurs facteurs structuraux. Les minéraux argileux sont fondamentalement formés d'au moins une feuille tétraédrique (T) et d'une feuille octaédrique (O). Tous deux sont composés d'un cation coordonné avec 4 et 6 atomes d'oxygène, respectivement dans le tétraèdre et l'octaèdre. Les cations tétraédriques sont principalement Si^{4+} , Al^{3+} et Fe^{3+} , tandis que les cations octaédriques sont principalement Al^{3+} , Fe^{3+} et Mg^{2+} . Ces derniers sont importants dans la classification des minéraux argileux : selon la valence de ces cations, les couches peuvent être di- ou trioctaédriques, correspondant à l'occupation de ces sites, c'est-à-dire que dans les minéraux argileux trioctaédriques, tous les sites octaédriques sont occupés par des cations divalents, alors que dans les minéraux argileux dioctaédriques, un site sur trois est vide.⁸¹ Enfin, certaines substitutions (par exemple $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$, $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$) dans les feuillets tétraédriques et/ou octaédriques affectent l'équilibre global des charges, créant un déficit de charges positives au sein de la couche qui est comblé par des cations compensateurs naturellement présents dans l'environnement (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , *etc.*), pouvant être substitués par d'autres types de composés chargés positivement. Le nombre de substitutions isomorphiques détermine la charge, avec des charges allant de ~ 0 pour le groupe des kaolins à 1 et au-delà pour les vrais micas.

La charge est un paramètre important car elle régit le potentiel de gonflement dans l'espace interfoliaire. Par exemple, l'espace interfoliaire des minéraux argileux à charge élevée (*e.g.* illite), est difficile d'accès (même pour les molécules d'eau) alors que celui des minéraux argileux à faible charge est généralement plus facile à atteindre en raison de la faible cohésion entre les couches. Par conséquent, les smectites sont des minéraux argileux gonflants, alors que l'illite et la vermiculite sont théoriquement non gonflantes.

De plus, les cations inorganiques compensateurs ont des propriétés différentes (monovalents, divalents) et également des capacités d'hydratation variées. Par exemple, le potentiel d'hydratation de Na^+ peut être considéré comme infini alors que K^+ ne permet qu'une seule couche d'eau.⁸² En conséquence, cette variété dans le potentiel d'hydratation de chaque cation génère un potentiel de gonflement, une propriété importante pour plusieurs minéraux argileux, à laquelle on peut ajouter la valence en tant que tel du cation compensateur, nous y reviendrons.

Les minéraux argileux sont donc classés selon (i) la structure en couches (c'est-à-dire 1:1 ou TO, 2:1 ou TOT et 2:1:1 ou TOTO), (ii) la densité de charge et (iii) leur caractère octaédrique.

Ces trois facteurs de classification impactent directement les propriétés d'adsorption des minéraux, avec par exemple, la capacité d'échange cationique (CEC) des minéraux argileux qui augmente avec la charge des couches, jusqu'à une diminution pour les charges les plus élevées,

⁸⁰ S.T.J. DROGE et K.-U. GOSS, Sorption of organic cations to phyllosilicate clay minerals: CEC-normalization, salt dependency, and the role of electrostatic and hydrophobic effects, *Environmental Science & Technology*, 47, 24 (2013), p. 14224-14232.

⁸¹ F. BERGAYA et G. LAGALY, *Handbook of Clay Science*, 2nd Edition, Amsterdam (2013).

⁸² E. FERRAGE *et al.*, Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties, *American Mineralogist*, 90, 8-9 (2005), p. 1358-1374.

limitant de fait l'accessibilité de l'espace interfoliaire. La réactivité des minéraux argileux est également influencée par la présence de liaisons insaturées telles que les groupes -OH à coordination simple, qui présente une charge amphotère.

Ce type de groupement chimique est très important dans la réactivité des argiles TO, inversement, la plupart des -OH dans les smectites et autres minéraux argileux 2:1 (TOT) sont situés sur les bords de l'argile, en proportion modérée.

En conséquence, alors que la majeure partie de la réactivité des kaolinites est contrôlée par ces charges amphotères, la participation de ces charges à l'ensemble de la réactivité des minéraux argileux 2:1 est moins importante, mais reste significative.⁸³

Enfin, la valeur de la surface spécifique (SS) est décorrélée de la charge du feuillet. Le paramètre le plus important la contrôlant est l'organisation/conformation des feuillets. Par exemple, les SS les plus élevées sont trouvées pour les minéraux argileux en forme de disque (*i.e.* Laponite[®]) et fibreux (*e.g.* palygorskite). De plus, des variations significatives des valeurs de SS peuvent être trouvées pour le même type d'argile, dépendant notamment de la taille des particules. Par exemple, les valeurs de SS pour la smectite varient de 23 à 87 m².g⁻¹.

Les modalités d'interaction des minéraux argileux avec les contaminants organiques sont multiples et dépendantes des valeurs de ces paramètres pour un minéral donné. Toutefois, je considérerai dans la suite du manuscrit deux grands types d'interactions entre les argiles et les contaminants organiques, l'échange ionique (principalement cationique du fait de la charge globale négative des feuillets), assimilé à de la chimisorption, et les interactions dites physiques, ou physisorption, de moindre énergie, de natures plus diverses.

2.3. Tests en batchs simples, des argiles pour des propriétés d'adsorption contrastées

L'impact de ces différents paramètres sur les propriétés d'adsorption des produits pharmaceutiques est central. Dans le cadre d'une revue de la littérature, j'ai effectué une méta-analyse de toutes les études testant l'adsorption des produits pharmaceutiques sur des minéraux argileux non-modifiés.⁸⁴

⁸³ C. TOURNASSAT *et al.*, Modeling the acid–base properties of montmorillonite edge surfaces, *Environmental Science & Technology*, 50, 24 (2016), p. 13436-13445.

⁸⁴ T. THIEBAULT, Raw and modified clays and clay minerals for the removal of pharmaceutical products from aqueous solutions: state of the art and future perspectives, *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 50, 14 (2020), p. 1451-1514.

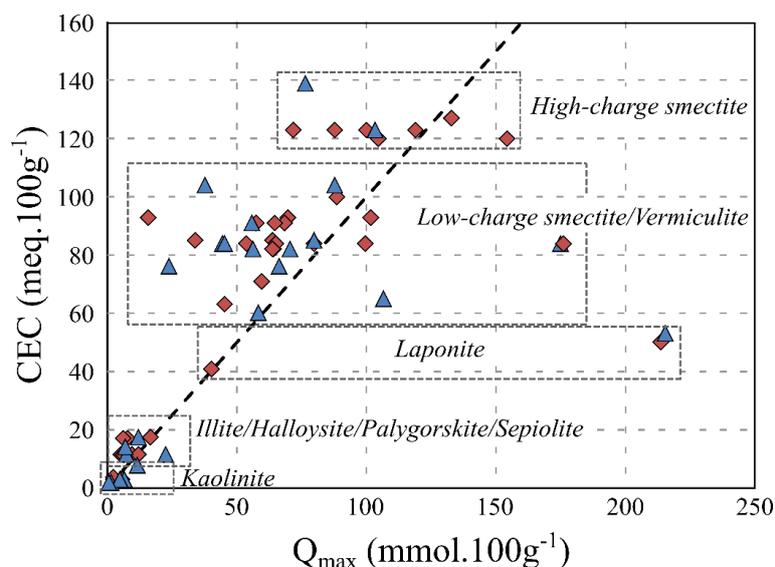


Figure 13 : Quantité adsorbée maximale en produits pharmaceutiques cationiques (losanges rouges) et zwitterioniques (triangles bleus) en fonction de la capacité d'échange cationique (CEC) des minéraux argileux, pour une concentration relative initiale en molécule > 0.8 CEC ; adapté de Thiebault (2020).⁸⁴

La Figure 13 présente l'agglomération des résultats d'études testant l'adsorption d'une molécule sur un minéral, en concentrations dopées. On peut remarquer, que le facteur limitant de l'adsorption des molécules présentant une charge positive (cationiques ou zwitterions) est bien la capacité d'échange cationique. Quelques exceptions sont à noter, notamment l'exemple de la Laponite[®], une hectorite de synthèse avec des feuillettes sous forme de disque, maximisant le nombre de sites de bordure présentant des charges amphotères, et pouvant contribuer à l'adsorption. D'autres résultats démontrent la contribution d'autres mécanismes d'adsorption, comme des interactions faibles, une fois la saturation de la capacité d'échange réalisée, comme nous l'avons par exemple démontré pour l'adsorption de la doxépine, par interaction π - π entre les molécules elles-mêmes sur de la smectite.⁸⁵ Toutefois, en système simple, on peut retenir ici que le principal paramètre contrôlant l'adsorption à saturation des molécules organiques présentant une charge positive sur les argiles est la capacité d'échange cationique, et que pour les argiles type smectites, cela permet d'obtenir des quantités adsorbées très significatives au regard des concentrations des contaminants dans les matrices à épurer ou environnementales.

Concernant les molécules neutres ou chargées négativement, l'échange cationique est bien entendu exclu, et seuls des mécanismes de physisorption permettent d'expliquer l'adsorption des molécules. Ces mécanismes sont de manière générale considérés comme réversible et sensibles aux modifications des conditions expérimentales (*e.g.* température) et leur probabilité d'occurrence en conditions moins standardisées, avec par exemple des concentrations plus faibles et des matrices plus complexes, posent question.

⁸⁵ T. THIEBAULT, R. GUÉGAN et M. BOUSSAFIR, Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products, *Journal of Colloid and Interface Science*, 453, (2015), p. 1-8.

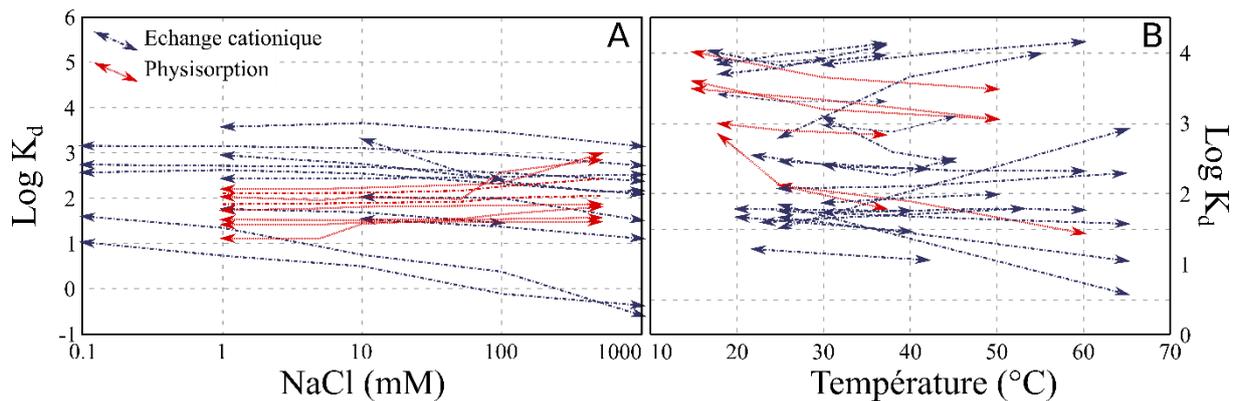


Figure 14 : Données issues de la littérature évaluant l'impact de la concentration en NaCl (A) ou de la température (B) sur la partition solide/liquide ($\text{Log } K_d$) des produits pharmaceutiques sur les argiles en fonction des mécanismes d'adsorption ; adapté de Thiebault (2020).⁸⁴

Au-delà de ces systèmes très simplifiés, la modification de quelques paramètres expérimentaux comme la température ou la salinité de la solution impactent de manière significative et différenciée en fonction des mécanismes mis en jeu la sélectivité de l'adsorption. L'ajout d'ions en solution, comme le Na^+ (Figure 14A), diminue la proportion relative de molécules adsorbées par échange cationique, par effet de compétition entre les molécules et les cations pour l'échange ionique, mais dans une étendue modérée (à titre d'exemple la salinité de l'eau de mer est de 0.5 mM de Na) pour des salinités proches du terrain. On peut donc considérer que malgré ce dopage en cations inorganiques, qui peut être très marqué, les cations organiques, plus hydrophobes, demeurent sélectivement adsorbés sur les argiles. Ce constat est très important considérant que les molécules cibles sont présentes à l'état de traces, et donc dans des concentrations beaucoup plus faibles que les éléments inorganiques dans les matrices environnementales ou les effluents à remédier.

Pour les molécules interagissant avec les argiles par physisorption, le scénario est inverse, car la proportion relative de molécules adsorbées augmente avec la salinité. Ceci s'explique, d'un point de vue physique, par la théorie de Gouy-Chapman de la double couche diffuse. L'épaisseur de la double couche est comprimée par l'augmentation de la force ionique de la solution, limitant la répulsion entre les molécules organiques non cationiques et les surfaces argileuses.⁸⁶

Enfin, si l'on ne se limite pas à un cation monovalent comme le sodium, l'augmentation de la présence de cations divalents comme le calcium ou le cuivre a un effet positif pour l'adsorption de molécules non cationiques.⁸⁷ C'est notamment le cas pour les molécules chargées négativement, avec la formation potentielle de ponts cationiques, à l'image du complexe argilo-humique.⁸⁸

L'impact de la température est également duale (Figure 14B), l'augmentation de la température est favorable pour l'adsorption par échange cationique, tandis qu'elle est défavorable pour les mécanismes de physisorption. Ces derniers, assimilables pour partie à des interactions hydrophobes, sont quantitativement plus importants lorsque l'énergie du milieu décroît, *i.e.* la température baisse. Pour les premiers, deux phénomènes s'opposent et fournissent des résultats contrastés en fonction des conditions expérimentales, car si la température augmente la mobilité

⁸⁶ M.A. RASHID, D.E. BUCKLEY et K.R. ROBERTSON, Interactions of a marine humic acid with clay minerals and a natural sediment, *Geoderma*, 8, 1 (1972), p. 11-27.

⁸⁷ S.K. BEHERA, S.Y. OH et H.S. PARK, Sorptive removal of ibuprofen from water using selected soil minerals and activated carbon, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 9, 1 (2012), p. 85-94.

⁸⁸ M.C. ROWLEY et al., Calcium-mediated stabilisation of soil organic carbon, *Biogeochemistry*, 137, 1 (2018), p. 27-49.

des composés organiques (*i.e.* la réduction du libre parcours moyen), ce qui facilite l'adsorption ou le contact avec une surface, elle réduit également l'énergie d'activation de nombreux processus.

Cette revue a également permis de confirmer que d'autres paramètres, telle la valeur du pH, peuvent impacter l'adsorption en modifiant à la fois la réactivité des molécules, et des surfaces minérales.⁸⁴ Toutefois, comme les variations extrêmes testées dans la littérature sont sans commune mesure avec les variations environnementales, je ne m'étendrai pas sur cet aspect, sachant que l'impact sur l'état d'ionisation des charges amphotères de bordure demeurent assez modéré dans ces gammes de valeurs de pH.⁸⁹

Les tests en batch utilisant une modalité simple (une molécule, un adsorbant), et en faisant varier un paramètre à la fois (concentration initiale, rapport solide/liquide, *etc.*) permettent de bien spécifier les mécanismes d'adsorption et d'évaluer un paramètre important, la capacité d'adsorption à saturation. Concernant l'adsorption des produits pharmaceutiques sur les argiles brutes, deux grands types de mécanismes spontanés (étant entendu que les cinétiques d'atteinte de l'équilibre sont inférieures à 15 minutes) ont été déterminés en fonction de l'état d'ionisation des molécules.

Il apparaît toutefois que ce premier pas, certes nécessaire, ne présume pas de l'efficacité éventuelle des argiles pour le piégeage des produits pharmaceutiques en conditions de terrain, avec des matrices complexes, au sein desquelles les produits pharmaceutiques sont à l'état de traces, et surtout beaucoup moins concentrés que d'autres éléments (inorganiques ou organiques) pouvant dès lors entrer en compétition pour l'adsorption. La deuxième étape, est donc d'évaluer en batch, l'effet de cette compétition sur l'adsorption.

2.4. Adsorption compétitive, tests en batch

L'évaluation de la capacité d'adsorption à saturation, nécessitant d'utiliser des concentrations initiales au moins mille fois supérieures aux concentrations que l'on peut observer dans les matrices environnementales, ne devient plus un paramètre pertinent lorsque l'on cherche à simuler les interactions telles qu'elles peuvent se dérouler *in situ*. En effet, les contaminants organiques cibles étant très faiblement concentrés, l'objet n'est plus tant ici une éventuelle saturation de l'adsorbant que de constater une partition solide/liquide favorable (*i.e.* $\log K_d > 2,5$) malgré la composition de la matrice, indiquant que l'adsorption des molécules est sélective.

Durant mon doctorat, j'ai eu l'occasion dans le cadre du projet HaRPe d'encadrer le stage de M2 de Lucie Monnin, qui s'intéressait spécifiquement à cette question. Ces expérimentations ont porté sur deux types d'approches, (i) simuler la compétition entre différents produits pharmaceutiques en matrice simple et à trois concentrations légèrement dopées (*i.e.* 0,1, 0,5 et 1 mg.L⁻¹) en augmentant progressivement le rapport solide/liquide pour comprendre les paramètres structuraux favorisant une adsorption préférentielle de certains composés, et (ii) évaluer la capacité d'adsorption des mêmes produits pharmaceutiques par des argiles dans une eau usée traitée.

La première approche a permis de démontrer que l'adsorption des composés chargés positivement était quasi-totale quelle que soit la concentration initiale, démontrant l'absence d'un quelconque effet de compétition entre les molécules.

De manière plus intéressante, pour les molécules neutres et chargées négativement, deux grands types de comportement sont apparus : (i) un cluster de deux molécules neutres et deux chargées

⁸⁹ E. TOMBÁCZ et M. SZEKERES, Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite, *Applied Clay Science*, 34, 1–4 (2006), p. 105-124.

négativement pour lesquelles la valeur de la partition ne dépendait pas du rapport solide/liquide, autrement dit, pas de sensibilité particulière à la compétition ou accessibilité de certains sites d'adsorption, et (ii) un cluster de quatre composés chargés négativement pour lesquels la partition solide/liquide augmentait avec le rapport solide/liquide, indiquant que l'augmentation de la masse d'argile avait un effet favorable pour l'adsorption relative des molécules.⁹⁰

Ce comportement, quel que peu différent, a été attribué à un effet de compétition pour les sites d'adsorption avec les autres molécules non cationiques. Cela indique donc qu'à charge identique, et dans les conditions expérimentales testées, les molécules les plus hydrophobes sont préférentiellement adsorbées, ce qui n'avait que rarement été démontré pour ces familles de contaminants.

La seconde approche, testée avec des concentrations non-dopées, a confirmé pour partie ces premiers résultats, avec un ratio adsorbé supérieur à 80 % pour les molécules cationiques sur les deux smectites testées (concentrations initiales des produits pharmaceutiques variant du ng.L^{-1} au $\mu\text{g.L}^{-1}$), et des ratios adsorbés en 20 et 60% pour les composés non-cationiques.

Il existe une forte variabilité sur l'appréciation de ces résultats du fait de concentrations initiales non-homogènes, mais globalement on peut considérer que par rapport à la solution standard testée précédemment, l'efficacité est plus faible pour les molécules cationiques bien que très significative, et l'adsorption des composés neutres et anioniques est assez disparate et correcte pour les autres.⁹¹

Les contributions respectives de ces deux types de résultats nous fournissent des clefs pour éclairer les résultats d'adsorption obtenus en écoulement dynamique.

2.5. Tests en conditions dynamiques

Cette dernière modalité a été testée dans des cellules œdométriques.⁹² Ce dispositif permet tout à la fois d'évaluer les propriétés hydrodynamiques d'un échantillon solide sous contrainte, en l'occurrence un mélange sable/montmorillonite pour différents ratios, et d'y faire percoler des solutions contaminées, dans notre cas en produits pharmaceutiques. Comme l'objectif était d'assurer une perméabilité significative, le ratio sable/argile sélectionné fut de 95 :5 et le cation compensateur de la montmorillonite, initialement du Na^+ , a été substitué par du Ca^{2+} , permettant d'obtenir une conductivité hydraulique de $4,8 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$, à la limite de l'imperméabilité.

Par la suite, nous avons fait percoler des solutions dopées à $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ en 14 produits pharmaceutiques à matrice d'eau pure (S) ou d'eaux usées traitées (N) sous des pressions de 1 ou 2 bars.⁹³

Les principales informations à relever sont les suivantes ; (i) l'adsorption des molécules chargées positivement est très significative (>95 %) dans l'eau pure et à 1 bar de pression d'injection (Figure 15B), mais l'augmentation de la complexité de la matrice ou de la pression d'injection (*i.e.* cinétique d'interaction plus faible) est défavorable, et on obtient un taux d'adsorption médian de 65 % en matrice eau usée traitée et 2 bars de pression d'injection ; (ii) l'adsorption des molécules chargées négativement est très impactée par la cinétique d'interaction avec une médiane à 28 % à 2 bars contre 65 % à 1 bar, et la matrice complexe favorise significativement l'adsorption par rapport à la matrice eau pure (Figure 15A).

⁹⁰ T. THIEBAULT *et al.*, Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral, *RSC Adv.*, 6, 69 (2016), p. 65257-65265.

⁹¹ T. THIEBAULT *et al.*, Clay minerals for the removal of pharmaceuticals: Initial investigations of their adsorption properties in real wastewater effluents, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12 (2019), 100266.

⁹² A. JULLIEN *et al.*, Hydro-chemio-mechanical coupling effects on permeability and swelling behaviour of a Ca smectite soaked by Cu solutions, *Applied Clay Science*, 21, 3–4 (2002), p. 143-153.

⁹³ T. THIEBAULT *et al.*, Clayey-sand filter for the removal of pharmaceuticals from wastewater effluent: percolation experiments, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2, 3 (2016), p. 529-538.

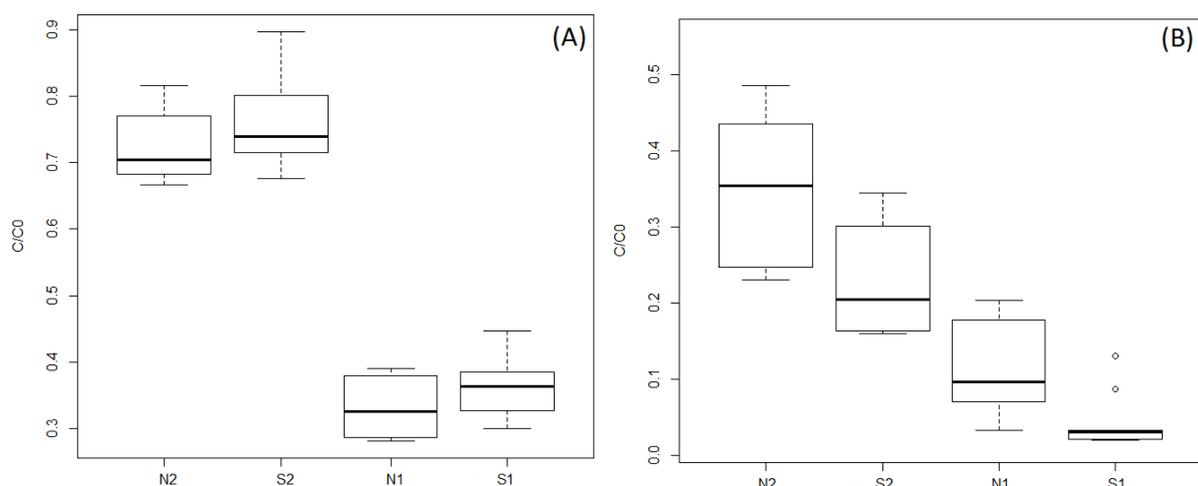


Figure 15 : Evolution du C/C_0 des molécules chargées négativement (A) et positivement (B) en fonction de la composition de la solution, eau pure (S) ou eau usée traitée (N) et de la pression d'injection de 1 ou 2 bars ; adapté de Thiebault et al. (2016)⁹³

Un élément à prendre en compte pour mieux appréhender ces résultats est de rappeler que le cation compensateur est ici divalent, le Ca^{2+} , et donc que la formation de ponts cationiques avec les composés anioniques permettrait d'expliquer les bons taux d'adsorption observés à 1 bar. A l'inverse, on observe une compétition avec les autres composés organiques présents dans la matrice eaux usées traitées pour l'adsorption des molécules chargées positivement.

Ces expérimentations permettent de contrebalancer les résultats obtenus en batch, car en conditions dynamiques, un taux d'adsorption très significatif a été observé dans la matrice eaux usées traitées pour les molécules, quelles que soient leur charge à 1 bar de pression d'injection, alors que dans les expérimentations en batch, la spéciation impactait très fortement les quantités adsorbées qui étaient rapidement limitantes pour les composés non-cationiques. Aussi, cela permettrait d'être plus optimiste quant au potentiel des matériaux lamellaires comme les argiles pour l'adsorption des produits pharmaceutiques dans leur diversité physico-chimique, car démontrant une certaine polyvalence.

2.6. Vers des matériaux hybrides ?

Dans l'objectif d'améliorer davantage les propriétés d'adsorption des minéraux argileux, différentes modifications peuvent leur être apportées. Parmi celles-ci, l'intercalation dans l'espace interfoliaire de molécules organiques, comme par exemple des tensioactifs, permet de favoriser l'adsorption de molécules plus hydrophobes et non cationiques, par exemple le diclofénac. C'était tout l'objet des travaux de master 2 puis de thèse de Tiago de Oliveira, en utilisant peu ou prou la même approche de complexification des matrices que celles présentées précédemment, auxquels j'ai participé en partage d'expérience et d'interprétation.

J'ai notamment participé à une étude en batch durant laquelle deux tensioactifs cationiques ont été utilisés pour substituer les cations inorganiques compensateurs d'une montmorillonite, et l'adsorption du diclofénac a été testée.⁹⁴ Bien que l'interaction soit principalement réalisée par interactions hydrophobes ce qui est confirmé par l'effet défavorable de la température sur l'adsorption (Figure 16), il a été démontré que le diclofénac était adsorbé dans l'espace interfoliaire.

⁹⁴ T. DE OLIVEIRA, R. GUÉGAN, T. THIEBAULT et al., Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 323, Part A (2017), p. 558-566.

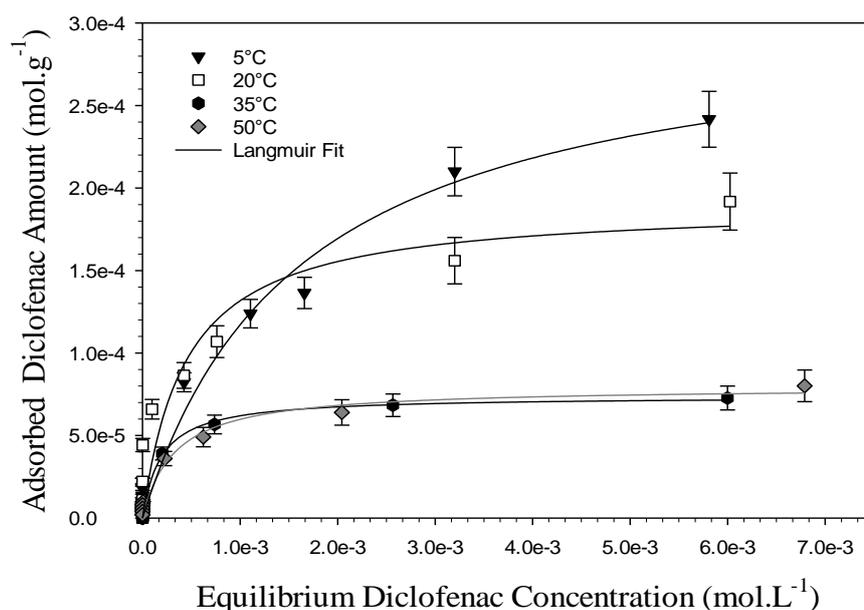


Figure 16 : Isotherme d'adsorption du diclofénac sur de la montmorillonite organo-modifiée à 4 CEC avec du BDTA (i.e. tensioactif cationique) pour 4 températures ; De Oliveira et al. (2017)⁹⁴

Ce qui est particulièrement intéressant à noter ici, c'est le caractère très favorable de l'adsorption, c'est-à-dire une augmentation rapide des quantités adsorbées pour des concentrations à l'équilibre très faibles et les concentrations initiales les plus petites. Toutefois, les expérimentations menées ultérieurement dans le cadre du projet support de sa thèse avaient démontrées l'effet inhibiteur de la salinité sur l'adsorption,⁹⁵ à l'inverse de ce qui était observé sur l'argile brute, et la faible rétention observée en conditions dynamiques.⁹⁶ De plus, postuler l'utilisation de ces matériaux pour de la remédiation, alors que les tensioactifs utilisés sont eux-mêmes considérés comme toxiques peut poser question.⁹⁷ Ainsi, bien qu'il apparaisse essentiel d'appréhender les rôles respectifs des surfaces organiques et minérales lorsque l'on considère le devenir des produits pharmaceutiques dans les environnements anthropisés, l'utilisation de ces matériaux hybrides avec des visées de remédiation des solutions contaminées apparaît comme étant une solution dont la pertinence demeure à démontrer.

⁹⁵ R. GUÉGAN *et al.*, Tuning down the environmental interests of organoclays for emerging pollutants: Pharmaceuticals in presence of electrolytes, *Chemosphere*, 239 (2020), 124730.

⁹⁶ R. GUÉGAN et L. LE FORESTIER, Performance evaluation of organoclays for the amoxicillin retention in a dynamic context, *Chemical Engineering Journal*, 406 (2021), 126859.

⁹⁷ O. KACZEREWSKA *et al.*, Environmental behaviour and ecotoxicity of cationic surfactants towards marine organisms, *Journal of Hazardous Materials*, 392 (2020), p. 122299.

2.7. Bilan et perspectives de recherche

Si l'utilisation de matériaux lamellaires pour la remédiation de solutions contaminées par des contaminants de nature diverse est une méthode qui présente des résultats positifs, la prise en compte de la complexité des possibles mécanismes en jeu en solutions « réelles » rend l'appréhension des résultats assez délicate.

C'est pourquoi les travaux présentés ici, dans une démarche de complexification progressive, méritent encore d'être approfondis, notamment pour apprécier la diversité des contextes environnementaux ou de remédiation dans lesquels la variabilité d'une multitude de paramètres est présente, et délicate à standardiser. C'est notamment le cas pour les molécules ionisées, comme généralement les produits pharmaceutiques puisqu'entre 62 et 95% des molécules sont ionisées dans une gamme de pH de 2-12.⁹⁸

Ces résultats ont majoritairement été acquis durant ma thèse et trouvent une continuité avec des projets financés ou soumis depuis ma prise de fonction. Ceux-ci vont mobiliser ces acquis expérimentaux ou théoriques en changeant quelque peu la focale avec deux approches : (i) en simulant au laboratoire à plusieurs échelles (batches, colonnes) les interactions solide/contaminant permettant d'évaluer les contributions des différentes phases d'échantillons complexes dans le devenir des contaminants organiques, en prenant en compte d'autres mécanismes d'atténuation (i.e. hydrolyse, photolyse, biodégradation) ; et (ii) dans un objectif de modélisation numérique des mécanismes dans une visée prédictive par « machine learning ».

Sur ces deux approches, cette dernière a été initiée de manière fortuite. Nous avons commis un article (projet HaRPe) sur l'adsorption de trois psychotropes sur une argile sodique pour deux valeurs de pH.⁹⁹ Si les résultats étaient assez classiques en constatant l'effet du pH à la fois sur la réactivité de l'adsorbant et le changement de mécanismes d'adsorption lié à la protonation des trois molécules à pH acide (Figure 17A), j'avais également constaté une intercalation de l'oxazépam à pH neutre attestée par l'augmentation de la distance basale de l'argile pour les concentrations initiales les plus élevées (Figure 17B). Or dans ces conditions, l'oxazépam est neutre (pK_a de la base autour de 2) et l'intercalation au sein d'une argile non modifiée est inattendue.

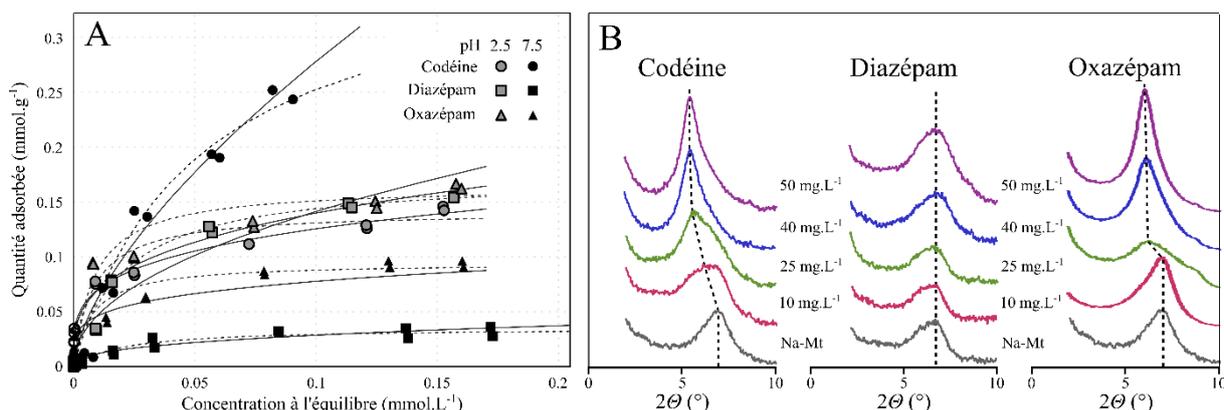


Figure 17 : (A) Isothermes d'adsorption de trois psychotropes sur de la montmorillonite sodique pour 3 valeurs de pH, et (B) évolution de la distance basale de l'argile à pH 7.5 en fonction de la concentration initiale en psychotrope utilisé ; adapté de Thiebault & Boussafir (2019).⁹⁹

⁹⁸ D.T. MANALLACK, The pKa Distribution of Drugs: Application to Drug Discovery, *Perspectives in Medicinal Chemistry*, 1 (2007), p 25-38.

⁹⁹ T. THIEBAULT et M. BOUSSAFIR, Adsorption mechanisms of psychoactive drugs onto montmorillonite, *Colloid and Interface Science Communications*, 30 (2019), 100183.

Un collègue de Lyon, Pierre Mignon, a repris les conditions de cette étude, et notamment les résultats du diazépam et de l'oxazépam, qui pour une spéciation équivalente, réagissaient différemment, et a effectué une modélisation numérique de l'interaction. Nous nous sommes aperçus qu'il s'agissait en fait d'un résultat impacté par un biais expérimental. Lors des expérimentations je n'avais pas introduit de quantités minimales de sels (exemple 0,01 mM NaCl). La modélisation numérique a permis de démontrer que la variabilité de structure entre le diazépam et les deux énantiomères de l'oxazépam était responsable du résultat, autrement dit, si le diazépam interagissait principalement avec les sites insaturés de bordure, un énantiomère de l'oxazépam était adsorbé par interaction faible sur les cations compensateurs, et donc dans l'espace interfoliaire. Ce résultat a démontré que des modifications limitées de la structure chimique pour les molécules testées (l'oxazépam est en effet un produit de dégradation du diazépam !)¹⁰⁰ mais également en fonction de la chiralité d'une molécule pouvaient générer des mécanismes d'adsorption, voire de la stéréosélectivité.¹⁰¹

C'est notamment un point majeur qui sera élucidé dans le cadre du projet RENOIR (EC2CO-HYBIGE), porté par Pierre Mignon (ILM), et dans lequel je suis responsable du WP sur la caractérisation expérimentale de l'affinité de contaminants organiques avec des argiles synthétisées par Bruno Lanson (ISTerre). Tel que décrit dans la section précédente, le terme physisorption est assez vague et recouvre en fait une très grande diversité de mécanismes de sorption (liaison hydrogène, n- π EDA, *etc.*) avec des énergies de liaison contrastées et donc des potentiels d'occurrence dans l'environnement qui le sont tout autant.

L'idée de ce projet est donc de tester un réseau de neurones sur une simulation de l'adsorption de molécules plutôt simples, puis complexes (*e.g.* diclofénac, carbamazépine) en ayant un bornage expérimental sur ces simulations numériques. L'objectif à moyen terme est de complexifier le modèle en intégrant d'autres paramètres comme la présence de matière organique par exemple, afin d'aboutir à un modèle « prédictif » des mécanismes de sorption potentiellement réalisés en conditions opérationnelles/environnementales et partant, en estimer les partitions. Si dans un premier temps les composés cationiques seront exclus de l'approche, l'échange cationique dans les modalités testées (concentrations élevées, matrice simple) étant le mécanisme favorisé, il n'est pas non plus exclu à moyen long-terme de les considérer dans ce modèle, dans la mesure où la complexification des matrices impacte les quantités adsorbées.

Dans cette perspective, je ne deviendrai pas numéricien ni n'ai aucune velléité à le devenir, mais cette expertise croisée entre simulation numérique, physique théorique et expérimentation apparaît comme un cercle vertueux, tant pour l'acquisition de donnée contribuant à la compréhension de mécanismes plus globaux que pour ma propre construction scientifique. De plus le réseau de neurones généré pourrait permettre de répondre à d'autres problématiques plus spécifiques, en lien avec d'autres projets en cours.

Par exemple, dans le cadre du projet NAILR, porté par Vincent Cattoir (PU-PH, BRM), je participe à un WP (Resp. E. Guigon, METIS) dont l'objectif est d'évaluer le devenir environnemental de 4 molécules postulées comme étant de possibles antibiotiques à résistance limitée. Dans ce projet, deux échelles (batch et micro/mésocosmes) seront testées avec des systèmes plutôt simples au démarrage pour caractériser l'impact de l'hydrolyse, la photolyse, l'interaction avec des solides comme des argiles, puis un système en écoulement continu pour simuler des tests *in situ*.

¹⁰⁰ D. HUMMEL *et al.*, Simultaneous Determination of Psychoactive Drugs and Their Metabolites in Aqueous Matrices by Liquid Chromatography Mass Spectrometry, *Environmental Science & Technology*, 40, 23 (2006), p. 7321-7328.

¹⁰¹ M. CANCADE, T. THIEBAULT et P. MIGNON, Selective Adsorption of Organic Micro-Pollutants by Smectites Clays revealed from Atomistic Simulations, en révision dans *International Journal of Molecular Sciences* (2023)

Etant entendu que ces molécules ne sont pas sur le marché actuellement, tout le travail sera de tester une diversité de conditions permettant une évaluation correcte du devenir de ces molécules, tout en aboutissant à une simulation aussi « fidèle » que possible des conditions environnementales. C'est dans ce contexte que je co-encadre la thèse d'Owen Daniel, avec E. Guigon (METIS) depuis la rentrée 2023.

Enfin, sur ce volet simulation au laboratoire, un projet soumis au PEPR OneWater portant sur le recharge artificielle de nappes par des eaux usées traitées ou pluviales, (refusé en deuxième phase) aurait permis d'expérimenter le devenir des contaminants organiques, par l'utilisation de microcosmes avec une focale sur leur partition solide/liquide. D'autres soumissions à la suite de ce dépôt initial sont envisagées dès la rentrée 2023.

De fait, parti initialement de l'interaction simple entre des produits pharmaceutiques et des argiles, avec une complexification progressive des matrices investiguées, ce type d'approche est aujourd'hui répliqué avec des finalités bien différentes, et avec des objectifs moyen/long terme assez simples sur le principe : comprendre les mécanismes d'atténuation des produits pharmaceutiques, mais avec des dispositifs expérimentaux à adapter en fonction des contextes. Je me suis longtemps exclusivement focalisé sur la composante sorption, mais il paraît nécessaire d'ajouter d'autres mécanismes pour parfaire cette compréhension.

Le passage par la simulation numérique représente en ce sens une possibilité de standardisation. Bien qu'y inclure les effets de certains paramètres encore mal connus, comme le rôle de la matière organique dissoute,¹⁰² des microplastiques (qui peuvent adsorber des contaminants organiques)¹⁰³ ou encore de la fraction colloïdale (qui reste pour moi une vaste boîte noire aujourd'hui)¹⁰⁴ ou d'autres mieux connus mais très hétérogènes, comme la biodégradation,¹⁰⁵ est une gageure. Il reste donc impérieux de poursuivre l'approche expérimentale, qui malgré le travail qu'elle représente, et les limites qu'on peut lui trouver, permet, lorsque le dispositif est bien réalisé de produire des données éclairantes et transférables, et le pont entre le terrain et des expérimentations simplifiées est encore à construire, y compris pour nourrir les modèles prédictifs et numériques.¹⁰⁶ L'intérêt du travail expérimental n'est d'ailleurs que renforcé, tant la maîtrise des conditions simulées au laboratoire permet d'éclairer les résultats obtenus sur le terrain.

¹⁰² A. MAOZ et B. CHEFETZ, Sorption of the pharmaceuticals carbamazepine and naproxen to dissolved organic matter: Role of structural fractions, *Water Research*, 44, 3 (2010), p. 981-989.

¹⁰³ J. WILKINSON *et al.*, Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field, *Environmental Pollution*, 231 (2017), p. 954-970.

¹⁰⁴ K. MASKAOUI et JOHN L. ZHOU, Colloids as a sink for certain pharmaceuticals in the aquatic environment, *Environ Science and Pollution Research* 17, 4 (2010), p. 898-907.

¹⁰⁵ A. BARRA CARACCILO, E. TOPP et P. GRENNI, Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 106 (2015), p. 25-36.

¹⁰⁶ A.-L. GARDUÑO-JIMÉNEZ, J.-C. DURÁN-ÁLVAREZ et R.L. GOMES, Meta-analysis and machine learning to explore soil-water partitioning of common pharmaceuticals, *Science of The Total Environment*, 837 (2022), 155675.

3. Les sédiments, transport et/ou enregistrement des contaminations ?

3.1. Préambule

Les produits pharmaceutiques, bien que présentant des propriétés physico-chimiques plutôt hydrophiles et polaires, sont susceptibles, on l'a vu, d'être adsorbés pour partie sur des matrices solides. Si l'on s'intéresse aux matrices solides présentes dans les masses d'eau, on peut distinguer deux grands types de sédiments : (i) les sédiments de fonds, et (ii) les sédiments en suspension, ou matières en suspension (MES). Il est entendu que lors d'épisodes hydrologiques intenses, comme des crues, tout ou partie des sédiments de fonds sont mis en suspension, il existe donc un lien entre les compositions géochimiques de ces deux compartiments. Tout dépend toutefois des échelles temporelle et spatiale évaluées durant une étude.

Les sédiments sont généralement composés de minéraux détritiques comme le quartz et les feldspaths, mais également d'autres minéraux comme de la calcite, des oxydes ou des phyllosilicates en fonction des substrats géologiques et dynamiques propres à chaque bassin versant. Comme indiqué dans la section précédente, les argiles minéralogiques présentent le potentiel à la fois d'adsorber des contaminants organiques, mais également t'interagir avec des molécules organiques pouvant favoriser la sorption de contaminants plus hydrophobes dans un système tripartite. La capacité de piégeage de molécules organiques est donc très hétérogène en fonction des phases minéralogiques, des granulométries de celles-ci, et de l'éventuel contenu organique présent, et à ce titre on considère que l'apparition de certains types de résidus solides d'origine anthropiques peut impacter fortement les capacités d'adsorption.¹⁰⁷

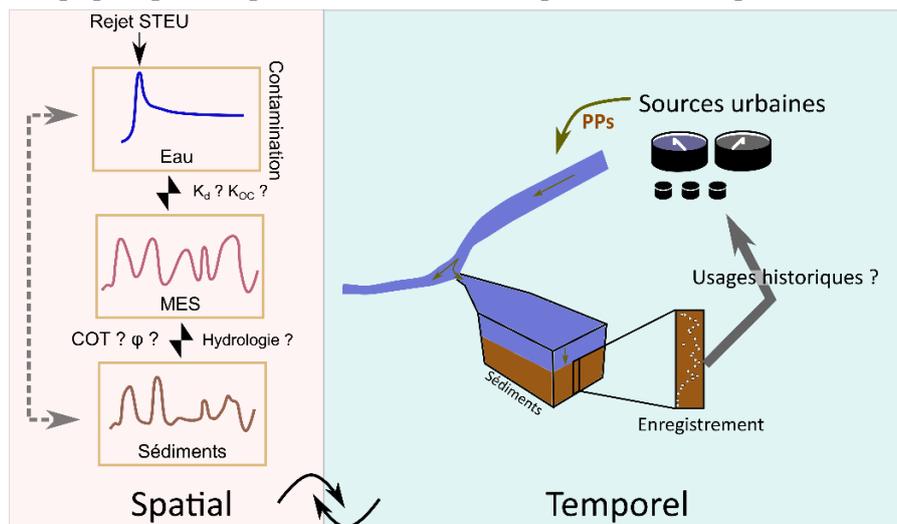


Figure 18 : Schéma synthétique des approches utilisées dans cette section

Or, de nombreuses études appréhendent, à la manière de ce qui est fait pour les mesures dans la phase dissoute, le sédiment comme étant un compartiment homogène. Ceci se comprend du fait que l'objectif de ces études n'est pas tant d'évaluer l'impact des propriétés physico-chimiques des sédiments sur la partition des contaminants organiques, que de constater cette partition entre différents compartiments (eau, sédiment, biote, voir air) avec pour but par exemple de prédire les effets des molécules ciblées en fonction de ce devenir.

Toutefois, ce sont bien les propriétés physico-chimiques d'un sédiment qui conditionnent ses propriétés d'adsorption et il apparaît utile d'évaluer les principaux facteurs de contrôle de la partition sédiment/eau dans un double objectif : (i) si l'on considère que la teneur en produits pharmaceutiques dans un sédiment ancien est représentative de sa concentration dissoute, on

¹⁰⁷ M.O. RIVETT *et al.*, Increased organic contaminant residence times in the urban riverbed due to the presence of highly sorbing sediments of the Anthropocene, *Journal of Hydrology X*, 3 (2019), 100023.

pourrait imaginer estimer celle-ci, et son évolution,¹⁰⁸ et (ii) dans un objectif de prédiction des contaminations actuelles et en devenir des matrices sédimentaires en fonction des typologies de sédiments considérées (Figure 18).¹⁰⁹

Enfin, il convient d'essayer de comprendre le rôle des sédiments en suspension dans le transport de contaminants pseudo-persistants, sur des distances significatives tout en questionnant s'il existe un lien quantitatif entre les teneurs adsorbées et les concentrations dissoutes, et partant, avec les usages.¹¹⁰ Dans cette section seront donc successivement abordés : (i) deux études de reconstitution des contaminations en produits pharmaceutiques passées par des archives sédimentaires, puis (ii) la prise en compte de l'hétérogénéité géochimique des sédiments pour comprendre les teneurs en produits pharmaceutiques adsorbés, et (iii) le rôle des sédiments en suspension dans le transport des contaminants ciblés à travers des bilans quantitatifs.

3.2. Reconstitution des trajectoires de la contamination à partir des sédiments

Les zones d'accumulation de sédiments sur les linéaires des cours d'eau sont assez rares. Elles peuvent être causées par des barrages ou autres installations anthropiques, par des topographies particulières des fonds de cours d'eau ou encore par l'accumulation de laisses de crues lors d'épisodes hydrologiques intenses, notamment dans les lits majeurs. Ces accumulations de sédiments, une fois datées, souvent par radiochronologie,¹¹¹ recèlent de nombreux traceurs moléculaires, à même d'évaluer l'évolution historique de la contamination environnementale.

Très développées pour les molécules hydrophobes comme les POPs, qui sont principalement transportés par voie particulaire,¹¹² ou encore pour les contaminations inorganiques¹¹³ comme le plomb ou le cadmium, qui présentent des valeurs de partition solide/liquide autour de 10^5 , ces approches ont, parmi d'autres exemples, permis de comprendre comment Carthage avec résisté si longtemps durant les guerres Gréco-Puniques,¹¹⁴ ou encore l'impact des régulations sur les concentrations environnementales en PCBs.¹¹⁵ L'un des points forts lorsque l'on s'intéresse à ces molécules hydrophobes, est que le doute est faible sur le fait que la quantité adsorbée soit représentative de la contamination environnementale, sachant que la normalisation au carbone organique du sédiment est considérée comme performante. Finalement, la principale limite est davantage la continuité sédimentaire, et/ou la profondeur temporelle couverte par l'archive prélevée.

Si l'on s'intéresse aux produits pharmaceutiques, plutôt hydrophiles, il faut formuler des hypothèses fortes afin d'appréhender les résultats produits. Notamment le fait qu'en absence de forte variabilité géochimique du sédiment, à l'image des composés hydrophobes, il existe un lien entre les teneurs adsorbées et la contamination environnementale. On doit également considérer que la teneur enregistrée est stable dans le temps, autrement dit qu'il ne se produit pas de dégradation une fois la molécule adsorbée.

¹⁰⁸ J. KLAMINDER *et al.*, Long-term persistence of an anxiolytic drug (oxazepam) in a large freshwater lake, *Environmental science & technology*, 49, 17 (2015), p. 10406-10412.

¹⁰⁹ J. LI, L.J. CARTER et A.B.A. BOXALL, « Evaluation and development of models for estimating the sorption behaviour of pharmaceuticals in soils », *Journal of Hazardous Materials*, 392 (2020), p. 122469.

¹¹⁰ L. BOULARD *et al.*, Spatial distribution and temporal trends of pharmaceuticals sorbed to suspended particulate matter of German rivers, *Water Research* (2019), 115366.

¹¹¹ N. SILVERBERG *et al.*, Radionuclide profiles, sedimentation rates, and bioturbation in modern sediments of the Laurentian Trough, Gulf of St. Lawrence, *Oceanologica acta*, 9, 3 (1986), p. 285-290.

¹¹² Y.-S. KIM *et al.*, Vertical distributions of persistent organic pollutants (POPs) caused from organochlorine pesticides in a sediment core taken from Ariake bay, Japan, *Chemosphere*, 67, 3 (2007), p. 456-463.

¹¹³ J.-F. CHIFFOLEAU *et al.*, Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime, *Marine Chemistry*, 47, 2 (1994), p. 145-158.

¹¹⁴ H. DELILE *et al.*, Economic resilience of Carthage during the Punic Wars: Insights from sediments of the Medjerda delta around Utica (Tunisia), *PNAS*, 116, 20 (2019), p. 9764-9769.

¹¹⁵ B. MOURIER *et al.*, Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France), *Science of the Total Environment*, 476-477 (2014), p. 568-576.

Sur ces matrices, j'ai pu participer à trois projets avec des approches similaires, mais sur des sites différents. Une carotte de sédiment prélevée dans un bief sur le Loiret, à proximité d'Orléans, une prélevée à Vernon en aval de Paris, et une prélevée en aval de Rouen appelée Rhapsodis. Sachant que les trois études étaient assez similaires, je me concentrerai à détailler les résultats uniquement de cette dernière, en mobilisant quelques conclusions sur les autres archives.

L'objectif était de quantifier les produits pharmaceutiques présents dans ces sédiments afin d'évaluer le potentiel de ces archives pour la reconstruction de la contamination passée des masses d'eau par ces molécules en la liant avec les usages historiques.

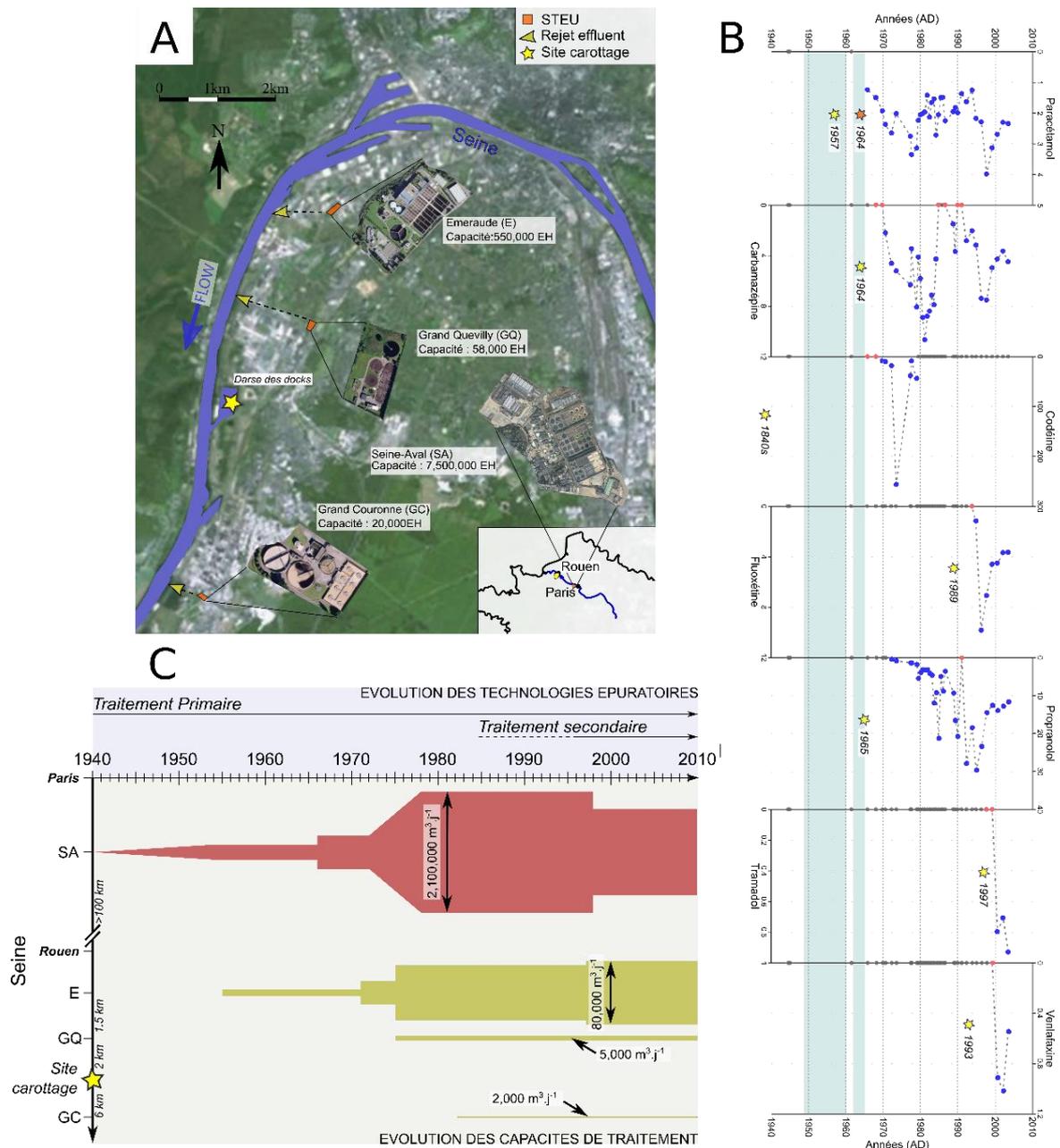


Figure 19 : (A) site de carottage et rejets d'eaux usées traitées proches, (B) teneurs en produits pharmaceutiques quantifiés dans les sédiments (ng.g^{-1}), l'étoile jaune correspond à la date d'AMM des molécules et (C) Evolution temporelle des capacités de traitement et des technologies épuratoires des stations d'épuration rejetant leurs effluents dans le périmètre ; adapté de Thiebault et al. (2021)¹¹⁸

L'archive Rhapsodis est un empilement sédimentaire d'environ 5 mètres de matériels silteux (entre 10 % et 20 % d'argiles granulométriques) dont les niveaux les plus anciens ont été datés en 1944.¹¹⁶ Le positionnement du site de carottage, dans un ancien dock abandonné et toujours en eau (*i.e.* limitant de fait l'impact des fronts rédox) en fait un site assez exceptionnel de par sa connexion continue avec le cours d'eau. Toutefois, deux hiatus sédimentaires entre 1949 et 1960 et entre 1962 et 1965 ont été déterminés sur la base des datations au ¹³⁷Cs.¹¹⁷

La congélation à -80°C a permis de réanalyser ces sédiments en 2020, alors que d'autres analyses, notamment microbiologiques avaient été menées.¹¹⁸ A proximité du site de carottage, on peut remarquer le rejet des eaux usées traitées de deux STEUs dans l'amont proche, dont la station Emeraude, avec une capacité de 550,000 EH, et en aval immédiat une petite STEU appelée GC (Figure 19A). Cette dernière est représentée, car on est situé dans l'estuaire de la Seine, avec impact du marnage sur le sens du courant. Concernant l'évolution des teneurs en contaminants organiques analysés, on remarque pour toutes les molécules des premières quantifications postérieures à la date d'autorisation de mise sur le marché (AMM), indiquant une probable absence de mobilité *in situ*. On remarque également des teneurs qui augmentent après cette date d'AMM, avec des valeurs maximales durant les années 1980 et/ou à la fin des années 1990 (Figure 19B, à l'exception du tramadol, dont l'AMM est très récente (*i.e.* 1997)).¹¹⁹

On observe donc une augmentation générale de la contamination jusqu'à la fin des années 1990 avant une diminution sur les années les plus récentes, en contradiction avec l'augmentation régulière des usages sur les 60 dernières années.^{120,121} Si des sources autres, et notamment pour les antibiotiques à usage vétérinaire, avec des teneurs en tétracycline extrêmement élevées, permettent d'expliquer des dynamiques différentes,¹²² la source ponctuelle majoritaire à considérer est le rejet d'eau usée traitée. Or, la mise en place de réseau d'assainissement collectant la totalité des effluents produits, ainsi que la mise en place de traitement sur lesquels des modifications technologiques peuvent être apportées, est une évolution sur le temps long. Si l'on se cantonne à la ville de Rouen, et sur la base de ce que l'on sait, il n'existait pas de STEU jusqu'au milieu des années 1950 (pour rappel, la première STEU est construite à Achères en 1940) mais seulement un émissaire qui se rejetait en Seine, et les eaux usées brutes n'étaient donc pas traitées en STEU avant la mise en place de la station E, dont la capacité initiale était limitée. S'en suit une augmentation progressive des capacités de traitement, ainsi que la construction des stations GQ, puis GC à partir des années 1970 (Figure 19C). Cette période concorde d'ailleurs avec les premières prises de conscience sur le besoin de restaurer la qualité des cours d'eau très fortement impactée.¹²³

Il y a donc une phase sur le temps long de concentration de la collecte des effluents avec un traitement essentiellement primaire (clarifloculation) dont on a vu en section 1 qu'il permettait un abattement significatif de certains paramètres, mais dont l'efficacité sur les contaminants

¹¹⁶ A. VREL *et al.*, Dating of sediment record at two contrasting sites of the Seine River using radioactivity data and hydrological time series, *Journal of Environmental Radioactivity*, 126 (2013), p. 20-31.

¹¹⁷ A. FOUCHER *et al.*, A worldwide meta-analysis (1977–2020) of sediment core dating using fallout radionuclides including ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb_{xs}, *Earth System Science Data*, 13, 10 (2021), p. 4951-4966.

¹¹⁸ A. KACI *et al.*, Diversity of active microbial communities subjected to long-term exposure to chemical contaminants along a 40-year-old sediment core, *Environ Science & Pollution Research*, 23, 5 (2016), p. 4095-4110.

¹¹⁹ T. THIEBAULT *et al.*, Record of trace organic contaminants in a river sediment core: From historical wastewater management to historical use, *Science of The Total Environment*, 773 (2021), 145694.

¹²⁰ P.A. LARA-MARTÍN *et al.*, Geochronologies of Pharmaceuticals in a Sewage-Impacted Estuarine Urban Setting (Jamaica Bay, New York), *Environmental Science & Technology*, 49, 10 (2015), p. 5948-5955.

¹²¹ ANSM, *L'évolution des consommations d'antibiotiques en France entre 2000 et 2015. Available from: https://ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/188a6b5cf9cde90848ae9e3419bc3d3f.pdf* (2017), en ligne

¹²² A. JAFFREZIC *et al.*, Veterinary pharmaceutical contamination in mixed land use watersheds: from agricultural headwater to water monitoring watershed, *Science of The Total Environment*, 609 (2017), p. 992-1000.

¹²³ B. MORANDI *et al.*, Les Agences de l'eau et la restauration : 50 ans de tensions entre hydraulique et écologique, *Vertigo - la revue électronique en sciences de l'environnement*, Volume 16 Numéro 1 (2016).

organiques est très modérée, voire nulle. Aussi, la mise en place progressive des traitements biologiques, à partir des années 1990, dont la cible initiale était d'affiner le traitement de l'azote et du phosphore, a eu comme conséquence collatérale d'améliorer considérablement l'épuration des molécules pseudo-persistantes comme les produits pharmaceutiques, et donc de limiter les niveaux de contamination des milieux aquatiques par les produits pharmaceutiques.

C'est l'explication la plus probable à la diminution générale des contaminations à sources ponctuelles observées (*i.e.* dans l'étude, les produits phytopharmaceutiques ont réagi différemment). On peut donc considérer que si jusqu'aux années 1990 on avait une archive qui permettait d'espérer effectuer une reconstruction des usages historiques, l'arrivée du traitement biologique a complètement modifié le cortège de contaminants présents, ce qui avait été observé plus en amont sur la Seine par Tamtam *et al.*¹²⁴ Sur l'archive de Vernon, sur laquelle nous travaillons actuellement dans le cadre du PIREN-Seine, une tendance équivalente est observée, avec toutefois des nuances et notamment la possibilité de bénéficier des sédiments les plus récents, cette carotte ayant été prélevée en 2022.

Enfin, lors de l'étude menée sur les sédiments prélevés dans le Loiret (projet EDIFIS), l'archive était moins dilatée, mais couvrait une période proche. Les tendances observées étaient de même nature, mais la diminution de la contamination sur la période récente était causée par la modification du point de rejet des eaux usées traitées de la principale STEU située en amont du point de carottage, qui à partir de 1989 a été redirigé en Loire.¹²⁵

Au contraire des contaminants persistants, tracer les usages historiques avec des produits pharmaceutiques est rendu plus délicat par les évolutions effectuées sur les réseaux d'assainissement et les additions technologiques réalisées dans les STEU depuis la mise en place des différentes directives et réglementations. Aussi, il demeure malaisé d'estimer les usages à la lecture exclusive des teneurs sédimentaires en produits pharmaceutiques, celles-ci ayant été impactées par les modifications sur la principale voie de transfert des contaminants dans l'environnement.

Toutefois, sur la base de ces évolutions technologiques, il apparaît possible de séquencer différentes périodes durant lesquelles les chaînes épuratoires étaient assez homogènes, et pour lesquelles on est en mesure de considérer que les concentrations dissoutes sont assez bien tracées par la contamination des sédiments. C'est une avancée assez notable de ces études, qui en ont accompagnées d'autres faisant cette même démonstration.^{126,127} Un autre aspect intéressant et que malgré cette diminution récente des contaminations, on a bien enregistré une hausse continue de la diversité des contaminations, permettant de prétendre que le sédiment, grâce à l'amélioration de la sensibilité des techniques analytiques, est un compartiment qui enregistre des contaminations variées, qui reflètent au moins partiellement la diversité de la contamination de la phase dissoute.¹²⁸

Il reste encore à comprendre de manière plus précise le lien quantitatif entre concentration dissoute et dans le sédiment, ce qui n'est pas élucidé ici autrement que par des conjectures, afin

¹²⁴ F. TAMTAM *et al.*, A 50-year record of quinolone and sulphonamide antimicrobial agents in Seine River sediments, *Journal of Soils and Sediments*, 11, 5 (2011), p. 852-859.

¹²⁵ T. THEBAULT *et al.*, Record of pharmaceutical products in river sediments: A powerful tool to assess the environmental impact of urban management?, *Anthropocene*, 18 (2017), p. 47-56.

¹²⁶ M. LAHTI et A. OIKARI, Vertical distribution of pharmaceuticals in lake sediments—citalopram as potential chemomarker, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31, 8 (2012), p. 1738-1744.

¹²⁷ J.F. KERRIGAN *et al.*, Sedimentary record of antibiotic accumulation in Minnesota Lakes, *Sci. Total Environ.*, 621 (2018), p. 970-979.

¹²⁸ A.C. CHIAIA-HERNANDEZ, M. KRAUSS et J. HOLLENDER, Screening of Lake Sediments for Emerging Contaminants by Liquid Chromatography Atmospheric Pressure Photoionization and Electrospray Ionization Coupled to High Resolution Mass, *Environ. Science & Technology*, 47, 2 (2013), p. 976-986.

de pouvoir aboutir à déterminer ces usages historiques. Des études complémentaires restent donc à mener sur cet aspect, et quelques tentatives seront présentées en ce sens ci-après.

3.3. Variabilité spatiale et contamination

L'approche précédente, localisée en un point, permettait de collecter des sédiments assez homogènes du fait de la topographie du lieu ne nécessitant pas d'estimer la variabilité de la favorabilité pour l'adsorption (sédiments fins et organiques). Si l'on essaye de spatialiser la contamination des sédiments à l'échelle d'un bassin versant ou d'un cours, les propriétés physico-chimiques de ceux-ci seront beaucoup plus hétérogènes car directement impactées par la topographie du cours d'eau et la distribution de zones favorisant l'accumulation sédimentaire, et d'autres favorisant le transport des particules. La contamination adsorbée sur ces différents points de prélèvement sera donc moins impactée par la contamination dissoute que par les propriétés géochimiques du sédiment considéré.

Différentes études ont mené cette spatialisation avec pour objectif de mesurer la partition solide/liquide des contaminants,¹²⁹ notamment dans des visées d'évaluation du risque écotoxicologique des différents compartiments des milieux aquatiques.¹³⁰ Or, comprendre les paramètres géochimiques favorisant la sorption de contaminants organiques peut également permettre d'avoir une approche plus prédictive des niveaux de contamination, notamment pour les sites proches des points de rejets des eaux usées traitées.

De la même manière, si l'on a désormais une bonne connaissance de l'atténuation *in situ* des produits pharmaceutiques en phase dissoute, l'évolution des teneurs sédimentaires sur un linéaire de cours d'eau demeure inconnue, et la possibilité qu'il existe des tendances interprétables des niveaux de contamination en fonction de la distance à la source est mal connue. L'un des principaux freins pour cette mise en œuvre est la variabilité temporelle du réservoir des sédiments de fonds, dont les fractions les plus contaminées (i.e. plus fines et organiques) sont régulièrement mobilisées et remises en suspension lors d'épisodes hydrologiques intenses. Aussi, il est important qu'un essai de spatialisation soit conduit à une échelle de temps courte et pour des conditions hydrologiques connues. Un autre frein que l'on pourrait identifier est la connaissance assez embryonnaire, pour ces contaminants particuliers, des phases dites porteuses, ou en tout cas qui contribuent le plus à leur sorption.

Dans le cadre du projet SITCOM (PI, T. Thiebault), j'ai encadré le stage de M2 de Maëlla Le Gaudu qui avait pour objectif de travailler sur ces deux aspects, en prélevant eau, MES et sédiments de fonds sur 20 stations en amont et en aval d'un rejet de STEU sur l'Orge (Figure 20A) et dans deux conditions hydrologiques contrastées.

Pour les 3 matrices prélevées, les fréquences de détection des produits pharmaceutiques pour chacune des molécules étaient systématiquement supérieures dans la matrice eau, et les plus faibles, dans les sédiments de fonds.¹³¹ Sur ce cours d'eau, les dynamiques spatiales de la contamination dissoute sont conformes à l'attendu, à savoir que pour les produits pharmaceutiques, les concentrations augmentent d'un ordre de grandeur après le rejet des eaux usées traitées, avant d'observer une lente décroissance, plus ou moins marquée, en aval. Nous avons également analysé quelques produits phytopharmaceutiques, comme ici représenté le diflufénican, (Figure 20B) particulièrement hydrophobe, à des fins de standardisation car non impacté par les rejets de STEU, tel que confirmé par l'évolution de sa contamination dissoute.

¹²⁹ C.N. NUNES, V.E. DOS ANJOS et S.P. QUINAIA, Are there pharmaceutical compounds in sediments or in water? Determination of the distribution coefficient of benzodiazepine drugs in aquatic environment, *Environmental Pollution*, 251 (2019), p. 522-529.

¹³⁰ N. DE CASTRO-CATALÀ *et al.*, Ecotoxicity of sediments in rivers: Invertebrate community, toxicity bioassays and the toxic unit approach as complementary assessment tools, *Science of The Total Environment*, 540, 0 (2016), p. 324-333.

¹³¹ M. LE GAUDU, T. THIEBAULT *et al.*, Trace organic contaminants within solid matrices along an anthropized watercourse: Organo-mineral controls on their spatial distribution, *Science of The Total Environment*, 822 (2022), 153601.

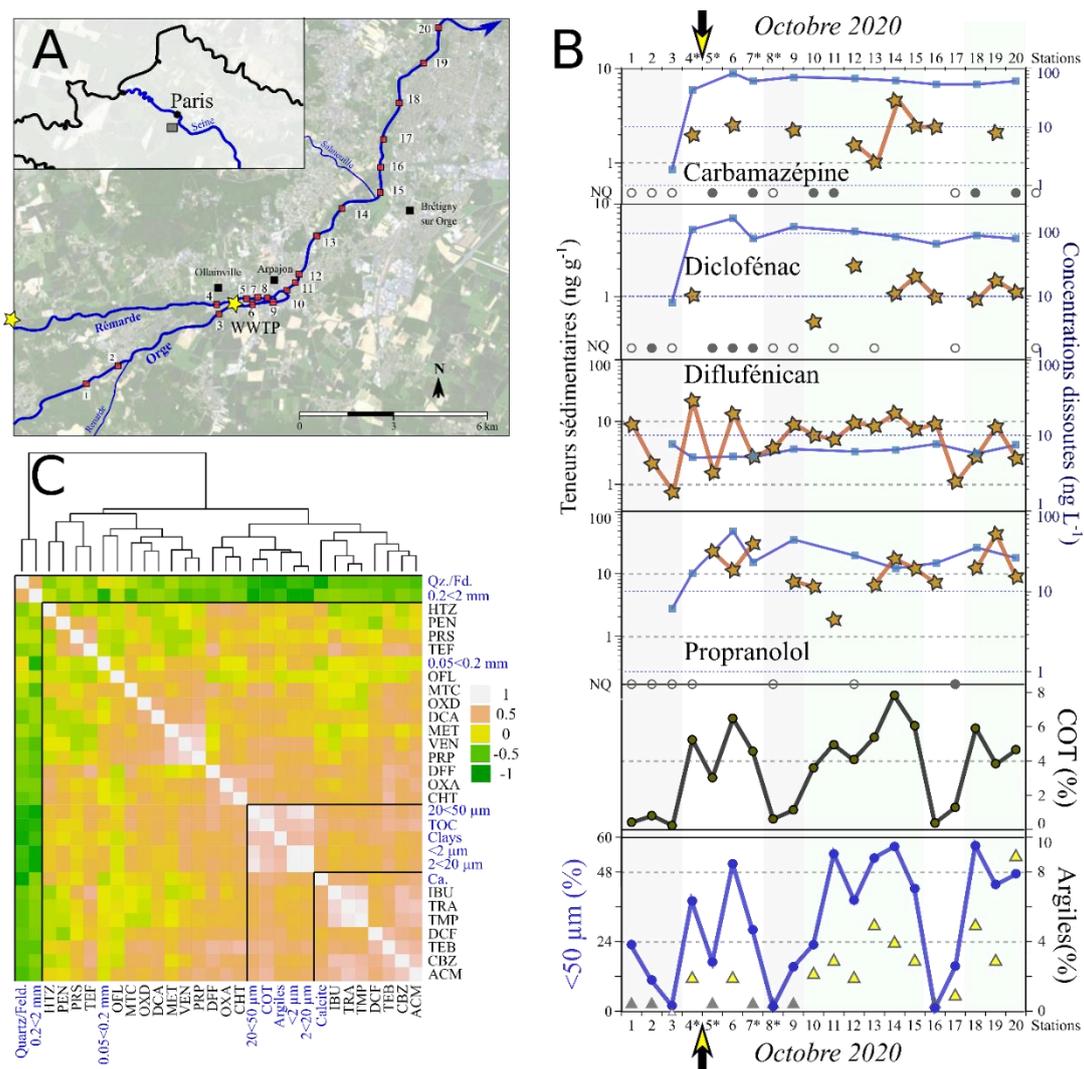


Figure 20 : (A) Carte de situation des 20 stations de prélèvements avec les étoiles jaunes marquant les rejets d'eaux usées traitées, (B) Teneurs sédimentaires (étoiles oranges pour les teneurs quantifiables, et ronds gris pour les teneurs non détectables ou non-quantifiables) et concentrations dissoutes (carrés bleus) de 4 contaminants organiques pour la campagne d'octobre 2020 en comparaison avec d'autres paramètres, et (C) carte de chaleur des coefficients de corrélation entre les teneurs sédimentaires en contaminants organiques et quelques paramètres géochimiques des sédiments ; adapté de Le Gaudu et al. (2022)¹³⁰

Concernant les dynamiques spatiales des teneurs dans les sédiments de fonds, on peut remarquer qu'elles sont beaucoup plus erratiques que dans l'eau. Bien que les premières quantifications soient systématiquement réalisées sur les stations de prélèvement en aval des rejets de STEU, on n'observe pas de dynamique d'atténuation dans cette matrice. Ceci peut s'expliquer par la très forte variabilité géochimique des sédiments considérés avec des valeurs de COT évoluant entre 0,2 % et 8 % et des proportions de granulométrie < 50 μm oscillant entre 1 % et 57 %. Cette grande variabilité impacte très fortement l'évolution de teneurs, en témoigne les oscillations de concentrations du diflufénican entre les stations 3 et 7 par exemple qui correspondent, peu ou prou, aux oscillations des proportions de particules fines et de COT.

Les deux campagnes de prélèvement ont été menées dans des conditions hydrologiques contrastées. Alors que la première campagne, en octobre 2020, a été réalisée dans des conditions standards, la seconde, en février 2021 a été réalisée dans un contexte de crue.

En comparant les analyses géochimiques des échantillons de sédiments entre les deux campagnes, la valeur moyenne du COT était de 1,7 %, le pourcentage moyen de granulométrie < 50 µm était de 20 %, et les minéraux argileux étaient quantifiés dans 6 échantillons lors de la seconde campagne, alors que ces valeurs étaient respectivement de 3,5 %, 31 % et 19 échantillons lors de la première campagne. L'impact de la remise en suspension des matériaux fins entre les deux campagnes contrôle fortement la capacité de sorption totale des sédiments, ce qui est particulièrement confirmé par la baisse très significative des fines et du COT en crue, avec des fréquences de détection des contaminants organiques plus faibles dans les sédiments de fonds. Ce type de résultats avait déjà été trouvé dans d'autres contextes et pour d'autres contaminants.¹³² Aussi, si l'on considère chacune des deux campagnes comme une photographie de la dynamique spatiale des contaminants à une période donnée, on présume que la remise en suspension très importante observée durant la période de crue fut plutôt un instantané.

Les épisodes hydrologiques intenses sont de puissants (et les principaux) mobilisateurs de matériel sédimentaire,¹³³ qui peuvent remodeler les cours d'eau et générer des dépôts importants lors de la décrue en comparaison aux dynamiques de dépôt en fonctionnement de base.¹³⁴ Pour un cours d'eau très anthropisé comme l'Orge, qui présente peu de zone d'expansion de crue, ceux-ci provoquent un phénomène de chasse massif dû à l'augmentation forte du débit dans une partie canalisée. Cette chasse va « lessiver » les sédiments de fonds (particules fines/COT) et donc les contaminants organiques associés. Car si l'on a observé des flux de sédiments en suspension beaucoup plus élevés en crue, ces MES présentaient des concentrations en contaminants identiques sur les deux périodes, impliquant un flux total de contaminants transportés par voie particulaire décuplé.

Au-delà de l'impact des conditions hydrologiques, sur lequel il convient de rester modéré à l'échelle de cette étude sur deux campagnes de prélèvement, l'objectif initial était d'identifier des paramètres géochimiques contrôlant la sorption des contaminants organiques. Toutefois, ce set d'échantillons ne nous a pas permis de le faire (Figure 20C). En effet, les paramètres géochimiques ont présenté deux clusters, le premier composé des minéraux détritiques (Quartz et Feldspaths) et des granulométries grossières, anti-corrélés avec tous les autres paramètres, et le second est composé des granulométries fines (< 50 µm), des argiles minéralogiques, de la calcite et du COT.

Ce traitement statistique n'a donc pas permis d'identifier de facteur de contrôle spécifique. Si l'on observe une corrélation statistique simple, c'est le COT qui semble être le facteur de contrôle le plus important pour l'adsorption, par exemple du diflufénican, mais également de produits pharmaceutiques comme le paracétamol ou la carbamazépine, ce qui avait été remarqué précédemment dans les sédiments de décanteurs, notamment pour les composés neutres et anioniques. Les attentes autour de ce traitement étaient de toute manière mesurées, notamment pour les produits pharmaceutiques, car sur les 40 échantillons de sédiments de fonds prélevés, 6 étaient situés en amont des rejets de STEU et donc non-contaminés, et pour les autres, on a obtenu une certaine variabilité de géochimie des sédiments, mais au prix d'un éloignement du point de rejet. Conjuguer l'hétérogénéité spatiale et temporelle est donc un exercice un peu périlleux si l'on souhaite normaliser la composition du sédiment. Mais le

¹³² B. STACHEL *et al.*, The Elbe Flood in August 2002—Organic Contaminants in Sediment Samples Taken After the Flood Event, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 40, 2 (2005), p. 265-287.

¹³³ R. RAINATO *et al.*, Three decades of monitoring in the Rio Cordon instrumented basin: Sediment budget and temporal trend of sediment yield, *Geomorphology*, 291 (2017), p. 45-56.

¹³⁴ A. FOUCHER *et al.*, A quick and low-cost technique to identify layers associated with heavy rainfall in sediment archives during the Anthropocene, *Sedimentology*, 67, 1 (2020), p. 486-501.

constat fut le même pour les produits phytopharmaceutiques, malgré l'absence théorique de cet effet source créée par les STEUs.

Dans le cadre d'une approche similaire, j'ai pu participer au projet MOSAIC (PI : A. Simonneau, ISTO), qui s'intéressait à la caractérisation des flux sédimentaires dans les petits systèmes péri-urbains, en l'occurrence le bassin versant de l'Egoutier, au nord d'Orléans, dans lequel la thèse de Lauriane Ledieu s'est déroulée. Ma participation au projet de thèse de Lauriane Ledieu, qui portait sur la compréhension de la dynamique particulaire et des contaminants associés dans ce système péri-urbain, s'est focalisée sur la quantification des produits pharmaceutiques dans les matrices solides, sédiments de fonds ou en suspension et de comprendre la dynamique spatio-temporelle de ces contaminations au regard de la composition des matrices solides, en évaluant l'impact du rôle de l'étang de la Beulie, entendu comme un potentiel piège à sédiments, sur ce linéaire.¹³⁵

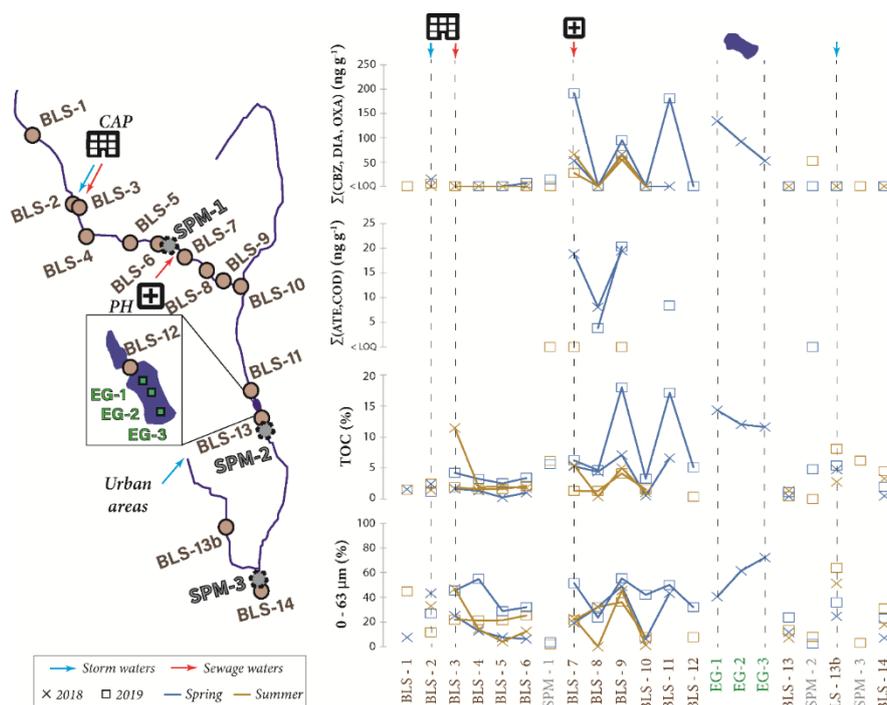


Figure 21 : Carte de situation (gauche) des prélèvements de sédiments de fonds (BLS et EG) et sédiments en suspension (SPM) et dynamiques spatiales et temporelles des paramètres géochimiques et de sommes de contaminants organiques neutres pour la partie haute et cationiques en dessous. Les points de rejets d'eau usée traitée sont notifiés avec une flèche rouge ; adapté de Ledieu et al. (2021)¹³³

Des deux rejets d'eau usée traitée, celui de la pharmacie générale des armées, le plus en amont (*i.e.* CAP), contribue peu à la contamination en produits pharmaceutiques, à l'inverse de celui de l'hôpital psychiatrique (*i.e.* PH) en aval duquel on observe les contaminations en sédiments les plus fortes (Figure 21). Entre les stations 7 et 12 on observe une bonne corrélation entre l'évolution du COT et des proportions de particules fines, et les concentrations en produits pharmaceutiques, avec toutefois le point proximal du rejet particulièrement contaminé malgré une composition modérément favorable, et une atténuation assez rapide pour les contaminants cationiques. Un autre aspect intéressant est de constater que les sédiments fins et organiques présents dans l'étang de la Beulie, sont également très contaminés en produits pharmaceutiques,

¹³⁵ L. LEDIEU, A. SIMONNEAU, T. THIEBAULT *et al.*, Spatial distribution of pharmaceuticals within the particulate phases of a peri-urban stream, *Chemosphere*, 279 (2021), 130385.

permettant de faire l'hypothèse du rôle de puits sédimentaire, au moins partiel, que celui-ci représente.

Si les deux études de cette sous-section ont permis de considérer cette évolution spatiale des teneurs sédimentaires, en lien avec la distance à la source et de la composition des sédiments, on peut noter quelques limites également. L'évaluation de la partition eau/MES/sédiment de fonds notamment n'a pas été réellement possible du fait de méthodes de prélèvement différentes pour des représentativités hétérogènes. Or, une bonne compréhension de la variabilité de ce paramètre de partition est un préalable nécessaire pour estimer le devenir des produits pharmaceutiques dans les environnements anthropisés à une échelle plus large, étant entendu que la partition est le moyen le plus aisé pour recalculer une concentration théorique au sein d'un compartiment, à partir de celle, mesurée ou estimée, d'un autre.¹³⁶ Dans cet objectif, il nous a semblé nécessaire d'adapter la représentativité des prélèvements pour aboutir à cette connaissance.

3.4. Vers des bilans quantitatifs en phase dissoute et particulaire

Les bassins versants péri-urbains représentent des systèmes avec des périmètres limités, au sein desquels les niveaux de contamination peuvent être extrêmement importants, causés par les faibles capacités de dilution et/ou auto-épuration du milieu en cas de présence de rejets anthropiques. A ce titre, certains cours d'eau péri-urbain ont longtemps fait figure de rivières dites « sacrifiées ».¹³⁷

Malgré leurs dimensions modestes, ces cours d'eau peuvent également impacter significativement la qualité des systèmes fluviaux du fait de flux de contaminants parfois importants.¹³⁸ Un avantage de ces systèmes lorsque l'on s'intéresse aux dynamiques de contamination est qu'ils sont plus aisés à appréhender, notamment les sources, mais également les dynamiques sédimentaires. Sur le bassin versant de l'Egoutier, le projet TRANSAT (PI, A. Simonneau ISTO) a succédé à MOSAIC, avec une focale sur le transport particulaire des contaminants organiques et inorganiques. Ma contribution à ce projet est principalement sur l'évaluation quantitative des flux dissous et particuliers en produits pharmaceutiques sur ce bassin versant, afin d'estimer les partitions solide/liquide des composés à partir des compositions géochimiques des sédiments en suspension.

¹³⁶ J. ZHOU et N. BROODBANK, Sediment-water interactions of pharmaceutical residues in the river environment, *Water Research*, 48, (2014), p. 61-70.

¹³⁷ C. CARRE et L. LESTEL, *Les rivières urbaines et leur pollution* (2017) Quae Eds, 300 p.

¹³⁸ G.G. LEMAIRE *et al.*, Evidence of Spatio-Temporal Variations in Contaminants Discharging to a Peri-Urban Stream, *Groundwater Monitoring & Remediation*, 40, 2 (2020), p. 40-51.

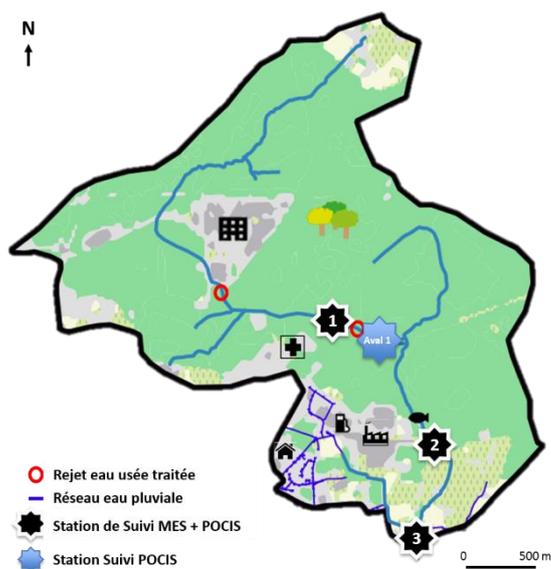


Figure 22 : Bassin versant de l'Egoutier, avec représentées les stations de suivi (adapté de Ledieu et al. 2020)¹³⁹

Vouloir estimer des flux nécessite une adaptation de l'échantillonnage, qui se doit d'être le plus intégratif et représentatif possible. Dans le cadre de ce projet, les matières en suspension sont prélevées sur trois stations (Figure 22) par un dispositif développé par A. Simonneau (ISTO) appelé Geacos,¹⁴⁰ permettant un tri granulométrique *in situ* des MES prélevées, et étant plus performant pour le prélèvement des particules fines que le classique piège à sédiments Phillips.¹⁴¹

Pour environner ce prélèvement, un suivi du débit, de la turbidité et d'autres paramètres sont effectués dans le cadre d'un observatoire labellisé du SNO Observil (site Obscure). La réalisation de courbes de tarage, et d'estimation du flux particulaire par suivi de la turbidité sont en cours, et notamment dans le cadre de la thèse d'Amélie Humbrecht. Ce dispositif, une fois consolidé (c'est-à-dire que le système sera bien appréhendé) permettra d'estimer des flux particulaire de contaminants organiques et inorganiques. Des prélèvements de sédiments de fonds par benne Eckman dans l'étang de la Beulie sont également réalisés de manière annuelle.

L'évaluation de la partition particulaire/dissoute nécessite d'effectuer un suivi des concentrations en contaminants organiques également dans l'eau, avec le même soin d'utiliser une méthode prélèvement intégrative sur des périodes de temps cohérente avec le suivi particulaire. Pour ce faire, nous nous sommes orientés vers les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) qui permettent, modulo la connaissance d'un taux d'échantillonnage spécifique à chaque molécule, d'estimer la concentration moyenne dans le cours d'eau durant la période d'immersion sur la base de la quantité de molécules adsorbée sur la membrane.¹⁴²

Ces prélèvements sont environnés avec des échantillonnages ponctuels, notamment pour estimer la compatibilité des taux d'échantillonnage utilisés, qui n'ont pas été réétalonnés sur le site d'étude. Ces dispositifs ont été immergés durant 3 semaines sur 4 stations (une station à

¹³⁹ L. LEDIEU *et al.*, Geochemical insights into spatial and temporal evolution of sediment at catchment scale (Egoutier stream, France), *Applied Geochemistry*, 122 (2020), p. 104743.

¹⁴⁰ A. SIMONNEAU, J. SIMONNEAU et M. HATTON, *Granulometric Passive Capture of dissolved matter & Sediment (GEACOS)* (2020), en ligne <<https://zenodo.org/record/3676364>>.

¹⁴¹ J.M. PHILLIPS, M.A. RUSSELL et D.E. WALLING, Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments, *Hydrological Processes*, 14, 14 (2000), p. 2589-2602.

¹⁴² B. VRANA *et al.*, In situ calibration of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) for monitoring of pharmaceuticals in surface waters, *Environmental Pollution*, 269 (2021), p. 116121.

l'aval immédiat du rejet de la STEU de l'hôpital psychiatrique a été ajoutée par rapport au suivi MES).

Les premiers résultats sur la matrice eau permettent de constater que la contamination de l'Egoutier en produits pharmaceutiques est majoritairement générée par la STEU de l'hôpital psychiatrique, alors que la STEU située plus en amont, ne génère pas une contamination très importante, bien qu'on puisse quantifier des concentrations moyennes autour de 10 à 100 ng.L⁻¹ pour les médicaments les plus courants (i.e. paracétamol, ibuprofène).

A l'inverse, le rejet d'eau usée traitée l'hôpital psychiatrique, alors que la STEU est très ancienne et fonctionne très mal, génère de concentrations extrêmement élevées dans l'Egoutier, attestant ici à la fois le fonctionnement défaillant de la station, et le potentiel de dilution très faible du milieu récepteur.

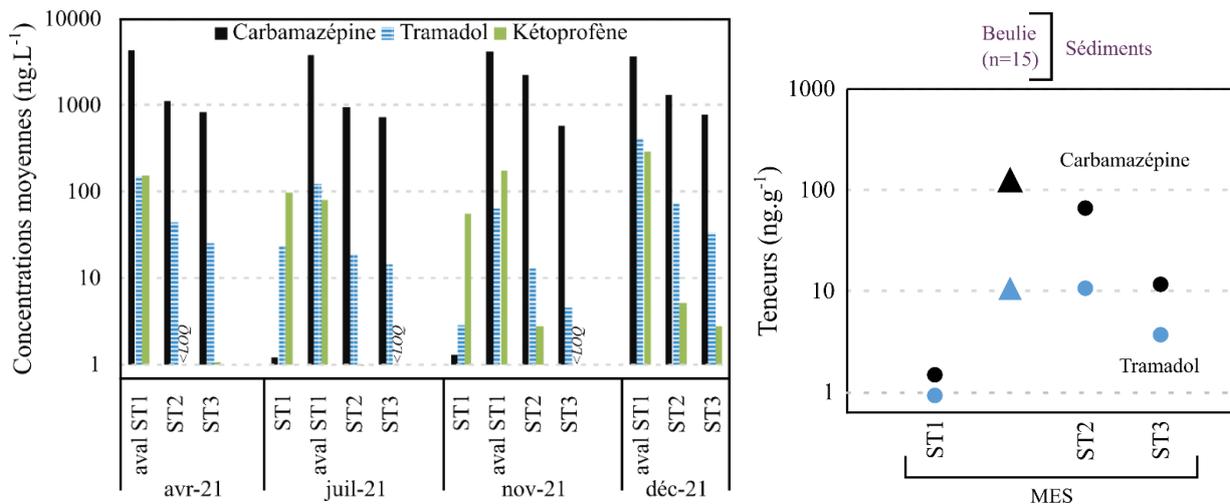


Figure 23 : Concentrations moyennes en carbamazépine, tramadol et kétoprofène estimées à partir des POCIS pour l'année 2021 (gauche), Teneurs en carbamazépine et tramadol (kétoprofène non-détecté) dans les MES et sédiments (droite)

Ainsi, pour les psychotropes et dérivés, on obtient des concentrations en aval de la station de 1 et 8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en venlafaxine et oxazépam en moyenne annuelle (pour 2021), respectivement 100 et 1000 fois supérieures à la norme de qualité environnementale de ces molécules. Sur les stations 2 et 3, situées en aval de l'étang de la Beulie, on observe une atténuation plus ou moins marquée des molécules en fonction de leurs propriétés physico-chimiques avec par exemple la carbamazépine qui est très rémanente, alors que le kétoprofène est rapidement éliminé (Figure 23).

Les teneurs en produits pharmaceutiques dans les MES suivent des tendances similaires, à savoir qu'en amont de rejet de la STEU de l'hôpital psychiatrique, la contamination est modérée, et on observe une décroissance entre les stations 2 et 3 des concentrations en contaminants. Les concentrations dans les sédiments de l'étang de la Beulie sont du même ordre de grandeur que celles de ST2, à son aval immédiat, interrogeant ce rôle de piège à sédiment de celui-ci. Au-delà des suivis qualité tels que présentés ci-dessus, l'objectif à court terme demeure l'estimation de ces flux dissous et particulaire, travail en cours de finalisation car nécessitant d'homogénéiser les apports des travaux effectués plusieurs stagiaires de M2 (dont Camille Asselin et Gauthier Bernier-Turpin).

3.5. Bilan et perspectives de recherche

L'analyse de la contamination des phases particulaires en contaminants organiques persistants, et notamment dans les archives sédimentaires, est bien connue et établie depuis la fin des années 1990¹⁴³ avec des applications récentes sur de nouvelles molécules comme les substances per/poly-fluoroalkylées (PFAS)¹⁴⁴ ou les organophosphates.¹⁴⁵ A l'inverse, en ce qui concerne les contaminants pseudo-persistants plus hydrophiles, la littérature est limitée, mais les enjeux apparaissent comme étant tout aussi importants. Un point majeur est notamment de considérer que si l'adsorption limite, voire annihile la biodégradation, alors le transport particulaire jusqu'au piège sédimentaire représente un risque de stockage de molécules protégées des mécanismes d'atténuation naturelle.

Il apparaît donc important d'évaluer la contamination des phases particulaires, et des paramètres qui l'influencent, afin d'affiner les risques liés, par exemple pour les organismes benthiques. Si l'on se limite aux produits pharmaceutiques, le fait que les molécules mises sur le marché dernièrement soient plus hydrophobes que leurs devancières est également à prendre en compte dans une trajectoire de moyen terme d'évolution des contaminations.¹⁴⁶

Au-delà de la dimension liée aux risques écotoxicologiques, acquérir la connaissance du signal quantitatif enregistré dans les phases particulaires, sédimentées ou en suspension, permet également d'envisager évaluer rétrospectivement la contamination dissoute. Ce champ de recherche est beaucoup plus exploratoire, car si des modèles prédictifs existent sur la partition sol/eau dans un contexte de percolation,¹⁴⁷ voire même concernant la partition eau/plante,¹⁴⁸ dans des contextes « réalistes », la partition eau/sédiment est pour le moment correctement modélisée à l'échelle batch uniquement.¹⁴⁹ Si l'on s'arrête sur les descripteurs signifiants déterminés dans cette dernière étude, ils sont liés à la spéciation (présence d'une charge positive spécifiquement) et à l'hydrophobicité de la molécule (taille, index de saturation, solubilité, log D). Cela fait écho avec les résultats présentés dans la section 2, mais tout l'enjeu ici est de transférer ces aspects prédictifs du laboratoire pour les appliquer au terrain, dans des conditions hydrodynamiques et environnementales variées.

Or, sur le terrain, la variabilité de ces conditions ainsi que des niveaux de contamination très variables en fonction de la distance à la source ponctuelle, nécessitent de travailler *in situ* à la compréhension de ces dynamiques spatio-temporelles avant de passer à l'étape de modélisation. On l'a vu, le fait de travailler directement sur les archives sédimentaires fournit un résultat, mais dont on peut avoir de la difficulté à mesurer la portée réelle en terme de rétro-observation.

La première difficulté est de considérer la représentativité de la teneur enregistrée sur la matrice particulaire. Dans le cadre du projet TracS (PI : C. Franke, Mines), financé par VNF, nous avons analysé les contaminants organiques présents sur 220 échantillons de sédiments sur un bief de l'Escault qui présente des problématiques de quantité de sédiments accumulés (opération de dragage régulière) et de qualité du fait des sols sources en contexte agricole conventionnel et

¹⁴³ P. BIGUS, M. TOBISZEWSKI et J. NAMIEŚNIK, Historical records of organic pollutants in sediment cores, *Marine Pollution Bulletin*, 78, 1 (2014), p. 26-42.

¹⁴⁴ D. MUSSABEK *et al.*, Temporal trends and sediment–water partitioning of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in lake sediment, *Chemosphere*, 227 (2019), p. 624-629.

¹⁴⁵ J. LI *et al.*, Inference of Organophosphate Ester Emission History from Marine Sediment Cores Impacted by Wastewater Effluents, *Environmental Science & Technology*, 53, 15 (2019), p. 8767-8775.

¹⁴⁶ J.O. STRAUB, J. LE ROUX et D. TEDOLDI, Are newer pharmaceuticals more recalcitrant to removal in wastewater treatment?, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 30 (2022), 100834.

¹⁴⁷ L.J. CARTER, J.L. WILKINSON et A.B.A. BOXALL, Evaluation of Existing Models to Estimate Sorption Coefficients for Ionisable Pharmaceuticals in Soils and Sludge, *Toxics*, 8, 1 (2020), 13.

¹⁴⁸ S. TRAPP, J. SHI et L. ZENG, Generic Model for Plant Uptake of Ionizable Pharmaceuticals and Personal Care Products, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 42, 4 (2023), p. 793-804.

¹⁴⁹ J. LI, J.L. WILKINSON et A.B.A. BOXALL, Use of a Large Dataset to Develop New Models for Estimating the Sorption of Active Pharmaceutical Ingredients in Soils and Sediments, *Journal of Hazardous Materials* (2021), 125688.

des différents rejets ponctuels (industriels et domestiques). Cette grande quantité d'échantillon permet d'envisager mieux appréhender les sources de sédiments de fonds avec l'utilisation de modélisation géostatistique, et en croisant différents types de données (organiques, inorganiques, granulométrie, *etc.*). Ce projet, mené en réponse à la problématique opérationnel (envasement) de VNF, investigue uniquement la matrice sédimentaire et l'interprétation des résultats sera finalisé courant 2024.

Dans le cadre d'un autre projet TRANSAT, le travail se concentre sur d'autres matrices environnementales et sur l'acquisition de la connaissance de la partition eau/MES/sédiments sur un petit bassin versant péri-urbain particulièrement contaminé. L'objectif est de comprendre les flux de contaminants organiques dans ces différents compartiments, éclairés par les caractéristiques hydrologiques et environnementales à la période échantillonnée. La dimension observatoire de ce site est indispensable pour mieux situer les échantillons prélevés dans une chronique plus large, mais également pour aboutir à évaluer des données quantitatives.

Ce site d'étude est particulièrement intéressant car largement investigué depuis plusieurs années. La remise à niveau de la station d'épuration de l'hôpital psychiatrique, au printemps 2023 est également un élément central de la réflexion pour la soumission d'un nouveau projet fin 2023. En effet, il est assez rare de pouvoir observer *in situ* l'impact d'une amélioration technologique sur l'évolution des contaminations mesurées, et notamment à l'interface eau-sédiment au sein de la zone d'accumulation sédimentaire qu'est l'étang de la Beulie. C'est tout l'enjeu de la thèse d'Amélie Humbrecht, à laquelle je contribuerai pour partie, notamment sur l'analyse des contaminants ciblés. Ce travail de terrain est assez lourd et nécessite des fréquences de mesure élevées, il est donc également tentant d'essayer d'utiliser les archives sédimentaires, sans ce truchement des matières en suspension, notamment pour les grand systèmes hydrologiques, comme par exemple pour la Seine.

C'est tout le sens de mon implication dans le programme de recherche PIREN-Seine et notamment l'action archives sédimentaires que j'ai co-porté avec S. Ayrault (LSCE) sur la phase 7. L'enjeu de cette action était de trouver des sites de carottage pertinents, permettant d'accéder à des sédiments du dernier siècle, sans trop de perturbation ou hiatus, avec l'objectif d'obtenir une archive à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne pour en comprendre l'histoire par les sédiments. L'archive aval a été carottée et datée, et les analyses sont en cours sur une grande diversité de contaminants organiques, mais concernant l'archive amont, le site préalablement identifié n'a pas donné satisfaction en terme de chronologie des dépôts. Ce travail reste en cours avec l'objectif d'obtenir une évolution amont-aval sur le temps long sur une grande diversité de traceurs enregistrés dans les carottes de sédiment.¹⁵⁰ Celui-ci se projettera de nouveau dans la nouvelle phase du PIREN-Seine, qui démarrera en 2025.

C'est, au global, cette thématique qui est la plus structurante dans mon environnement de recherche actuel, plutôt tourné vers la qualité chimique de l'environnement et la compréhension des processus de transferts des contaminants organiques. Ces différents projets ont tout pour objectifs de comprendre la partition solide/liquide des contaminants au regard de leurs propriétés physico-chimiques et de générer un lien quantitatif entre teneur adsorbée et concentration dissoute à des fins de rétro-observation. Cette thématique se nourrit dès lors des résultats présentés dans les sections 1 et 2, faisant une agrégation nécessaire des connaissances pour mieux appréhender les flux environnementaux particuliers de ces molécules.

¹⁵⁰ A.-M. DENDIEVEL *et al.*, Spatio-temporal assessment of the polychlorinated biphenyl (PCB) sediment contamination in four major French river corridors (1945–2018), *Earth System Science Data*, 12, 2 (2020), p. 1153-1170.

4. Conclusions générales

4.1. Et la chimie analytique ?

Dans ce manuscrit, je me suis volontairement abstenu d'entrer dans le détail de la liste des molécules analysées et des techniques analytiques utilisées, à quelques exceptions près. Or, ce travail est bien entendu entièrement dépendant de ces techniques, à adapter aux différentes matrices investiguées.

La quasi-absence de contenu relatif à de la chimie analytique reflète l'approche que j'ai toujours conduite, et qui a pour objet l'utilisation de la quantification d'une molécule dans une matrice donnée comme résultat de recherche, et la mise en place de procédure d'extraction, purification et séparation, comme étant des moyens de produire ces données, qui doivent être aussi sensibles et résolutive que possibles. Aussi, à différentes étapes de mon parcours, j'ai directement réalisé ou participé à la mise en place de mises au point analytiques, s'inspirant fortement le plus souvent de protocoles déjà développés par d'autres équipes, ne réalisant que rarement du développement. C'est notamment vrai concernant la liste de molécules recherchées, majoritairement composée de produits pharmaceutiques mais avec une diversité de molécules variables et adaptée dans chaque contexte d'étude tant par les cibles thérapeutiques que par le nombre, avec des évolutions récentes vers d'autres types d'usages.

Le fait de travailler dans des matrices complexes comme les eaux usées brutes, mais avec le double impératif de quantifier une large gamme de propriétés physico-chimiques de molécules tout en purifiant au maximum la matrice est un défi au regard des méthodologies consolidées qui utilisent le plus souvent des protocoles équilibrés hydrophiles/lipophiles mais à partir desquels l'analyse des composés les plus polaires, pourtant largement problématiques, comme la metformine, sont impossibles à quantifier avec certitude, malgré une large littérature sur le sujet. Un autre aspect spécifique des eaux usées brutes, lorsque l'on effectue un suivi avec une large gamme de traceurs, est que les concentrations des molécules s'échelonnent sur 4 à 5 ordres de grandeur, posant à une extrémité le souci de la sensibilité de l'analyse, mais de l'autre, celui de la linéarité de la réponse quantitative. Aussi, déterminer les bons facteurs de dilution, pour équilibrer tous ces facteurs est absolument central et conditionne fortement la qualité des résultats obtenus.

La prise en compte des rendements d'extraction, des effets de matrice ou de la dérive analytique sont également très importants, car ils permettent d'appliquer un facteur de correction impactant parfois très fortement la concentration mesurée. Or, la multiplicité des étapes de préparation, malgré le suivi par des étalons internes, présentent nécessairement une multiplicité d'erreurs potentielles, qui cumulées sont bien souvent très supérieures à la valeur de concentration obtenue, notamment quand on travaille sur des matrices faiblement contaminées, comme les sédiments. Il faut donc conserver une grande humilité dans l'interprétation des résultats produits, bien qu'il soit souvent tentant d'argumenter longuement sur une augmentation de teneur de 2 ng.g^{-1} , alors qu'il est très probable que cette différence ne soit pas significative d'une évolution de la contamination.

L'une des possibilités pour répondre à cette problématique serait de démultiplier les réplicats expérimentaux et/ou analytiques. Or, la chaîne analytique, depuis la préparation jusqu'à la quantification de ce type de molécules dans des échantillons variés est lourde et coûteuse en temps humain et financier. Il faut donc apprendre à se contenter de cette seule analyse, réalisée en limitant au maximum de potentielles contaminations et biais analytiques, notamment en utilisant des étalons internes spécifiques aux molécules recherchées, mais en gardant bien en tête cette potentielle limite sur les résultats obtenus.

On peut considérer que ce laïus est réaliste concernant les analyses ciblées, réalisées en routine par chromatographie liquide couplée à des spectromètres de masses en tandem, durant lesquelles on présuppose les molécules analysées, et tout le signal connexe (à l'exception des faux-positifs tel qu'évoqué pour la metformine) n'est pas considéré et n'est donc pas mesuré par le spectromètre de masse, favorisant une certaine sélectivité du signal analysé.

Par un phénomène d'aller-retour assez fréquent dans toutes les disciplines, depuis une dizaine d'années est apparue la spectrométrie de masse haute-résolution. L'objectif, un peu à l'image de ce qui se réalisait sur des analyses en MS simple dans les années 90, est de réaliser un screening aussi exhaustif que possible de tous les ions présents dans l'échantillon. Mais contrairement aux anciennes techniques, la précision en masse des ions mesurés est plus importante, permettant d'ambitionner une identification structurale des molécules.

Cette approche, dite de screening non-ciblé, représente un véritable changement de paradigme pour les chimistes de l'environnement pour plusieurs raisons : (i) la quantification est difficile et ne peut être que relative, (ii) le fait de réaliser un screening aussi exhaustif que possible nécessite de limiter au maximum les contaminations connexes apportées durant la préparation de l'échantillon (solvants, verrerie, *etc.*) et les injections d'un même échantillon sont nécessairement répétées, et comparées un blanc expérimental, afin d'en soustraire d'éventuels faux positifs (parfois significatifs même dans l'eau MilliQ) (iii) la chaîne de préparation de l'échantillon, et la chromatographie doivent être adaptées à des cibles aussi exhaustives que possibles, soit en utilisant des phases polymériques universelles, soit en démultipliant les types de phases utilisées (notamment pour la partie extraction), (iv) l'identification des composés relève du travail d'un statisticien davantage que d'un chimiste bien que le développement d'environnement de travail à plus haut niveau d'information apparaisse, et contrairement à ce que l'on observait précédemment avec un traitement assez court des résultats par rapport à la préparation en analyse ciblée, c'est clairement le traitement des résultats qui sera le plus chronophage en screening non-ciblé, étant entendu que la préparation peut être simplifiée si l'on considère que chaque étape d'extraction/purification enlève une partie du signal, et donc le caractère « exhaustif » souhaité.

Etant équipé au laboratoire d'un LC-QTOF depuis fin 2022, c'est toujours avec une certaine circonspection que j'appréhende le développement de projet sur cet appareil, bien qu'étant intimement convaincu de son potentiel. L'absence de quantification absolue est une difficulté qui ne nous permet pas de penser utiliser cet appareil que pour l'identification de composés non suivis en ciblé, on pense notamment aux métabolites, dont nous n'avons qu'une connaissance assez sommaire. Par exemple, dans le cadre du projet NAILR sur la simulation environnementale de nouveaux antibiotiques potentiels, nous pourrions réaliser des injections avec des solutions dont la complexité sera contrôlée, afin de mieux borner le signal obtenu. Le travail en empreintes géochimiques est également prometteur, mais à penser des contextes de suivis moyen ou long-terme, pour détecter l'apparition de nouveaux signaux, et donc de nouvelles molécules d'intérêt.

C'est donc tout à la fois un changement dans la manière d'acquérir des données mais également dans la manière de communiquer/valoriser nos résultats, qui nécessite un apprentissage pas-à-pas, mais également, une fois de plus une grande humilité.

4.2. Projet de recherche structurant en devenir

Sur les bases de ces derniers développements en chimie analytique, tout en veillant à conserver des approches plus traditionnelles, et de la diversité des objets d'étude et projets présentés dans ce manuscrit, se consolide dans mon esprit un projet de recherche qui pourrait être structurant à moyen long-terme. Les connaissances acquises n'ont fait que renforcer mon intérêt pour développer un lien quantitatif entre les quantités prescrites en solutions thérapeutiques, et l'imprégnation environnementale, que ce soit pour les matrices dissoutes et particulières.

Si de nombreux projets, notamment à l'échelle européenne, ont eu pour ambition de déterminer des paramètres de priorisation pour la surveillance des contaminants organiques, et notamment des produits pharmaceutiques, dans les environnements aquatiques, l'objectif et les méthodologies déployées se concentraient bien souvent sur la dimension purement environnementale, et ne considéraient que les matrices dissoutes. Or, plutôt que de mobiliser des données de contamination des milieux aquatiques, qui nécessitent des suivis importants et à grande échelle, particulièrement lourds tant en ressources humaines et financières, et pour lesquels les échantillons, souvent prélevés avec des représentativités à tout le moins hétérogènes (i.e. rarement des composites) ont une portée délicate à environner, il apparaît nécessaire d'avoir une approche plus globale.

Si l'on se limite au cas français, en ce qui concerne les spécialités pharmaceutiques, on a accès depuis 2014 aux prescriptions des produits pharmaceutiques annualisées et spatialisées (ou plutôt régionalisées). Ces données représentent donc pour ces molécules le premier forçage de la contamination environnementale, qui n'est encore que très partiellement pris en compte dans la surveillance environnementale des molécules pharmaceutiques, trop souvent liée à des phénomènes de « mode », ou de défaut de perception du à certains usages fréquents.¹⁵¹ Etant entendu que la littérature, mais également les recherches en cours, sur le devenir des molécules dans les réseaux d'assainissement, puis épuration relative en STEUs sont également partiellement connues, la contamination environnementale, peut être déterminée à partir des calculs de PEC (i.e. predicted environmental contamination), dans une logique d'évaluation du risque environnemental.¹⁵² Toutefois, les sédiments, qu'ils soient en suspension ou de fonds, sont absents de ces approches, alors qu'ils permettraient d'évaluer sur l'évaluation des usages sur le temps long, et partant, les prescriptions historiques pour lesquelles l'accès n'est pas possible du fait d'absence de données. Ces approches permettraient également une évaluation prédictive de la contamination sur cette seule base.

Or, l'un des enjeux majeurs lorsque l'on s'intéresse aux teneurs sédimentaires, et une compréhension fine des liens quantitatifs des mécanismes de partition solide/liquide en fonction des propriétés physico-chimiques des molécules ciblées. Ce qui, avant même envisager reconstituer des prescriptions historiques, permettraient d'évaluer les contaminations environnementales anciennes, les données en systématique sur les produits pharmaceutiques étant très récentes. Un des aspects les plus délicats à considérer sera la variabilité de la qualité épuratoire (quand elle existait) sur des STEUs avec des chaînes de traitement éloignées de celles existant actuellement. L'autre grand intérêt de travailler sur des archives sédimentaires est qu'elles enregistrent tout un signal, sur lequel en travaillant en analyse ciblée on extrait une fraction, alors que l'implémentation progressive de l'analyse non-ciblée permettrait d'ouvrir à la recherche d'autres composés, habituellement sous les radars, dans un objectif d'exhaustivité. En terme de progression, il s'agirait de démarrer à l'échelle d'un système bien identifié (i.e. Seine parisienne) avant d'étendre ces approches à l'échelle nationale.

¹⁵¹ O.I. GONZÁLEZ PEÑA, M.Á. LÓPEZ ZAVALA et H. CABRAL RUELAS, Pharmaceuticals market, consumption trends and disease incidence are Not Driving the Pharmaceutical Research on Water and Wastewater, *Int. J. of Environmental Research & Public Health*, 18, 5 (2021), 2532.

¹⁵² R.L. DONNACHIE, A.C. JOHNSON et J.P. SUMPTER, A rational approach to selecting and ranking some pharmaceuticals of concern for the aquatic environment and their relative importance compared with other chemicals, *Environ. Toxicology & Chemistry*, 35, 4 (2016), p. 1021-27.

4.3. Et la pédagogie dans tout cela ?

J'avais de la difficulté à clôturer ce manuscrit sans aborder, autrement que par des lignes dans le CV, l'enseignement. Si HDR signifie habilitation à diriger des recherches, cela doit également attester de la capacité à transmettre des savoirs, au moins pour partie. En tant qu'enseignant-chercheur à l'EPHE, assez préservé de grands volumes d'enseignement contraints par rapport à mes collègues universitaires, j'ai la chance de m'adresser à des étudiants variés, tant pour l'enseignement que pour l'encadrement des recherches. Le fait d'enseigner régulièrement en master permet de maintenir un lien constant avec les recherches en cours, auprès d'étudiants plus ou moins spécialisés en fonction de leur formation. Le niveau master, que ce soit pour la pédagogie en classe ou l'encadrement en laboratoire, est également celui qui nécessite le moins d'effort de construction de son enseignement et d'adaptation des objectifs pédagogiques ou de recherche, car permettant de s'appuyer sur une formation initiale des étudiants généralement bien adaptée.

Dans un autre contexte, accompagné d'autres collègues de la section SVT de l'EPHE, j'ai participé à des discussions préparatoires relatives au montage d'une nouvelle formation de premier cycle à PSL, Sciences pour un Monde Durable. De fil en aiguille, je me retrouve désormais directeur des études de cette formation, dont l'expérience du montage, notamment du parcours que je portais sur les Sciences de l'Environnement (chimie, physique, biologie, écologie, géosciences), a été d'une incroyable richesse dans la diversité des contacts que j'ai pu avoir avec des collègues de l'EPHE, très investis dans cette formation, mais également de collègues d'autres établissements de PSL que je connaissais fort mal. Le fait d'avoir affaire à des collègues volontaires pour s'investir, ces enseignements représentant une obligation supplémentaire par rapport à leurs activités, a permis d'identifier des collègues motivés et portant grand soin à la qualité de l'enseignement dispensé pour des étudiants de premier cycle, rares dans nos établissements. Participant moi-même à ces enseignements, le défi était grand notamment d'enseigner des disciplines que j'avais parfois perdu de vue depuis quelques années (comme les cycles biogéochimiques) ou à l'inverse que j'enseigne en master (chimie analytique des contaminants) et sur lequel il a fallu construire une progression pédagogique. Dans cette formation, nous accueillons d'excellents étudiants, très engagés et interactifs, ainsi que de conditions d'exercice privilégiées avec des petites promotions (30 étudiants maximum). Bien que ce rôle de directeur de formation consomme un temps important estimé à 20 % du temps effectif annuel, la diversité des missions liées à cette fonction me semble, toute proportion gardée, assez similaire avec le fait de diriger un programme de recherche. En effet, depuis l'admissibilité des étudiants, jusqu'à leur sortie de la formation et de leur suivi régulier durant les 3 années de formation, avec le défi de trouver un juste équilibre pédagogique dans la cohérence des enseignements d'une très grande variété de disciplines, dont certaines complètement extérieures à ma formation initiale, par interactions fréquentes avec des collègues spécialistes, cette fonction m'a permis d'appréhender rapidement tous ces défis dans leur globalité mais a également confirmé l'indispensable nécessité de la multiplicité des approches et regards pour parfaire un enseignement pertinent et cohérent. D'une certaine manière, la très forte promotion de l'interdisciplinarité dans nos pratiques de recherche actuelles, n'en est qu'un miroir (trop) souvent déformé, tant nous restons dans des silos, avec de l'interdisciplinarité d'apparat, là où une réelle confrontation des approches est stimulante, notamment pour la remise en question de nos certitudes.

Etant particulièrement consommatrice en temps et en énergie, je ne suis pas certain de poursuivre sur le long terme cette mission, mais tant que j'ai l'opportunité de m'y investir à un niveau que je juge correct (et pas seulement moi...), je suis très heureux de promouvoir, en association avec tous les collègues impliqués, qu'ils soient de l'EPHE, de PSL ou d'ailleurs, la formation interdisciplinaire par la recherche pour appréhender la complexité des enjeux du monde de demain.

5. Curriculum vitae

Thomas Thiebault

Né le 02/01/1990, Marié, 1 enfant

Maître de conférences de l'EPHE, CN

UMR 7619 METIS, Département Biogéochimie

Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, 75005, Paris Cedex

thomas.thiebault@ephe.psl.eu / 01 44 27 59 97

5.1. Parcours professionnel

- 2018- Maître de conférences CN de l'Ecole Pratique des Hautes Etudes, affecté à l'UMR 7619 METIS, basé à Sorbonne Université. Intitulé *Processus de transformation des micropolluants organiques et cycles biogéochimiques*
- 2017/8 Post-doctorat au sein de l'IS2M UMR7361 à Mulhouse, *Préparation de matériaux hybrides pour l'adsorption des radionucléides*. Projet ONET Technologies, porté par J. Brendlé et L. Limousy
- 2016/7 Post-doctorat au sein de l'ISTO UMR7327 à Orléans, *Devenir des micropolluants organiques et inorganiques dans les réseaux d'eaux pluviales*. Projet RUTP Région Centre Val de Loire, porté par M. Motelica-Heino et F. Muller.
- 2013/5 Monitorat effectué dans le cadre du projet [Edifice](#)

5.2. Cursus Universitaire

- 2017 Qualification aux fonctions de Maître de Conférences pour les sections CNU 31, 32 et 35
- 2012/5 Doctorat en Sciences de la Terre et de l'Univers, ISTO UMR 7327, Université d'Orléans. *L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : processus et applications environnementales*, sous la direction de M. Boussafir.
- 2010/2 Master de Géochimie Environnementale à l'Université d'Orléans. Stage de recherche : *Etude agropédologique des techniques agroécologiques en zone soudano-sahélienne*, sous la direction de M. Motelica-Heino.

5.3. Activités pédagogiques

Responsabilités pédagogiques

- 2018/21 Montage puis coordinateur du parcours « Sciences de l'Environnement » de la formation à grade de licence Sciences pour un Monde Durable – PSL (15%)
- 2022- Directeur des études de la formation à grade de licence Sciences pour un Monde Durable - PSL (20%)
- 2024- Membre du comité de pilotage du Master Transition (ENS-PSL)

Activités d'enseignement récurrentes

Niveau / Formation	Contenu	Rôle UE	HETD
L1 SMD - PSL	Sciences du système Terre	Responsable	15
L2 SMD - PSL	Ecologie Littorale, Qté des Milieux Aquatiques	Participant	30
L3 SMD - PSL	Toxicologie/Ecotoxicologie	Participant	15
L1/2 SMD - PSL	Grands Enjeux du Développement Durable	Responsable	15
M1 B&E – EPHE-PSL	Enjeux Environnementaux et Sanitaires	Responsable	22
M2 HHGE - SU	Contaminants organiques (pour partie mutualisé avec le Master Géosciences de l'ENS – PSL)	Participant	21 à 27

Tutorat Pédagogique

2018/2020 Joseph Janiaud, Master SdV parcours B&E EPHE - PSL
 2020/2024 Benjamin Bouley, Diplôme de l'EPHE – PSL
 2021/2023 Hugo Gruette, Master SdV, parcours B&E EPHE – PSL
 2023/2024 Clémentine Loth, Master SdV, parcours B&E EPHE-PSL

5.4. Activités de recherche***Participation à des projets financés***

Financement	Intitulé	Rôle – montant géré	Période
CNRS EC2CO Biohefect	<i>Enregistrement très haute –résolution et multi-traceurs de l'Anthropocène (Golden Spike)</i>	Participant PI : J. Jacob	2017-2018
Région Centre APR IA	<i>quantification et MODélisation des flux sédimentAIres actuels et passés à l'éChelle de petits bassins versants (MOSAIC)</i>	Participant PI : A. Simonneau	2017-2020
UMR METIS AO Interne	<i>Distribution des CONTaminations ORGaniques au sein d'une archive sédimentaire, un outil d'évaluation des comportements de consommation sur le bassin versant (CONTORG)</i>	PI - 4,5 k€	2018-2019
Sorbonne U AO Tremplin	<i>Sediments as Indicator of The Chemical quality of river waters: impact of their Organo-Mineral properties (SITCOM)</i>	PI - 13 k€	2020-2021
CNRS MITI PRIME	<i>Rôle de l'Ichtyofaune comme vecteur de dissémination de bactérie Antibiorésistantes dans une Rivière fortement urbanisée du bassin de la Seine (ICAR)</i>	Participant PI : F. Petit	2020-2021
PIREN Seine	<i>Archives sédimentaires : Reconstruire les trajectoires temporelles des contaminants</i>	Co-PI (avec S. Ayrault) - 89 k€	2020-2023
IPSL BIOTECA	<i>Bourse pour gratifications de stage M2</i>	PI - 5 k€	2021
ANR AMI AMR	<i>Novel Anti-Infective with Limited Resistance (NAILR)</i>	Participant PI : V. Cattoir	2021-2025
Région Centre APR IR	<i>TRansfert pArticulaire des coNTaminants en baSsins versAnts anThropisés (TRANSAT)</i>	WP Resp. – 60k€ PI : A. Simonneau	2021-2023
VNF	<i>Trace sedimentary and contaminant Sources (TracS)</i>	Participant – 12 k€ PI : C. Franke	2021-2024
ANR CES	<i>Extended Geochemical Observations of Urbans Trajectories (EGOUT)</i>	WP Resp. – 120 k€ PI : J. Jacob	2022-2025
CNRS EC2CO Hybige	<i>DéteRmination de intEractions domiNantes entre pOlluants émergents et mInéRaux : approche couplée simulation-expérimentation (RENOIR)</i>	WP Resp. – 23 k€ PI : P. Mignon	2023-2025

IPSL Water Cycle	<i>Remontée de nappe en milieu urbain côtier : origine des eaux de la nappe de Nouakchott en zone aride</i>	Participant PI : V. Plagnes	2023-2024
---------------------	---	--------------------------------	-----------

Encadrement Doctoral

- 2022 **Gauthier Bernier-Turpin** (65%), Suivi des contaminants organiques présents dans les eaux usées brutes de l'agglomération parisienne par analyses ciblée et non-ciblée : de la mesure des concentrations aux usages par des populations contrastées (dir. R. Moilleron)
- 2023 **Owen Daniel** (50%), Evaluation du devenir environnemental de peptides antimicrobiens à potentiels antibiotiques en conditions contrôlées (dir. E. Guigon)

Encadrement de Master 2 (minimum 50%)

- 2014 **Lucie Monnin**, Efficacité de la dégradation de polluants émergents dans deux stations d'épuration : apports potentiels d'un traitement par les argiles. Master Géochimie, Univ. Orléans (co-dir. M. Boussafir) (Articles 3 et 12, plus Autre 1)
- 2016 **Maxime Réty**, Dynamique temporelle des flux de polluants émergents dans les eaux usées en amont de station d'épuration, (co-dir. J. Jacob). Master Chimie Analytique, Univ. Orléans (Articles 6 et 10)
- 2021 **Maëlla Le Gaudu**, Le devenir des polluants pharmaceutiques dans l'Orge : Impact de la composition organo-minérale des sédiments et des matières en suspension. Master Gestion des Systèmes Aquatiques, UPEC (co-dir. K. Quénéa). (Article 20)
- 2021 **Camille Asselin**, Evolution diachronique des teneurs en contaminants organiques et métalliques dans l'étang de la Beulie depuis AD1750 (Loiret, France). Master Géochimie, Univ. Orléans. (co-dir. A. Simonneau)
- 2022 **Robert Raffi Awedissian**, Multi-residue analysis for the detection of 51 emerging pollutants in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. Master Chimie Analytique, Univ. Paris Cité
- 2022 **Gauthier Bernier-Turpin**, Etude Géochimique des dynamiques de transfert des contaminants inorganiques au sein d'un cours d'eau péri-urbain. Master Géochimie Environnementale, Sorbonne Université (co-dir. A. Simonneau).
- 2024 **Chloé Cenik**, Master Chimie Analytique, Sorbonne Université (co-dir. G. Bernier-Turpin)
- 2024 **Laksxiya Logeswaran**, Master Chimie des procédés, UPEC

Autres niveaux (minimum 50%)

- 2013 **Sébastien Vacher**, Analyse des polluants émergents des eaux de traitement d'un lagunage. Mise au point méthodologique, comparaison GC-MS et LC-MS, M1 Chimie Organique, Univ. Orléans (co-dir. C. Le Milbeau).
- 2013 **Lucie Monnin**, L'adsorption des polluants émergents sur des argiles naturelles, M1 Géochimie, Univ. Orléans (co-dir. M. Boussafir).
- 2015 **Emilie Becu**, Caractérisation et dégradation de polluants émergents dans une zone humide agricole, BTS Métiers de l'eau, ETSCO Angers (co-dir. C. Le Milbeau).
- 2016 **Lauriane Ledieu**, Transport de micropolluants par les eaux pluviales et les matières en suspension dans le bassin versant de la Loire orléanaise, M1 Géochimie, Univ. Orléans (co-dir. F. Muller)

- 2016 **Kévin Soler**, Adsorption d'hydrocarbures aromatiques polycycliques sur des phases minérales de sédiments. Simulation expérimentales des interactions en milieu naturel, L3 Physique, Univ. Orléans (co-dir. F. Muller).
- 2020 **Vincent Nolleau**, Saisonnalité et spatialisation du dépôt des HAPs dans le bassin versant de l'Egoutier, M1 Géochimie, Univ. Orléans (co-dir. A. Simonneau)
- 2023 **Alfred Pavret de la Rochefordière**, Analyse des contaminants organiques présents dans les eaux brutes de la ville de Paris, un reflet des usages en population ?, L2 Sciences pour une Monde Durable, Univ. PSL
- 2024 **Alexandre Gresse**, M1 Gestion des Pollutions, UPPA

5.5. Activités d'expertise

Comité de suivi individuel

- 2019 & 2020 Quentin Guillemoto, CSI de 1^{ère} et 2^{ème} année, encadrement Sorbonne Université/BRGM,
- 2021 & 2022 Morgan Delaporte, CSI de 1^{ère} et 2^{ème} année, encadrement IMT Douai
- 2022 & 2023 Pierre Martinache, CSI de 1^{ère} et 2^{ème} année, encadrement UPEC
- 2022 Dylan Laurence, CSI de 2^{ème} année, encadrement Mines Paris Tech – PSL

Relecture d'articles

Reviewer : Environmental Science and Pollution Research (79), Journal of Cleaner Production (48), Water (33), Materials (22), Journal of Colloid and Interface Science (10), Science of the Total Environment (10), Sustainability (12), Minerals (10), Environmental Pollution (8), Scientific Reports (6), Journal of Hazardous Materials (5) *etc.* ~50 relectures/an

Membre du Reviewer board de Water, MDPI

Review Editor (2021) dans la section « Sorption Technologies » pour Frontiers in Environmental Chemistry, Frontiers (3-4 manuscrits/an)

Activités éditoriales

Edition de l'issue spéciale *Removal of Emerging Pollutants from Wastewater Effluent* 2019/20, 4 articles, [Sustainability](#), MDPI

Co-édition (avec L. Limousy et J. Brendlé) de l'issue spéciale *New Materials and Technologies for Wastewater Treatment*, 2020/1, 11 articles, [Materials](#), MDPI

Co-édition (avec J. Jacob et R. Moilleron) de l'issue spéciale *Wastewater-Based Epidemiology for Monitoring the Health Status and Practices of Populations: Recent Advances and Perspectives*, 2022/3, 1 article, [Water](#), MDPI, ouverte pour soumission

Relecture de Projets Internationaux

Estonian Research Council (ETAG) (2019, 2020, 2021)

US-Israel binational Research and Development fund (BARD) (2020)

Membre du comité d'évaluation du programme [The Future Of "Urban Waters"](#) (SoScience/PSL, 2023)

5.6. Autres responsabilités collectives

- 2018- Co-Responsable de l'organisation des séminaires de l'UMR METIS

- 2021- Membre nommé de la commission 1^{er} cycle du Sénat académique de PSL
- 2021- Membre suppléant de la commission Responsabilité Environnementale du Sénat académique de PSL
- 2022- Référent Responsabilité Sociale et Environnementale de l'EPHE pour PSL
- 2022- Membre élu de la Commission Scientifique de Section SVT de l'EPHE
- 2023- Membre titulaire nommé de la section CNU 36
- 2024- Membre du conseil scientifique de la chaire Ville Métabolisme
- 2024- Membre de la COS de l'OSU Ecce-Terra

5.7. Production Scientifique

Le bilan quantitatif de ma production scientifique est résumé dans le tableau ci-après, puis détaillé par rubrique dans les sections suivantes, et est établi depuis le début de mes activités de recherche (2012). Les étudiants encadrés sont soulignés, et les présentateurs lors des congrès sont ci-après mentionnés en *italique*.

Publications dans des revues à comité de lecture <i>Facteur h :14</i> <i>743 citations ; 32 citations / article en moyenne (Scholar 08/23)</i>	24
Brevet	1
Communications orales (+ posters) dans des conférences internationales	10 (8)
Communications dans des congrès nationaux	20
Séminaires, conférences invitées	5
Rapport PIREN, article de dissémination	5

Publications de Rang A

1. **Thiebault T.**, Guégan R., Boussafir M., 2015, *Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepin pharmaceutical products*. **Journal of Colloid and Interface Science** 453, pp. 1-8.
2. **Thiebault T.**, Boussafir M., Guégan R., Le Milbeau C., Le Forestier L., 2016, *Clayey-sand filter for the removal of pharmaceuticals from wastewater effluent: percolation experiments*. **Environmental Science: Water Research & Technology** 2, pp. 529-38.
3. **Thiebault T.**, Boussafir M., Le Forestier L., Le Milbeau C., Monnin L., Guégan R., 2016, *Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral*. **RSC Advances** 6, pp. 65257-65.
4. **Thiebault T.**, Boussafir M., Le Milbeau C., 2017, *Occurrence and removal efficiency of pharmaceuticals in urban wastewater treatment plant: mass balance and consumption assessment*. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 5(3), pp. 2894-902.
5. De Oliveira T., Guégan R., **Thiebault T.**, Le Milbeau C., Muller F., Teixeira V., Giovanela M., Boussafir M., 2017, *Adsorption of diclofenac onto organoclays : Effects*

- of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. **Journal of Hazardous Materials** 323 Part A, pp. 558-66.
6. **Thiebault T.**, Fougère L., Destandau E., Réty M., Jacob J., 2017, *Temporal dynamics of human-excreted pollutants in wastewater treatment plant influents: toward a better knowledge of mass load fluctuations*. **Science of the Total Environment** 596-597, pp. 246-55.
 7. **Thiebault T.**, Chassiot L., Fougère L., Destandau E., Simonneau A., Van Beek P., Souhaut M., Chapron E., 2017, *Record of pharmaceutical products in river sediments: a powerful tool to assess the historical impact of urban management*. **Anthropocene** 18, pp. 47-56.
 8. Mahamat Ahmat A., **Thiebault T.**, Guégan R., 2019, *Phenolic acids interactions with clay minerals: a spotlight on the adsorption mechanisms of Gallic Acid onto Montmorillonite*, **Applied Clay Science** 180, 105188.
 9. **Thiebault T.**, Boussafir M., 2019, *Adsorption mechanisms of psychoactive drugs onto montmorillonite*, **Colloid and Interface Science Communications** 30, 100183.
 10. **Thiebault T.**, Fougère L., Destandau E., Réty M., Jacob J., 2019, *Impact of meteorological and social events on human-excreted contaminant loads in raw wastewater: from daily to weekly dynamics*, **Chemosphere** 230, pp. 107-16.
 11. **Thiebault T.**, Brendlé J., Augé G., Limousy L., 2019, *Zwitterionic-surfactant modified LAPONITE®s for removal of ions (Cs⁺, Sr²⁺ and Co²⁺) from aqueous solutions as a sustainable recovery method for radionuclides from aqueous wastes*, **Green Chemistry** 21, pp. 5118-27.
 12. **Thiebault T.**, Boussafir M., Fougère L., Destandau E., Monnin L., Le Milbeau C., 2019, *Clay minerals for the removal of pharmaceuticals: Initial investigations of their adsorption properties in real wastewater effluents*, **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management** 12, 100266.
 13. **Thiebault T.**, 2020, *Sulfamethoxazole/Trimethoprim ratio as a new marker in raw wastewaters: a critical review*, **Science of the Total Environment** 715, 136916.
 14. **Thiebault T.**, Brendlé J., Augé G., Limousy L., 2020 *Cleaner synthesis of silylated clay minerals for the durable recovery of ions (Co²⁺ and Sr²⁺) from aqueous solutions*, **Industrial & Engineering Chemistry Research** 59(5), pp. 2104-12.
 15. **Thiebault T.**, Brendlé J., Augé G., Limousy L., 2020, *Laponites® for the Recovery of ¹³³Cs, ⁵⁹Co and ⁸⁸Sr from Aqueous Solutions and Subsequent Storage: Impact of Grafted Silane Loads*, **Materials** 13(3), 572.
 16. **Thiebault T.**, 2020, *Raw and modified clays and clay minerals for the removal of pharmaceutical products from aqueous solutions: state of the art and future perspectives*, **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** 50(14), pp. 1451-514.
 17. **Thiebault T.**, Alliot F., Berthe T., Blanchoud H., Petit F., Guigon E., 2021, *Record of trace organic contaminants in a river sediment core: from historical wastewater management to historical use*, **Science of the Total Environment** 773, 145694.
 18. **Ledieu L.**, Simonneau A., **Thiebault T.**, Fougère L., Destandau E., Cerdan O., Laggoun F., 2021, *Spatial distribution of pharmaceuticals within the particulate phases of a peri-urban stream*, **Chemosphere** 279, 130385.
 19. **Thiebault T.**, Fougère L., Simonneau A., Destandau E., Le Milbeau C., Jacob J., 2021, *Occurrence of drug target residues within decantation tank sediments: a good clue to assess their historical excretion?*, **Sustainable Environment Research** 31, 18.
 20. **Le Gaudu M.**, **Thiebault T.**, Quénéa K., Alliot F., Guigon E., Le Callonnec L., 2022, *Trace organic contaminants within solid matrices along an anthropized watercourse:*

Organo-mineral controls on their spatial distribution, **Science of the Total Environment** 822, 153601.

21. Cancade M., **Thiebault T.**, Mignon P., 2023, *Stereoselective adsorption of organic micro-pollutants by smectite clays revealed from atomistic simulations*, **International Journal of Molecular Sciences** 24 (19), 14781

Autres Publications de rang A (éditorial, comment, correction)

1. **Thiebault T.**, Boussafir M., Le Forestier L., Le Milbeau C., Monnin L., Guégan R., 2016, *Correction : Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral*. **RSC Advances** 6, p. 69312.
2. **Thiebault T.**, 2019, *Comment on “the multi-mechanisms and interlayer configurations of metoprolol uptake on montmorillonite”*, **Chemical Engineering Journal** 371, pp. 378-9.
3. Limousy L., **Thiebault T.**, Brendlé J., 2022, *New materials and technologies for wastewater treatment*, **Materials**, 15(5), 1927.

Publications soumises

- Simonneau A., **Thiebault T.**, Asselin C., Ledieu L., Foucher A., *Effects of land use artificialization on soil erosion : Reconstruction from sedimentological peri-urban archives (France)*, en révision dans **Anthropocene**

Brevet

Augé G., Brendlé J., Limousy L., **Thiebault T.**, Brevet FR3078268 (30/08/2019) et WO 2019/162638 (29/08/2019) - Matériaux hybrides organique-inorganique aptes à adsorber des cations métalliques - ONET Technologies, CNRS, Université de Haute-Alsace.

Communications Orales dans des conférences internationales :

1. **Thiebault T.**, Boussafir M., Le Forestier L., Guégan R., Le Milbeau C., 2015, *Drugs trapping by natural matrices, observation of the environment and percolation experiments*, **IMOG-2015**, 27th International Meeting of Organic Geochemistry, Prague, République Tchèque
2. *Motelica-Heino M.*, Coulibaly A., Hien E., Valet S., Défarge C., **Thiebault T.**, Binet S., Bourgerie S., 2016, *Ecological services and biophysical functioning of agroecosystems of Eastern Burkina Faso : a new paradigm for food security*, **Changing Food Systems in Africa**, Addis-Abeba, Ethiopie
3. **Thiebault T.**, Brendlé J., Augé L., Limousy L., 2018, *Competitive adsorption of radionuclides onto raw and organo-modified Laponites*, **9th MECC**, Mid-European Clay Conferences, Zagreb, Croatie
4. **Thiebault T.**, Brendlé J., Augé G., Limousy L., 2019, *Competitive adsorption of radionuclides onto raw and organo-modified Laponites*, **Euroclay-2019**, Meeting of the European Clay Groups Association, Paris, France
5. **Thiebault T.**, Jacob J., Simonneau A., Thibault A., Le Milbeau C., Boscardin R., Sabatier P., Ardito L., Augustin L., Fougère L., Destandau E., Hatté C., Morio C., 2020, *Occurrence of human-excreted contaminants within a decantation tank : respective impacts of historical consumption and sediment properties*, **SETAC-2020**, 30th SETAC Europe Annual Meeting, Dublin, Irlande

6. Ledieu L., Simonneau A., Cerdan O., Fougère L., Destandau E., **Thiebault T.**, Laggoun F., 2020, Roles of the particulate phases in pharmaceuticals spatio-temporal dynamics in a peri-urban stream, **EGU-2020** European Geosciences Union Assembly, Vienne, Autriche
7. **Thiebault T.**, Fougère L., Simonneau A., Destandau E., Le Milbeau C., Jacob J., 2021, *Occurrence of human-excreted contaminants within a decantation tank :a clue of their historical consumption*, **IMOG-2021**, 30th International Meeting of Organic Geochemistry, Montpellier, France
8. Humbrecht A., Simonneau A., Bernier-Turpin G., **Thiebault T.**, Ratié G., Freslon N., Le Milbeau C., Boscardin R., Hatton M., Le Forestier L., 2023, *Distribution of pharmaceutical products and trace metals within the aqueous/sediment/colloidal fractions in a suburban watershed with both lab-experimental and field approaches (Egoutier, France)*, **Goldschmidt 2023**, International Conference on Geochemistry, Lyon, France
9. Simonneau A., **Thiebault T.**, Bernier-Turpin G., Freslon N., Humbrecht A., Ledieu L., 2023, *Suspended particulate matter geochemical signature at a suburban catchment scale: effects of land use artificialization on erosion processes and contaminants export*, **Goldschmidt 2023**, International Conference on Geochemistry, Lyon, France
10. Mignon P., Lanson B., **Thiebault T.**, 2023, *Modelling of micro-pollutants adsorption onto clay minerals*, **Euroclay-2023**, Meeting of the European Clay Groups Association, Bari, Italy

Communications par affiche dans des conférences internationales :

1. **Thiebault T.**, Boussafir M., Le Forestier L., Guégan R., Le Milbeau C., Lottier N., Motelica-Heino M., 2013, *Role of organo-mineral interactions on the sorption of emerging pollutants*, **IMOG-2013**, 26th International Meeting of Organic Geochemistry, Tenerife, Espagne
2. **Thiebault T.**, Chassiot L., Fougère L., Destandau E., Simonneau A., Van Beek P., Souhaut M., Chapron E., 2017, *Record of pharmaceutical products in river sediments: a powerful tool to assess the environmental impact of urban management?*, **IMS-2017**, International Meeting of Sedimentology, Toulouse, France
3. **Thiebault T.**, Réty M., Jacob J., Destandau E., Fougère L., Morio C., 2017, *Daily dynamics of emerging pollutants in a sewer network (region Centre, France)*, **EGU-2017**, European Geosciences Union Assembly, Vienne, Autriche
4. Thibault A., Jacob J., Simonneau A., **Thiebault T.**, Le Milbeau C., Di Giovanni C., Sabatier P., Reyss J.L., Ardito L., Morio C., 2017, *Organic geochemistry of Anthropocene sediments in the sewer network of Orléans (France)*, **Goldschmidt 2017**, International Conference on Geochemistry, Paris, France
5. Jacob J., Simonneau A., Thibault A., **Thiebault T.**, Le Milbeau C., Boscardin R., Fougère L., Destandau E., Morio C., 2019, *Environmental and anthropic controls on organic matter and biomarker deposition in a decantation tank (Orléans, France)*, **IMOG-2019**, 29th International Meeting of Organic Geochemistry, Göteborg, Suède
6. **Thiebault T.**, Jacob J., Simonneau A., Thibault A., Le Milbeau C., Boscardin R., Sabatier P., Ardito L., Augustin L., Fougère L., Destandau E., Hatté C., Morio C., 2019, *Evolution of licit and illicit drugs since 1980 from a sedimentary archive in the sewer network of Orléans (France)*, **IMOG-2019**, 29th International Meeting of Organic Geochemistry, Göteborg, Suède
7. Diacre A., Jacob J., **Thiebault T.**, Fougère L., Destandau E., Le Milbeau C., Branchu P., Dumont E., Pons-Branchu E., 2021, *Natural and anthropogenic biomarkers in urban speleothems*, **IMOG-2021**, 30th International Meeting of Organic Geochemistry, Montpellier, France
8. Bernier-Turpin G., **Thiebault T.**, Alliot F., Caupos E., Le Roux J., Azimi S., Rocher V., Moilleron R., 2023, *Monitoring of organic contaminants in raw wastewater by targeted and non-targeted analyses : an effective tool for assessing urban metabolism?*, **Goldschmidt 2023**, International Conference on Geochemistry, Lyon, France

Communications dans des conférences nationales :

1. **Thiebault T.**, Guégan R., Boussafir M., 2014, *Adsorption de substances médicamenteuses par une smectite de référence*, **GFA-2014**, 12^e colloque annuel du Groupe Français des Argiles, Pau, France

2. **Thiebault T.**, Chassiot L., Le Milbeau C., Chapron E., Boussafir M., Di Giovanni C., 2014, *Impact des activités humaines sur la sédimentation contemporaine tracée par des marqueurs de type médicaments (bassin de Saint-Samson, Loiret)*, **RST-2014**, 24^e Réunion des Sciences de la Terre, Pau, France
3. **Thiebault A.**, Jacob J., Simonneau A., Le Milbeau C., Motelica-Heino M., **Thiebault T.**, Di Giovanni C., 2015, *Quels marqueurs du métabolisme urbain recèlent les accumulations sédimentaires dans les réseaux d'assainissement ? Cas de l'agglomération orléanaise*, **ASF-2015**, 15^e Congrès Français de Sédimentologie, Chambéry, France
4. Chassiot L., **Thiebault T.**, Chapron E., Le Milbeau C., Di Giovanni C., Noël H., Van Beek P., Chapron Y., 2015, *Quantification des rejets de médicaments dans les sédiments en amont de retenues sur cours d'eau en milieux urbains*, **ASF-2015**, 15^e Congrès Français de Sédimentologie, Chambéry, France
5. **Réty M.**, Jacob J., **Thiebault T.**, Le Milbeau C., Destandau E., Fougère L., Morio C., 2016, *Evolution quotidienne des flux de polluants émergents dans les eaux usées en amont de la station d'épuration de la Source (Orléans, France)*, **FROGS-2016**, 3^e Réunion des chercheurs français en géochimie organique, Poitiers, France
6. **Al-Juhaishi M.R.D.**, Motelica-Heino M., Muller F., **Thiebault T.**, Simonneau A., 2016, *Evaluation et estimation du transfert des éléments traces métalliques par les rejets urbains par temps de pluie (RUTP) sur des bassins versant de l'agglomération orléanaise*, **RST-2016**, 25^e Réunion des Sciences de la Terre, Caen, France
7. **Réty M.**, Jacob J., **Thiebault T.**, Le Milbeau C., Destandau E., Fougère L., Morio C., 2016, *Dynamique temporelle des flux de polluants émergents dans les eaux en amont de station d'épuration. Cas d'une station d'épuration de l'Agglo d'Orléans (Loiret, France)*, **RST-2016**, 25^e Réunion des Sciences de la Terre, Caen, France
8. **Thiebault T.**, Muller F., Grosbois C., Le Milbeau C., **Al-Juhaishi M.R.D.**, Motelica-Heino M., 2016, *Dynamique des contaminants associés aux particules en suspension par temps de pluie dans réseau d'eau pluviale de l'agglomération orléanaise*, **RST-2016**, 25^e Réunion des Sciences de la Terre, Caen, France
9. **Ledieu L.**, **Thiebault T.**, Le Milbeau C., **Al-Juhaishi M.R.D.**, Muller F., 2017, *Transport des micropolluants par les eaux pluviales dans le bassin versant de la Loire orléanaise : implication des argiles des matières en suspension*, **GFA-2017**, 15^e colloque annuel du Groupe Français des Argiles, Aix-Marseille, France
10. Fougère L., **Thiebault T.**, **Réty M.**, Jacob J., Morio C., Destandau E., 2017, *La dynamique quotidienne des polluants émergents en amont de station d'épuration par UHPLC/MRM*, **SMMAP-2017**, Congrès de Spectrométrie de Masse, Métabolomique et Analyse Protéomique, Marne-La-Vallée, France
11. Jacob J., Simonneau A., Thiebault A., **Thiebault T.**, Le Milbeau C., Di Giovanni C., Sabatier P., Ardito L., Fougère L., Destandau E., Morio C., 2018, *Observation et rétro-observation du milieu urbain par des approches paléo-environnementales. Cas du réseau d'assainissement d'Orléans Métropole*, **ResMO2018**, 4^e séminaire du réseau Matières Organiques, Trégastel, France
12. Jacob J., Simonneau A., Thiebault A., **Thiebault T.**, Le Milbeau C., Di Giovanni C., Sabatier P., Ardito L., Fougère L., Destandau E., Morio C., 2018, *Observation et rétro-observation du milieu urbain par des approches paléo-environnementales. Cas du réseau d'assainissement d'Orléans Métropole*, **Q11-2018**, Congrès du Quaternaire, Orléans, France
13. **Ledieu L.**, Mertz S., Simonneau A., Le Forestier L., Cerdan O., Desaulty A.M., Le Milbeau C., Millot R., Motelica-Heino M., Muller F., **Thiebault T.**, Laggoun-Défarage F., 2018, *Traçage de flux de matière à partir de marqueurs géochimiques à l'échelle d'un bassin versant dans le cadre d'une emprise urbaine croissante*, **Q11-2018**, Congrès du Quaternaire, Orléans, France
14. Jacob J., Simonneau A., Thiebault A., **Thiebault T.**, **Diacre A.**, Le Milbeau C., Boscardin R., Di Giovanni C., Fougère L., Destandau E., Morio C., 2018, *Archivage sédimentaire dans le réseau d'assainissement unitaire d'Orléans : une simple question de contributions respectives eaux usées / eaux pluviales ?*, **RST-2018**, 26^e Réunion des Sciences de la Terre, Lille, France

15. Vivant A.-L., Berthe T., Guigon E., Janvier B., Alliot F., Colin Y., Blanchoud H., **Thiebault T.**, Valdès D., Dagot C., Graal N., *Petit F.*, 2021 ; *L'antibiorésistance dans les rivières anthropisés : vecteurs, réservoirs, persistance et risque*, Colloque PIREN-SEINE, Paris, France
16. Humbrecht A., Simonneau A. & l'équipe du projet TRANSAT, 2022, OBSCURE, *Site instrumenté du bassin versant de l'Egoutier (Loiret, France)*, **FROGs-2022**, Rennes, France
17. Bernier-Turpin G., Simonneau A., **Thiebault T.**, Freslon N., Le Callonnec L., 2022, *Partition solide/liquide des contaminants au sein d'un cours d'eau péri-urbain : étude de cas du site OBSCURE du SNO Observil*, **FROGs-2022**, Rennes, France
18. Humbrecht A., Simonneau A., Bernier-Turpin G., **Thiebault T.**, Ratié G., Freslon N., Le Milbeau C., Boscardin R., Hatton M., Le Forestier L., 2023, *Speciation of pharmaceutical products and trace metals within the aqueous/sediment/colloidal fractions in a suburban watershed with both lab-experimental and field approaches*, **J2C 2023**, Journée des Jeunes Chercheurs, Orléans, France
19. Franke C., Alary C., Delplanque M., Gallazini J., **Thiebault T.**, De Windt L., Laurence D., 2023, *Traçage de sources sédimentaires et de contaminants dans une section canalisée de l'Escaut : le bief Denain-Trith (Hauts-de-France)*, **RST-2023**, 28^e Réunion des Sciences de la Terre, Rennes, France
20. Jacob J., Hatté C., Simonneau A., Le Milbeau C., **Thiebault T.**, Augustin L., Ardito L., de Moya A., Morio C., Lanos P., 2023, *Les mystères de la chambre à sable*, **REFRAIN 14C**, Réseau Francophone des Radionucléides, Saclay, France
21. **Thiebault T.**, Foucher A., Barbier J.-S., Labadie P., Gaspéri J., Mouchel J.-M., Alliot F., Budzinski H., Dhivert E., Grosbois C., Evrard O., Ayrault S., 2023, *Trajectoires des contaminants étudiées par les archives sédimentaires*, **JS2023**, Journée Scientifique du PIREN-Seine 2023, Paris, France

Séminaires Scientifiques/Invités

The removal of pharmaceuticals by raw smectites: challenges and constraints, séminaire de restitution de l'ANR PARME, Orléans, France, 05/2016

Les micropolluants (in)organiques : de la production aux piégeages par les surfaces organo-minérales, exemple des produits pharmaceutiques, LIEC, Nancy, France 01/2017

Etat des lieux et perspectives sur le suivi des usages et des expositions par les eaux usées, [Webinaire](#) EGOUT 04/2022

Résidus médicamenteux dans les hydrosystèmes de surface : Etude intégrée sur le site instrumenté OBSCURE (Loiret, France). Webinaire de la Zone-Atelier Loire, 10/2022

Devenir des produits pharmaceutiques dans les environnements anthropisés : contamination et/ou sources d'informations sur leurs usages ? ISTO, Orléans, France, 01/2023

Dissémination

JO 2024 : des travaux titanesques pour rendre la Seine baignable, A.-L. Frémont, [Le Figaro](#), 26/07/2023

Sale eau, [Webdocumentaire](#), Partage des savoirs , Université PSL, 02/2023

La qualité de l'eau en agglomération parisienne, un défi de taille, Blanchoud H., Thiebault T. et Guigon E., [Brève](#) INSU, 07/2022

Pharmaceuticals in urban sediments reveal wastewater treatment effectiveness, Derouin S. [EARTH magazine](#), 10/2017

Rapports techniques du programme PIREN Seine (sans comité de lecture)

1. Blanchoud H., **Thiebault T.**, Alliot F., Traoré S., Raymond V., Bourdet A., Bernicard G., Fauchon N., 2020, *Recherche de nouveaux contaminants le long de l'axe Seine, intérêt et mise au point des protocoles d'analyse : cas du métaldéhyde, de la metformine et des traitements potentiels à la Covid-19*, PIREN-Seine phase 8, Rapport 2020, 15 p.
2. Ayrault S., Evrard O., Foucher A., Lefèvre I., Dhivert E., Lestel L., **Thiebault T.**, 2020, *Archives sédimentaires : à la recherche de nouveaux sites de carottage pour reconstruire l'histoire de la contamination de la Seine*, PIREN-Seine phase 8, Rapport 2020, 9 p.
3. Vivant A.L., Berthe T., Guigon E., Janvier B., Colin Y., Alliot F., Goutte A., Marchand E., **Thiebault T.**, Valdès D., Blanchoud H., Dagot C., Grall N., Petit F., 2021, *Suivi des marqueurs de la dissémination de l'antibiorésistance (biofilms, sédiments, biote) dans une rivière urbanisée du bassin de la Seine (l'Orge)*, PIREN-Seine phase 8, Rapport 2021, 13 p.
4. **Thiebault T.**, Foucher A., Grosbois C., Mouchel J.M., Traoré S., Alliot F., Evrard O., Ayrault S., 2022, *L'archive sédimentaire de l'étang Saint-Denis (Seine-et-Marne, France) : un révélateur des retombées atmosphériques en contaminants du dernier siècle ?*, PIREN-Seine phase 8, Rapport 2022, 13 p.