Contaminants organiques en estuaire de Seine

SA 5

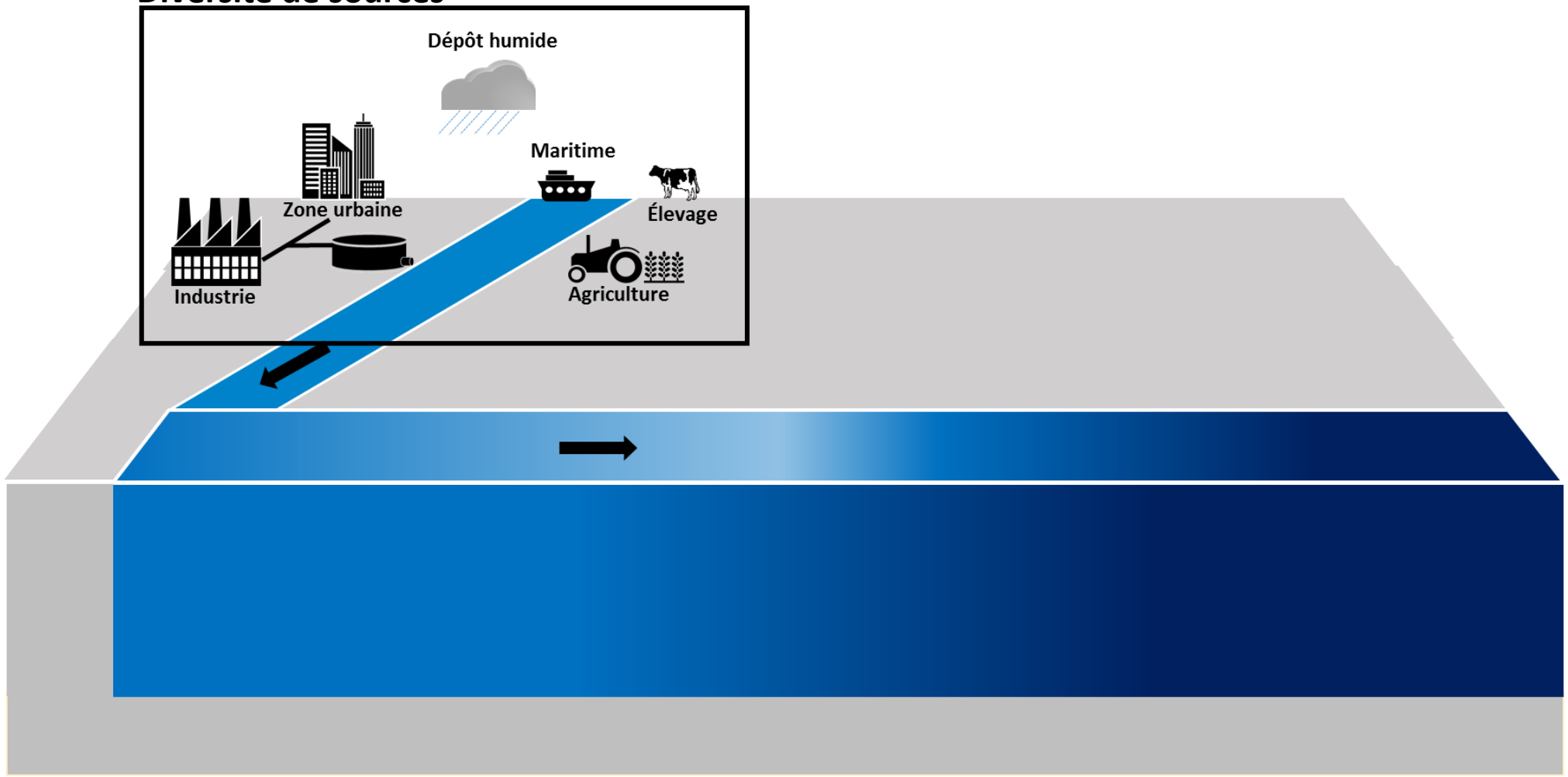
CRAPPSE

MOSAIC

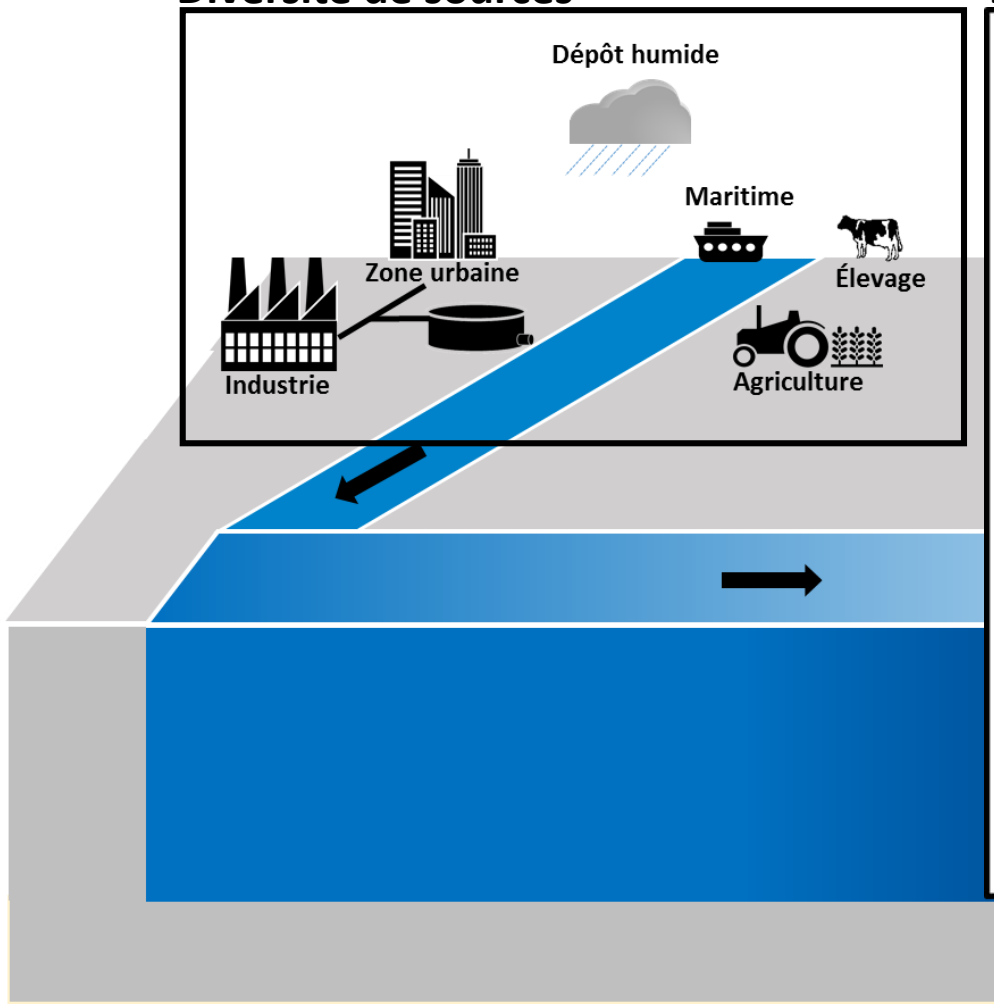
SA 6

CHOPIN

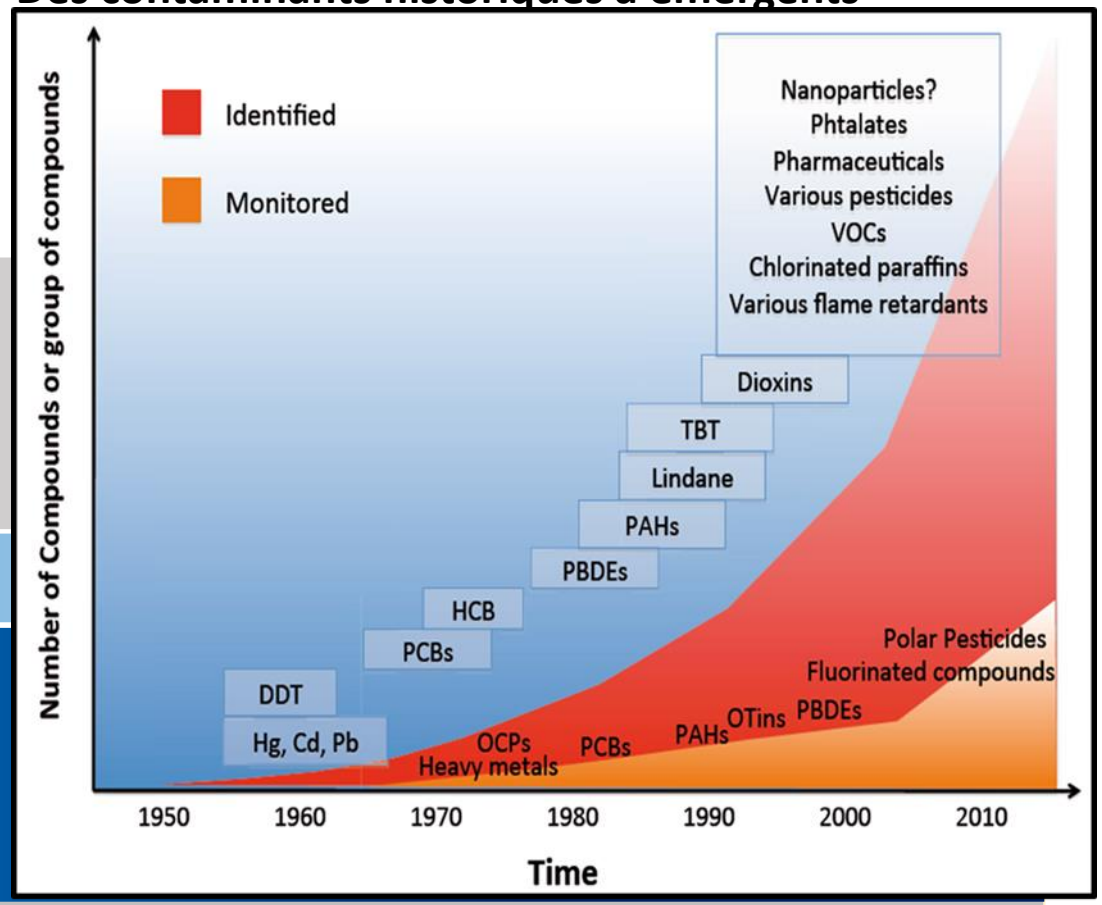
Diversité de sources



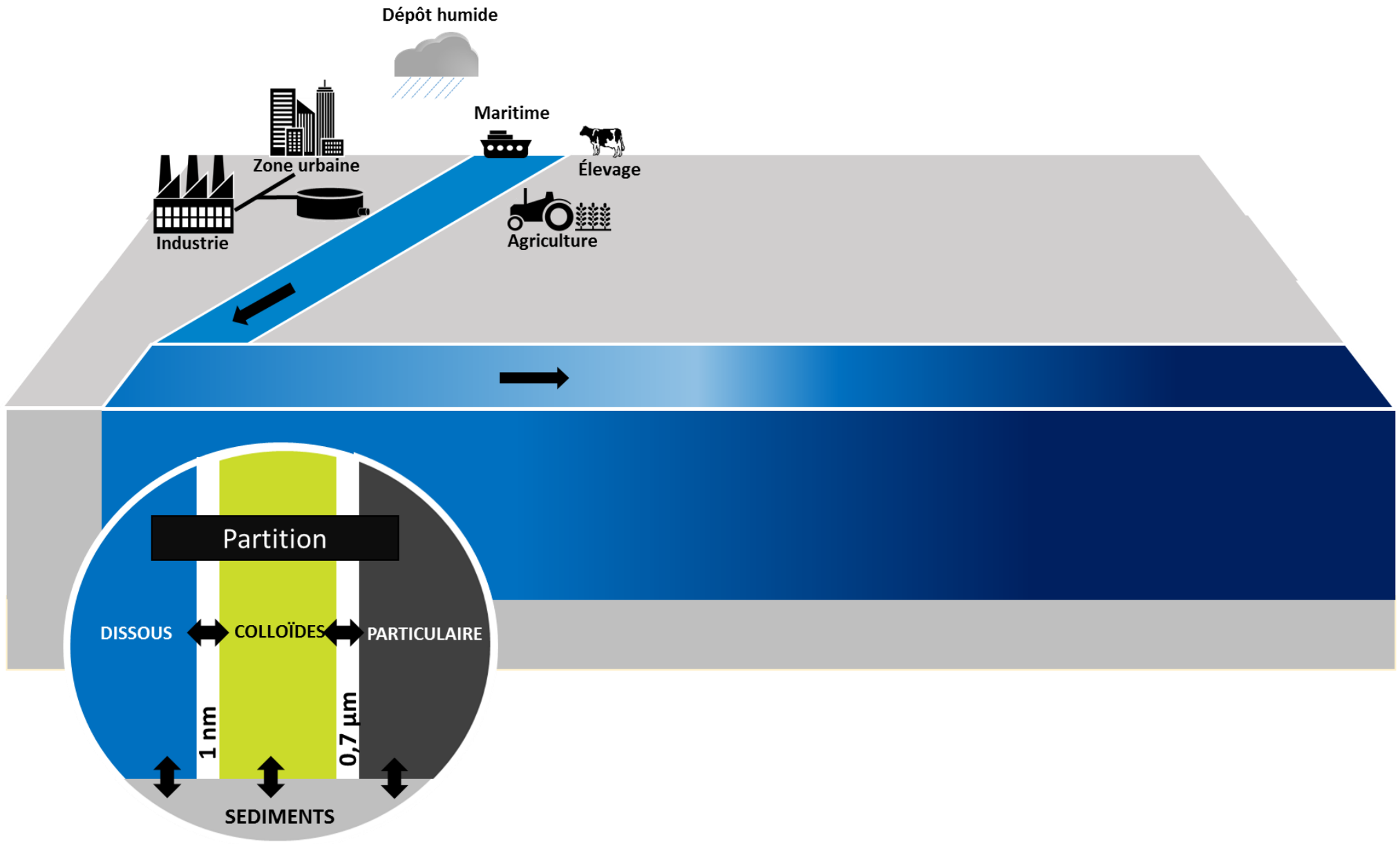
Diversité de sources

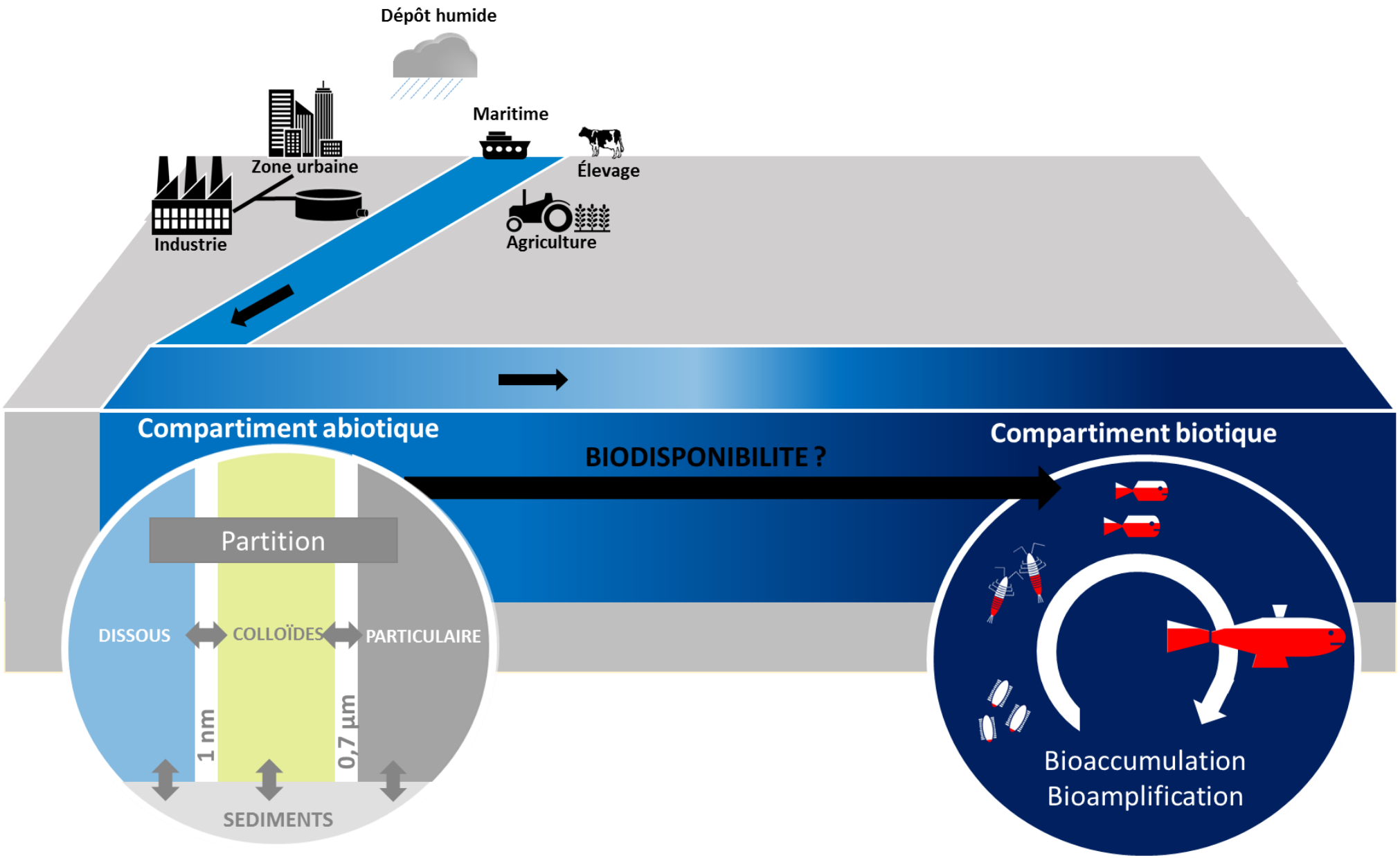


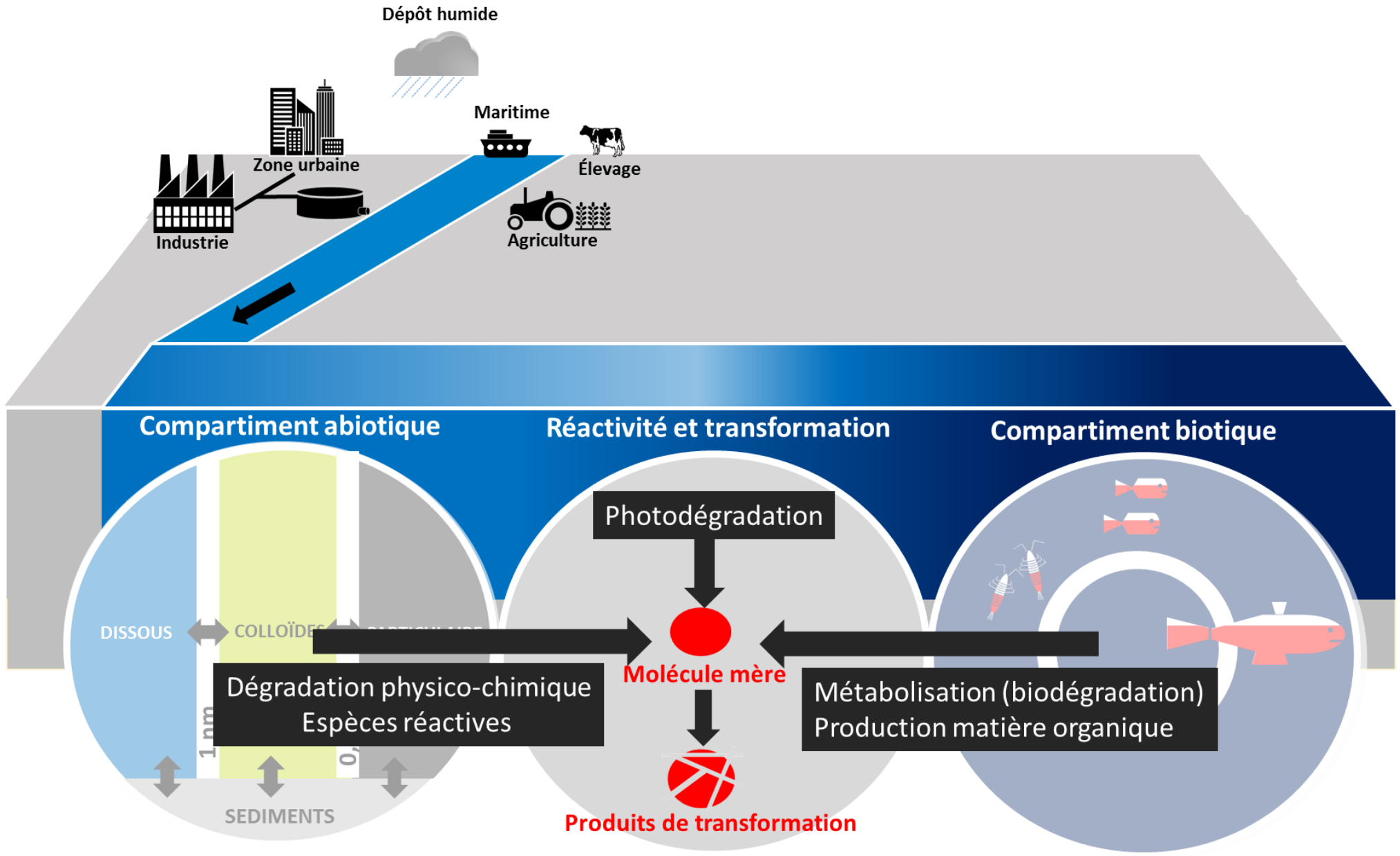
Des contaminants historiques à émergents

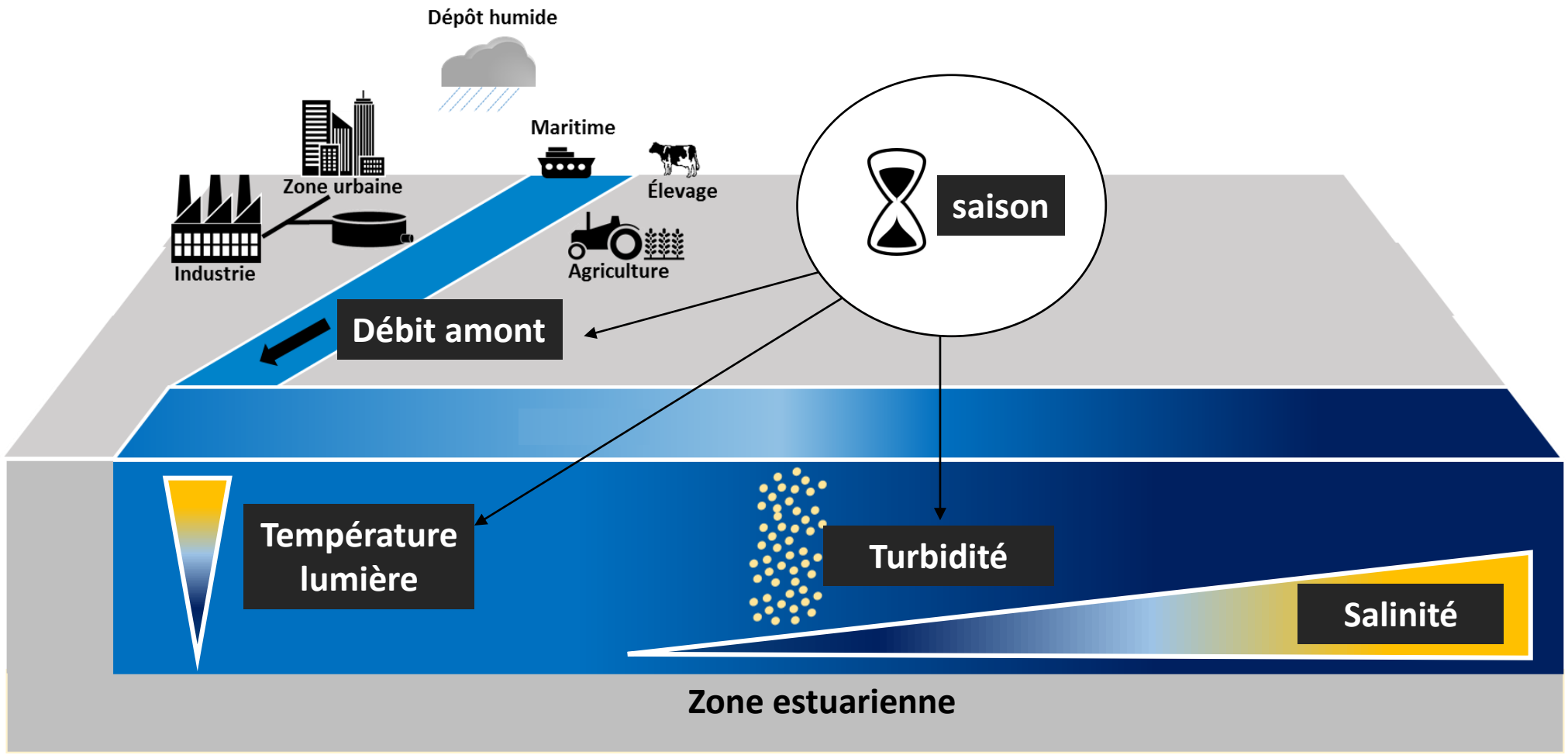


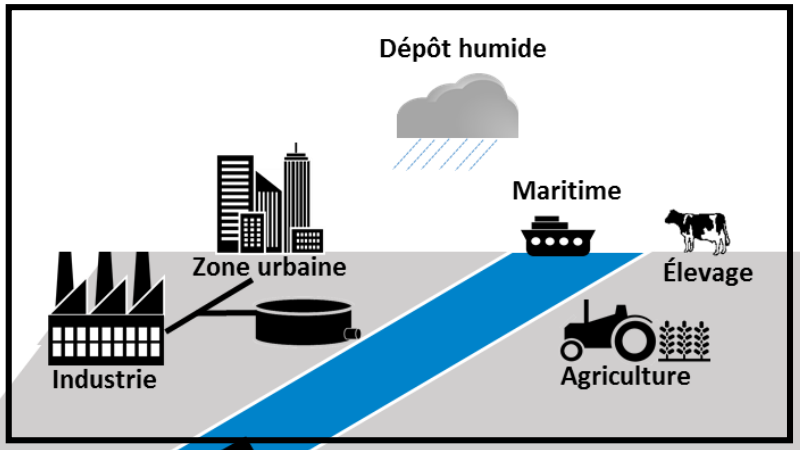
«monitoring chemical pollution in Europe's sea »


Dépôt humide
Maritime
Zone urbaine
Élevage
Industrie
Agriculture
Partition
DISSOUS
COLLOÏDES
PARTICULAIRE
1 nm
0,7 µm
SEDIMENTS

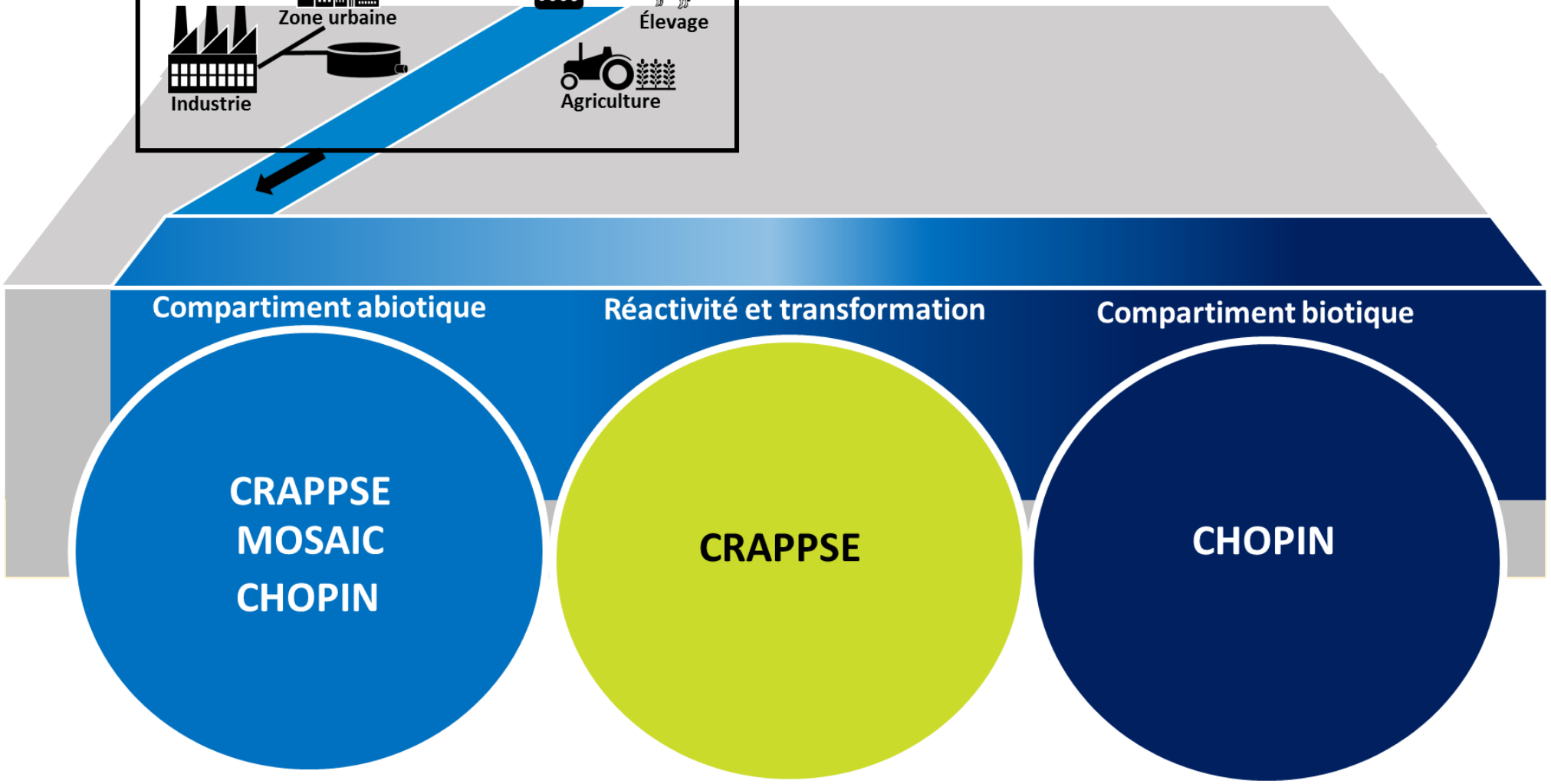

Dépôt humide
Maritime
Zone urbaine
Élevage
Industrie
Agriculture
Compartiment abiotique
BIODISPONIBILITE ?
Compartiment biotique
Partition
DISSOUS
COLLOÏDES
PARTICULAIRE
1 nm
0,7 µm
SEDIMENTS
Bioaccumulation
Bioamplification


Dépôt humide
Maritime
Zone urbaine
Élevage
Industrie
Agriculture
Compartiment abiotique
Réactivité et transformation
Compartiment biotique
Photodégradation
DISSOUS
COLLOÏDES
1 nm
SEDIMENTS
Molécule mère
Dégradation physico-chimique
Espèces réactives
Métabolisation (biodégradation)
Production matière organique
Produits de transformation


Dépôt humide
Maritime
Zone urbaine
Élevage
Industrie
Agriculture
saison
Débit amont
Température
lumière
Turbidité
Salinité
Zone estuarienne

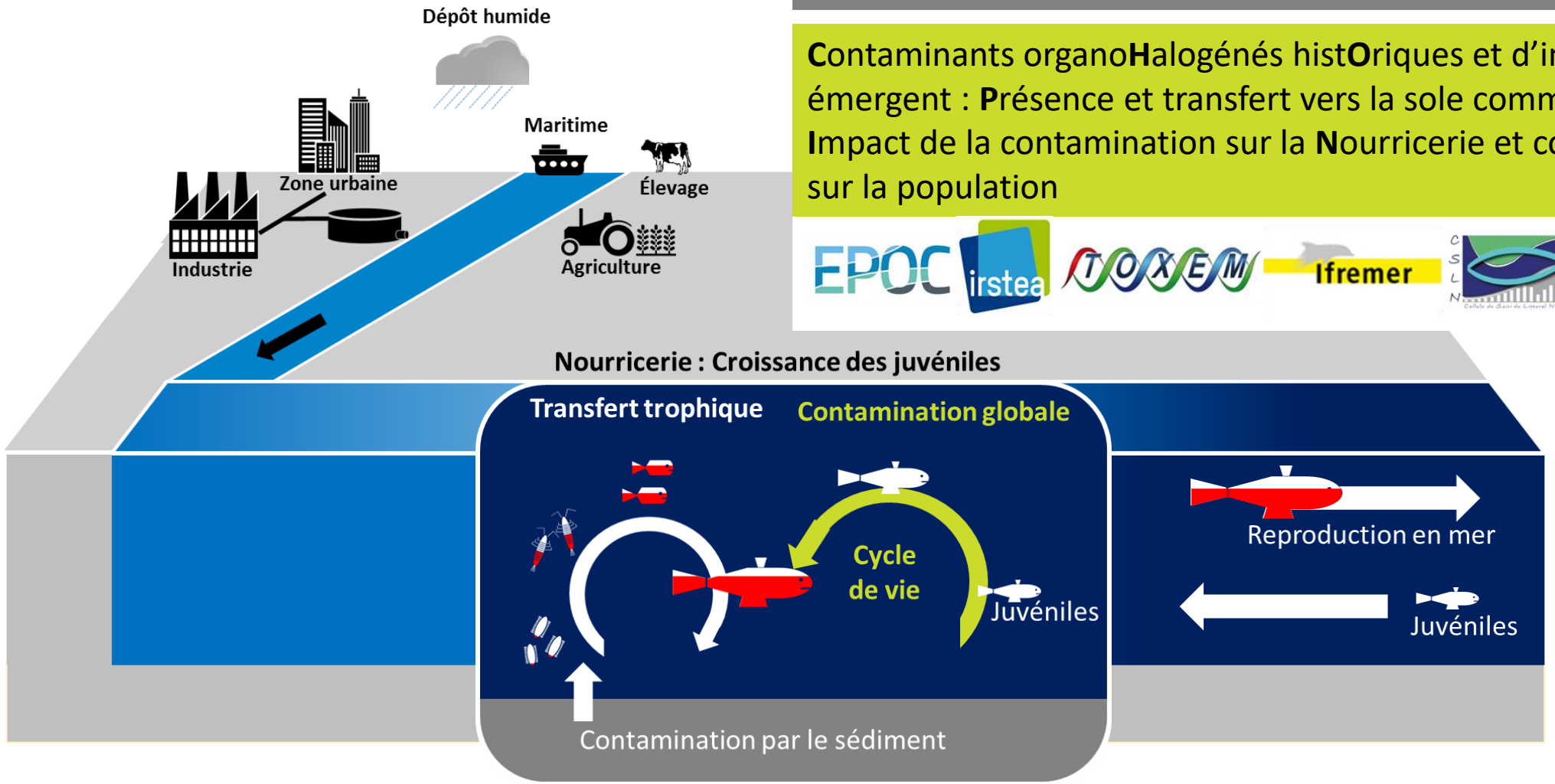


CRAPPSE (SA5) : Pharmaceutiques et Pesticides
MOSAIC (SA5) : HAP et pharmaceutiques
CHOPIN (SA6) : Contaminants historiques et émergents



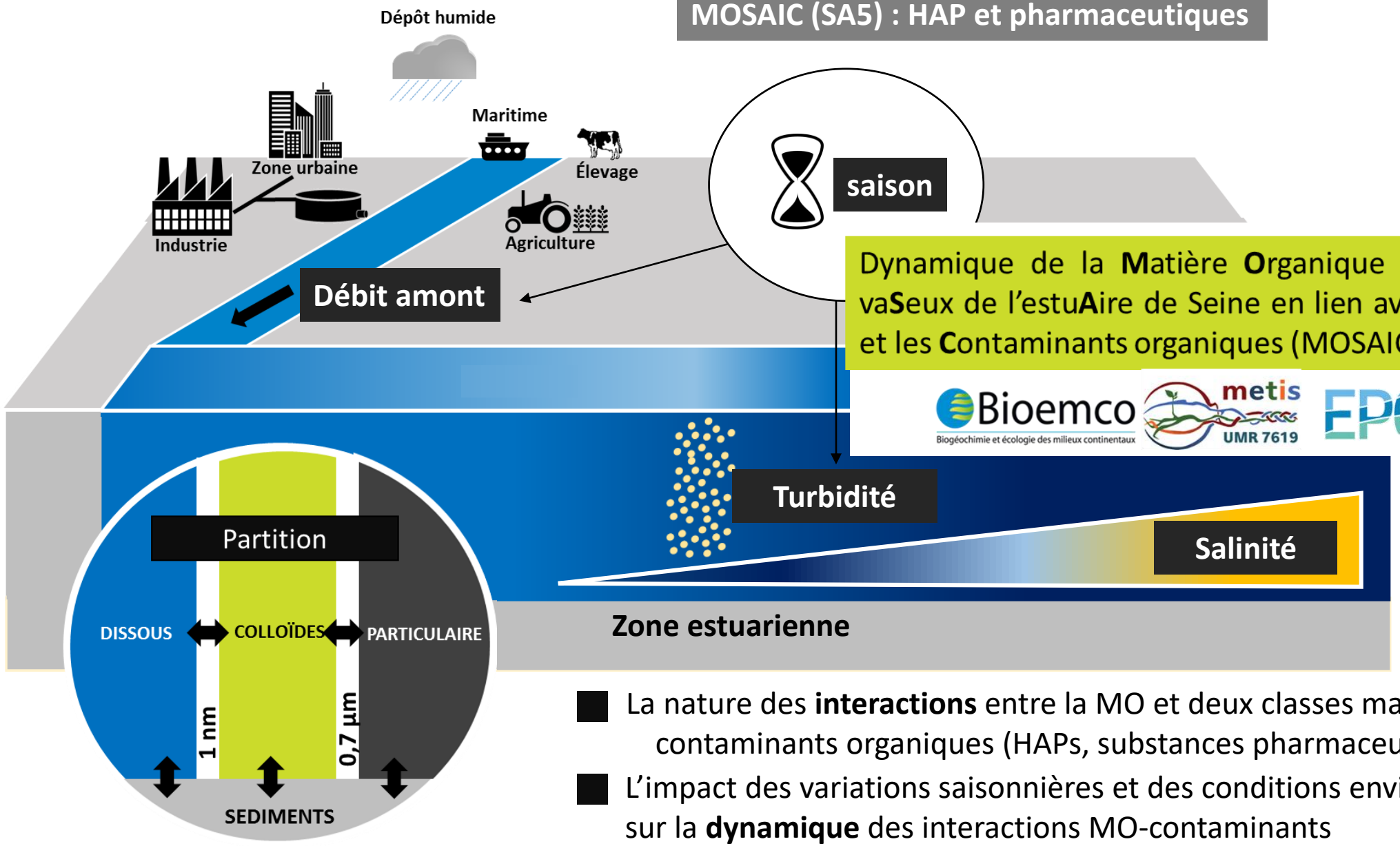
CHOPIN (SA6) : Contaminants historiques et émergents

Contaminants organo**H**alogénés hist**O**riques et d'intérêt émergent : **P**résence et transfert vers la sole commune – **I**mpact de la contamination sur la **N**ourricerie et conséquences sur la population



- Quantifier et modéliser l'accumulation et le **transfert trophique** de micropolluants au cours du **cycle de vie estuarien** des juvéniles de sole commune
- Estimer l'impact de la **contamination globale** de la nourricerie de l'estuaire de Seine sur la capacité de renouvellement du stock de sole de Manche Est

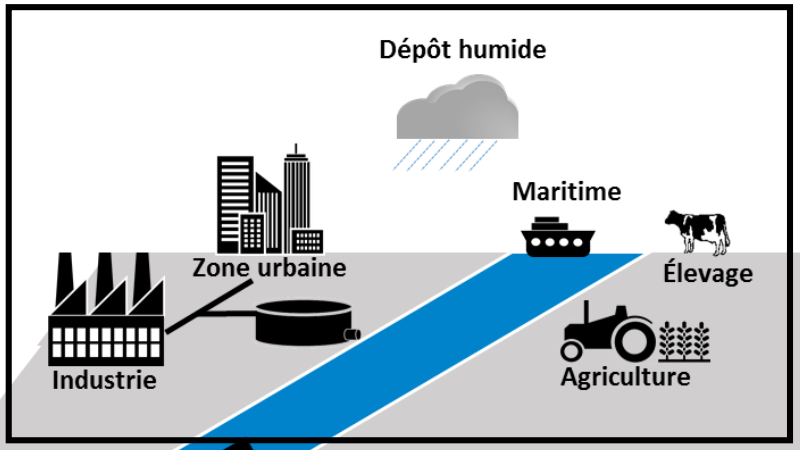
MOSAIC (SA5) : HAP et pharmaceutiques



Dynamique de la **M**atière **O**rganique dans le bouchon va**S**eux de l'estu**A**ire de Seine en lien avec les nutr**I**ments et les **C**ontaminants organiques (MOSAIC)

- La nature des **interactions** entre la MO et deux classes majeures de contaminants organiques (HAPs, substances pharmaceutiques)
- L'impact des variations saisonnières et des conditions environnementales sur la **dynamique** des interactions MO-contaminants

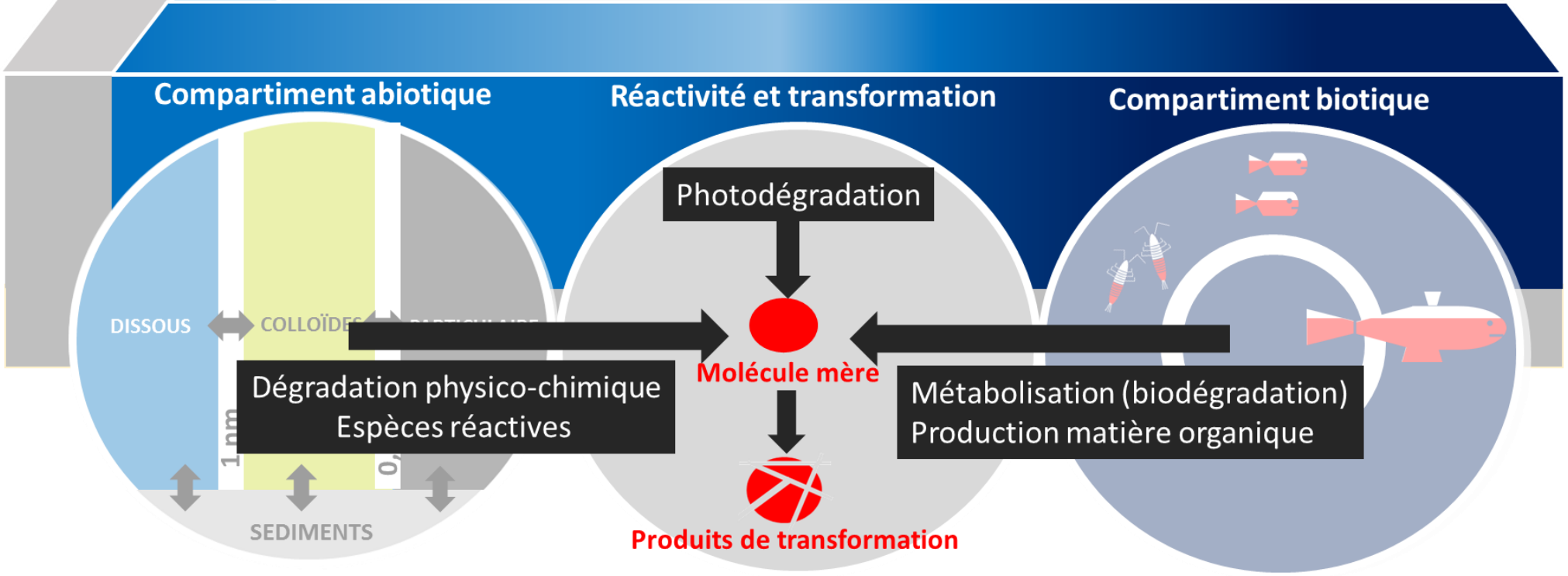
Quels contaminants sont apportés en Seine ?

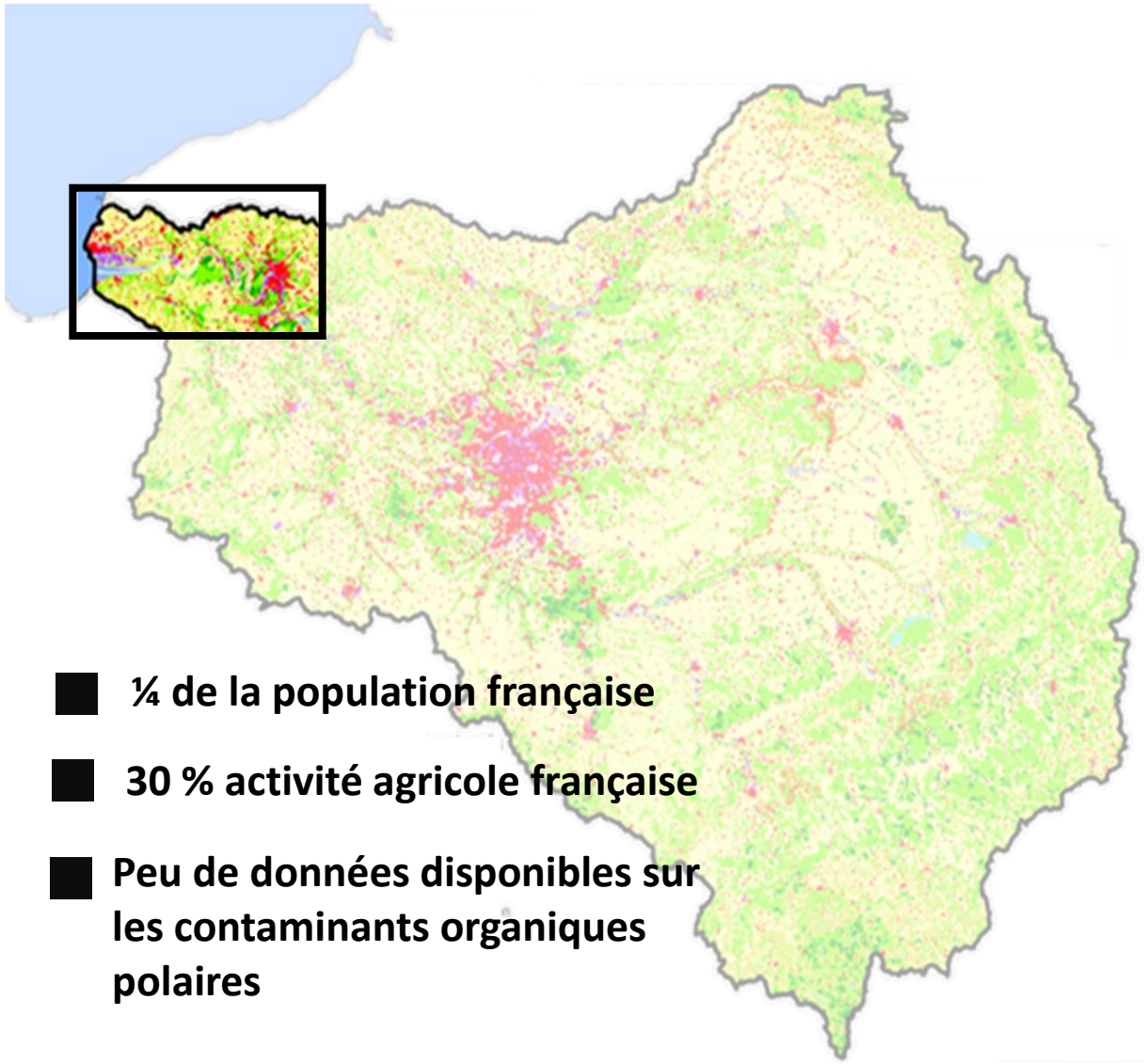


CRAPPSE (SA5) : Pharmaceutiques et Pesticides

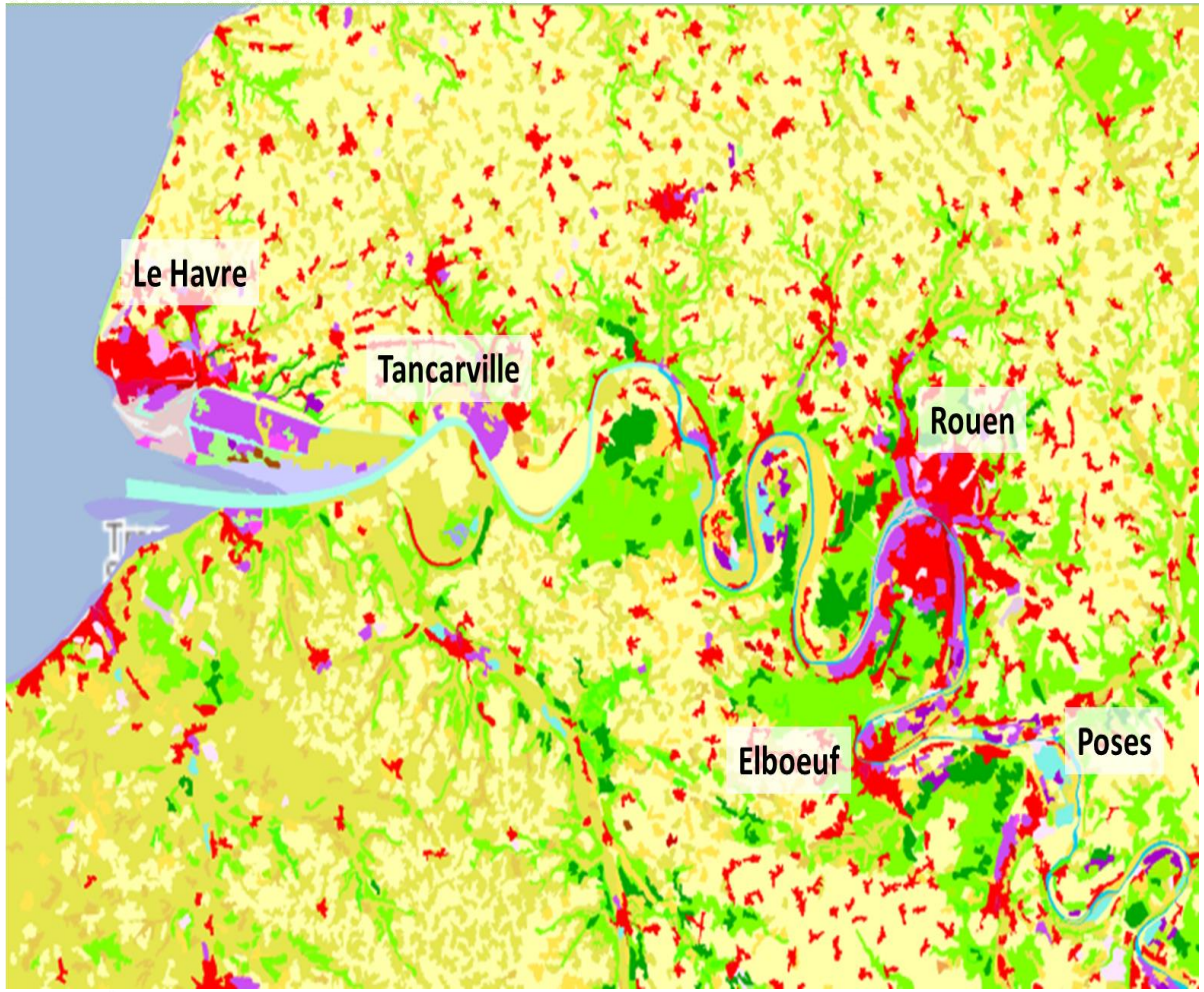
Contamination et **RéA**ctivité de **P**esticides et de **P**harmaceutiques dans l'estuaire de **SE**ine (CRAPPSE)

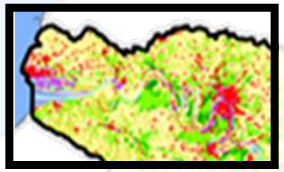
■ **Quels sont les apports en contaminants polaires ?**





- ¼ de la population française
- 30 % activité agricole française
- Peu de données disponibles sur les contaminants organiques polaires





202 molécules recherchées

12 protocoles analytiques ultra-traces

Analyses chimiques ciblées

- ¼ de la population française
- 30 % activité agricole française
- Peu de données disponibles sur les contaminants organiques polaires

Pesticides / Biocides

- Herbicides, fongicides, insecticides + métabolites
- Différents usages :

Pesticides autorisés: Usage agricole actuel(S-métolachore, imidaclopride)
Directive Biocide /Interdits pour usage agricole (fipronil, diuron)
Pesticides autorisés / Usage urbain (glyphosate, imidaclopride)
Pesticides interdits/ Usage agricole ancien (atrazine)

Pharmaceutiques

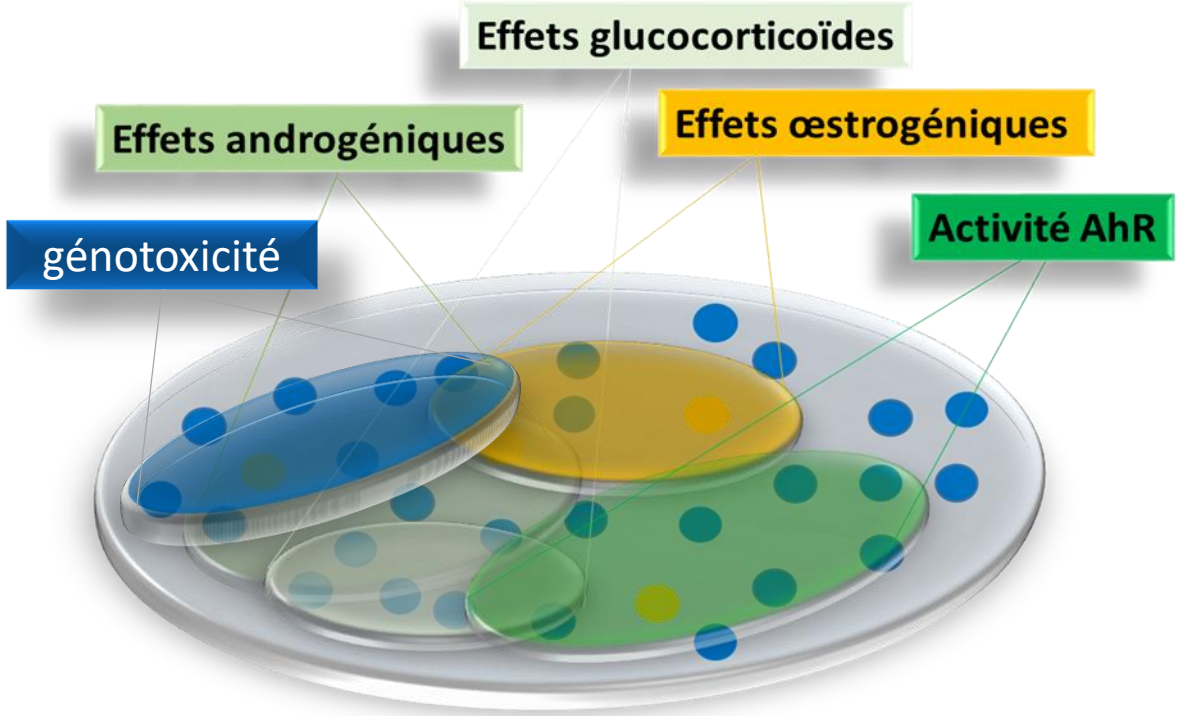
- 15 classes thérapeutiques
- Certains produits de transformation
- Usages médicaux et/ou vétérinaires
- Des molécules sans aucune données en Seine (nouveaux anticoagulants, Gabapentine)

202 molécules recherchées

12 protocoles analytiques ultra-traces

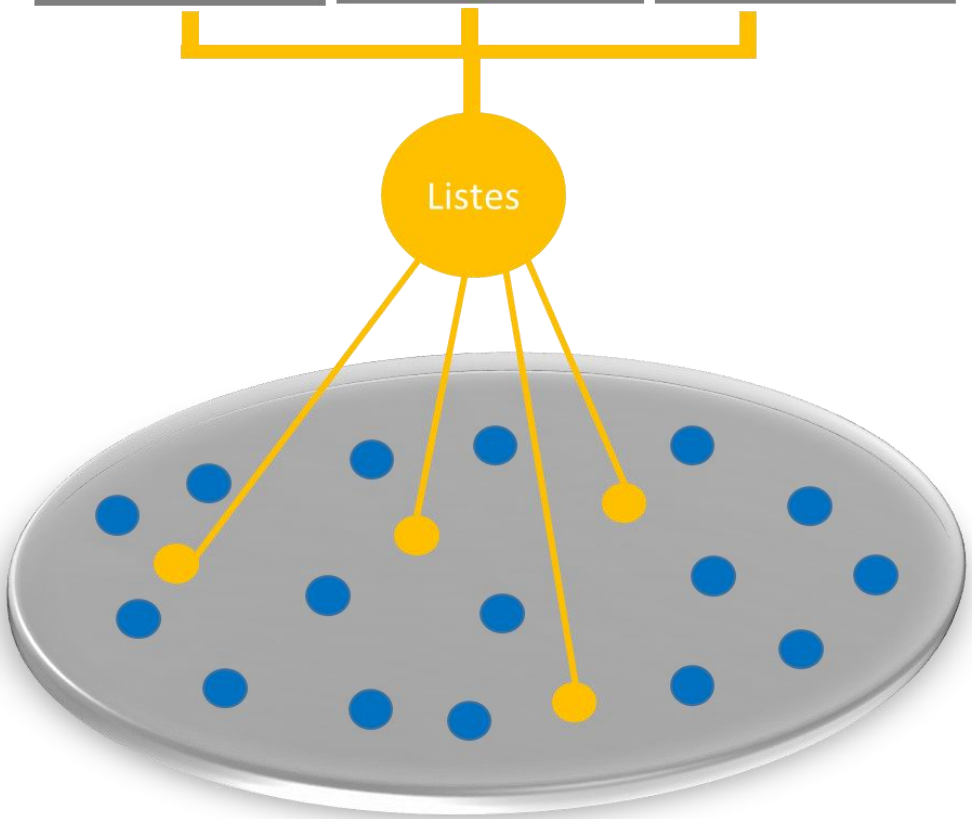
Bioessais *in vitro*

Screening par mécanisme d'action



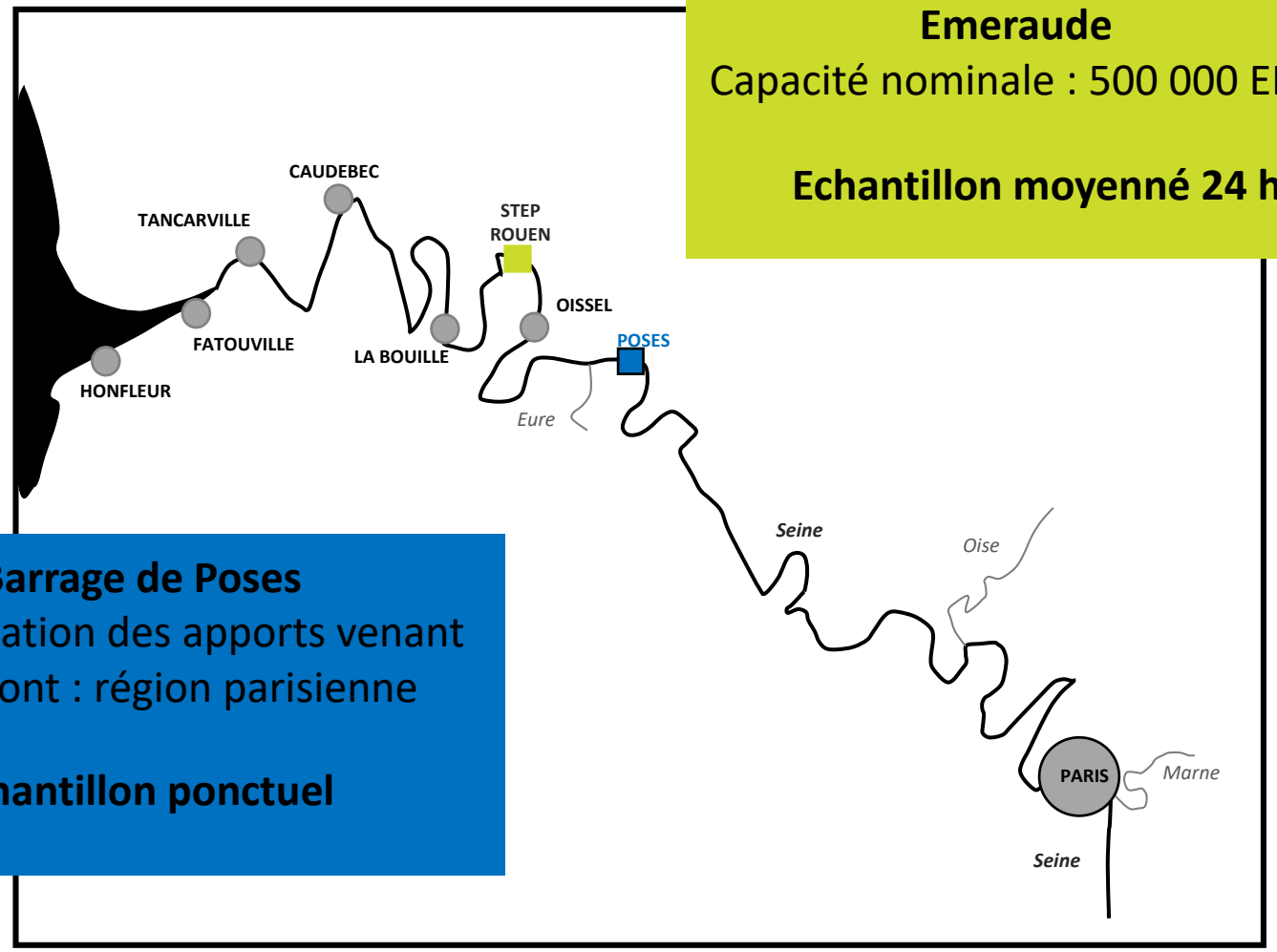
Analyses chimiques ciblées

Consommation Usage | Efficacité de traitement | Toxicité



Station d'épuration Emeraude
Capacité nominale : 500 000 EH

Echantillon moyenné 24 h

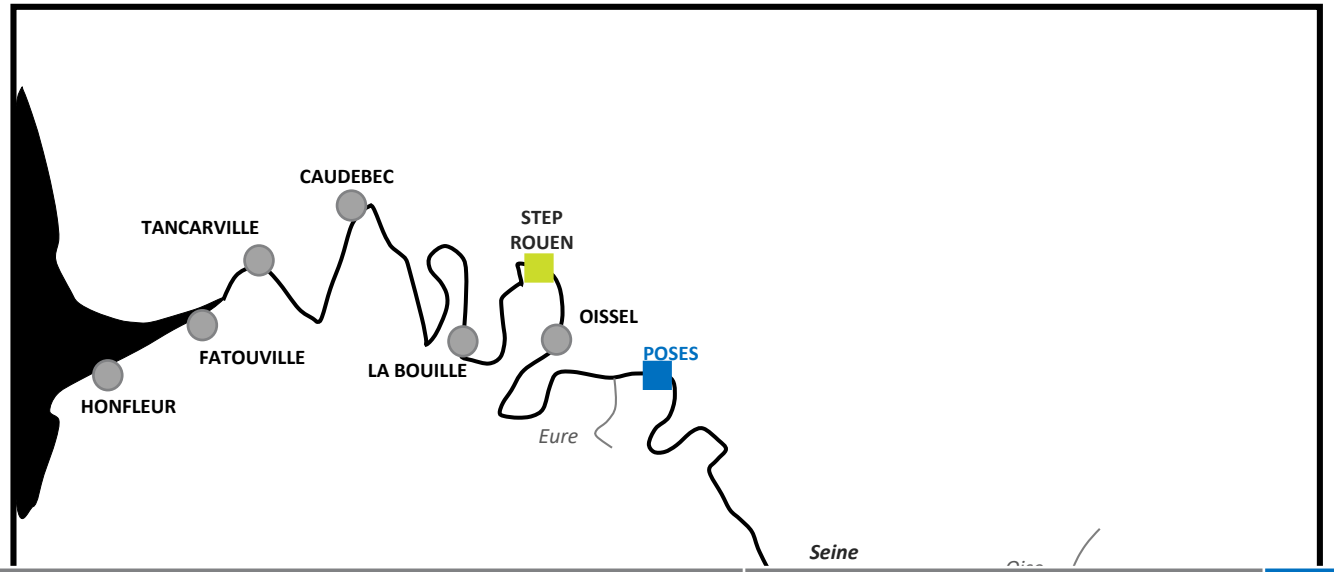


Barrage de Poses
Caractérisation des apports venant de l'amont : région parisienne

Echantillon ponctuel

Suivi pendant 1 an tous les 2 mois (mai 2014 à mars 2015)

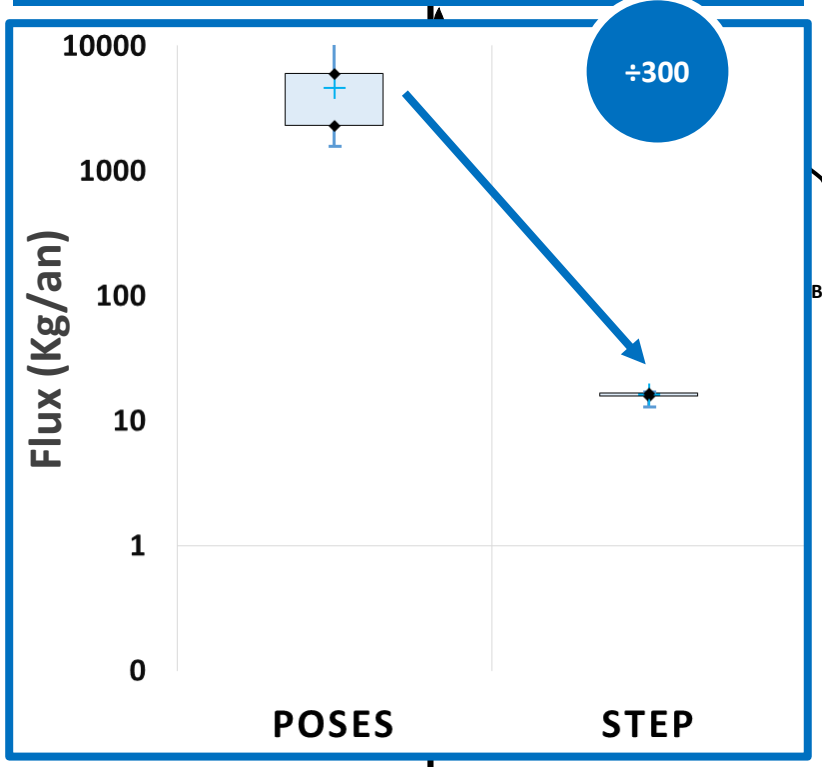
Apports en molécules biologiquement actives

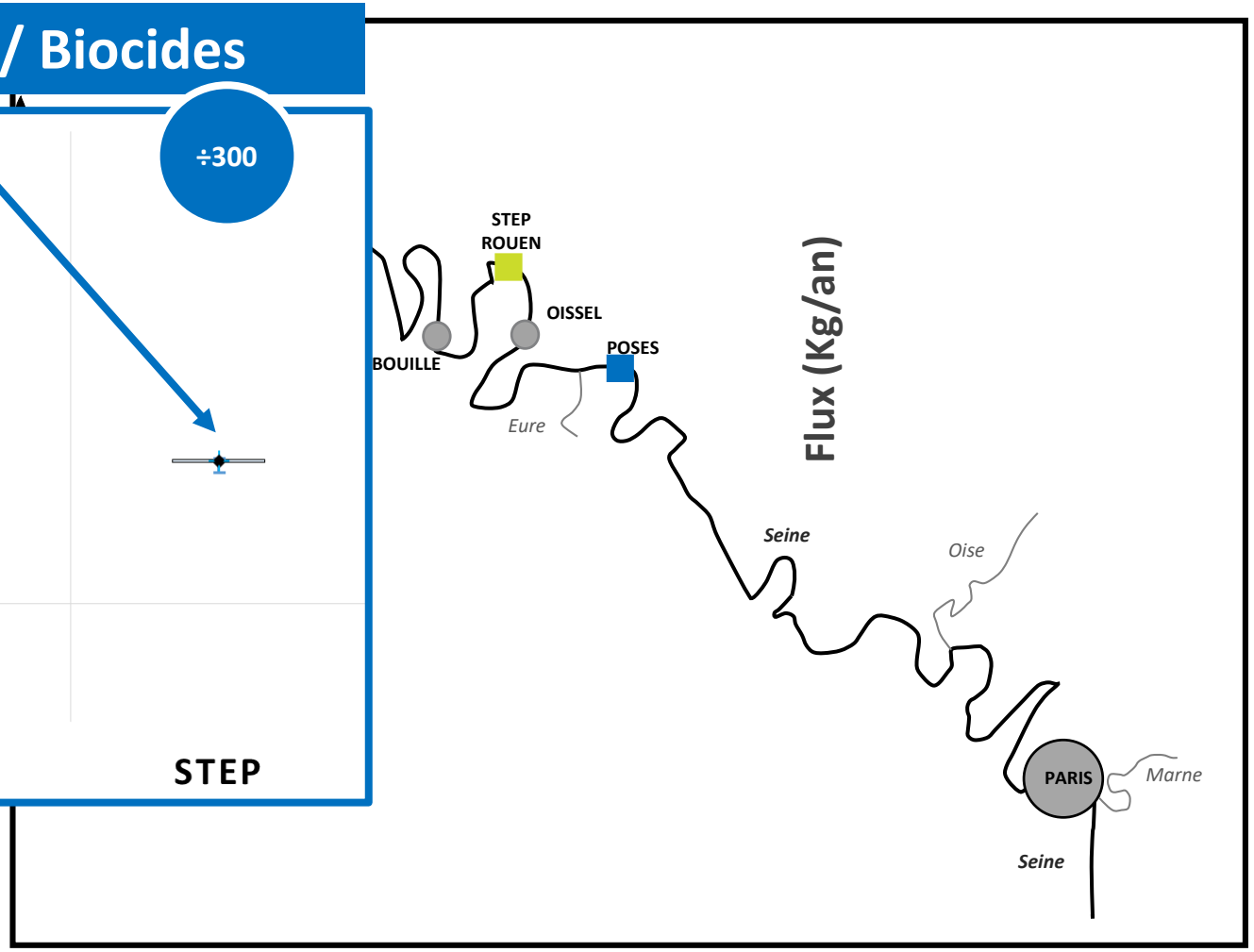


	Mécanisme ciblée	Matériel biologique	POSES	Rouen
Tests *in vitro* (détection par mécanismes d'action)	*Récepteur à la dioxine (AhR)*	*Lignée cellulaire PLHC-1*	+	+
	Récepteur aux œstrogènes (ER)	*Lignée cellulaire MELN*	+	+
	Récepteur aux androgènes (AR)	*Lignée cellulaire MDA-Kb2*	-	-
	Récepteur aux glucocorticoïdes (GR)	*Lignée cellulaire MDA-Kb2*	+	+
	Génotoxicité	*E. Coli PQ37*	+	+

Flux extrapolés annuels (kg/an)

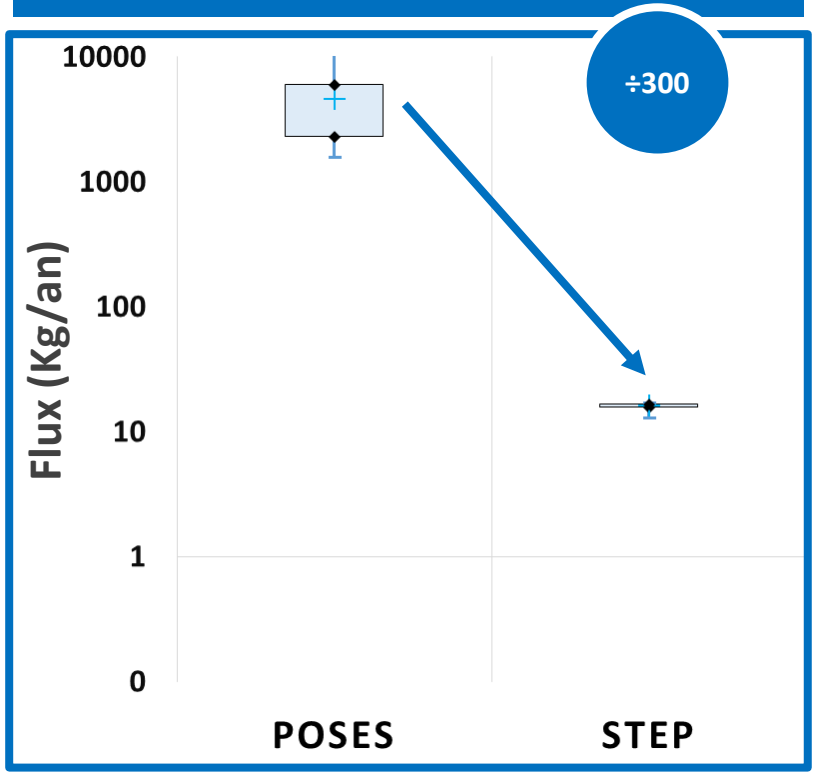
Pesticides / Biocides

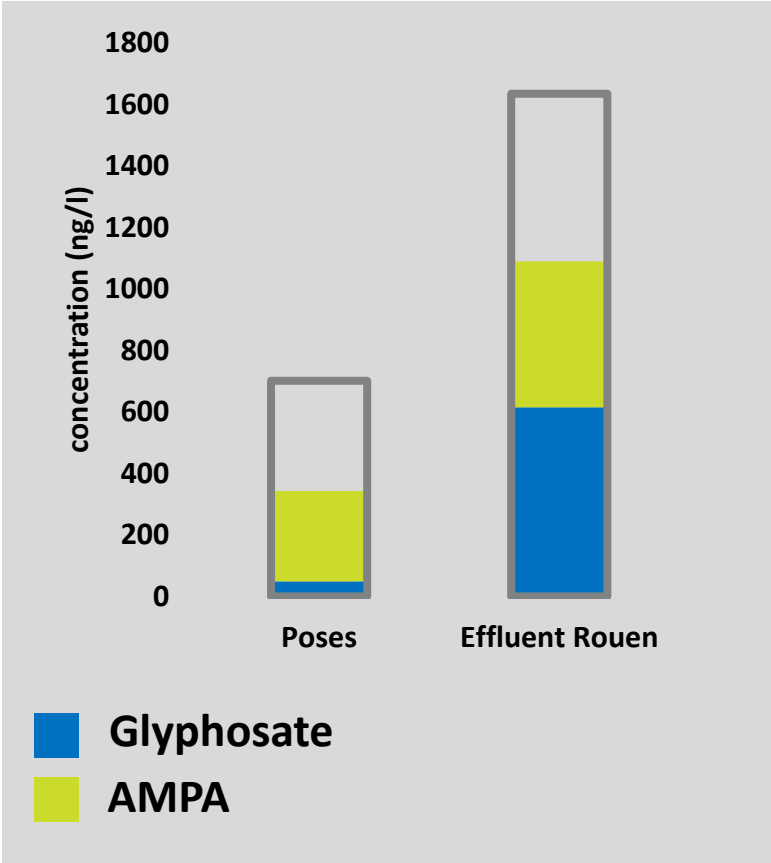




■ Apports majoritaires provenant de l'amont de l'estuaire

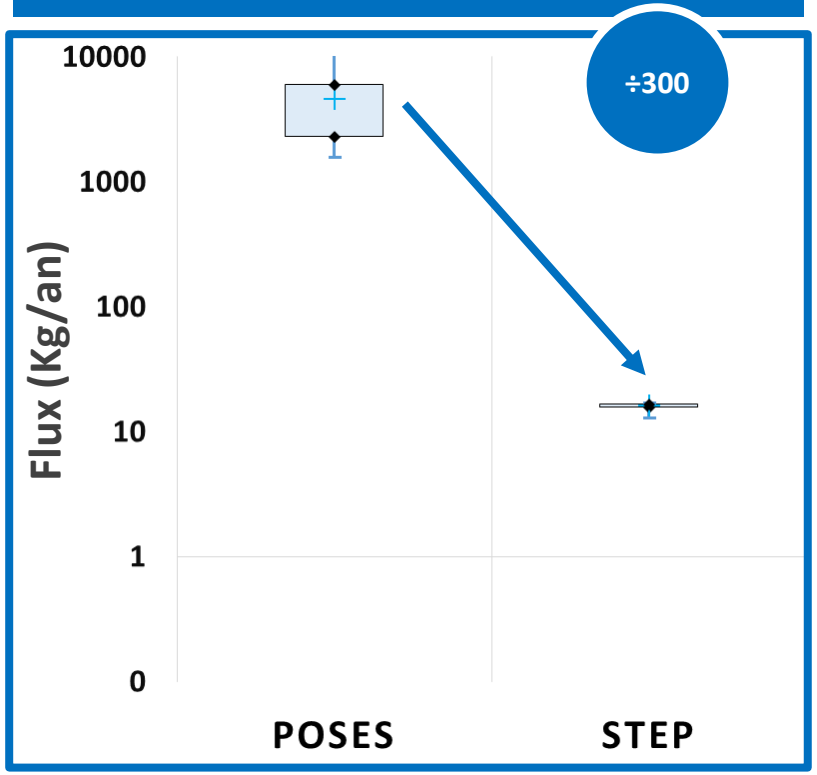
Pesticides / Biocides



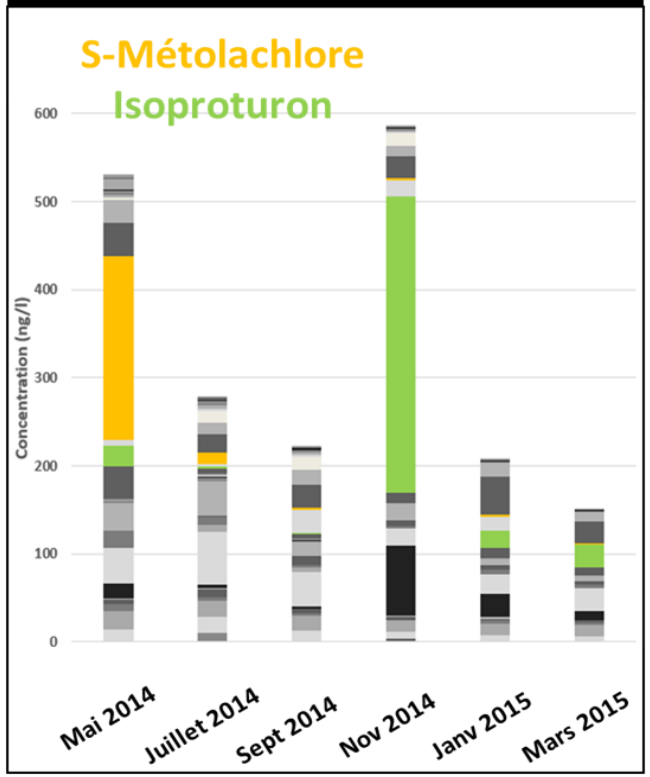


- Glyphosate et AMPA : Majoritaires
- Apports majoritaires provenant de l'amont de l'estuaire

Pesticides / Biocides

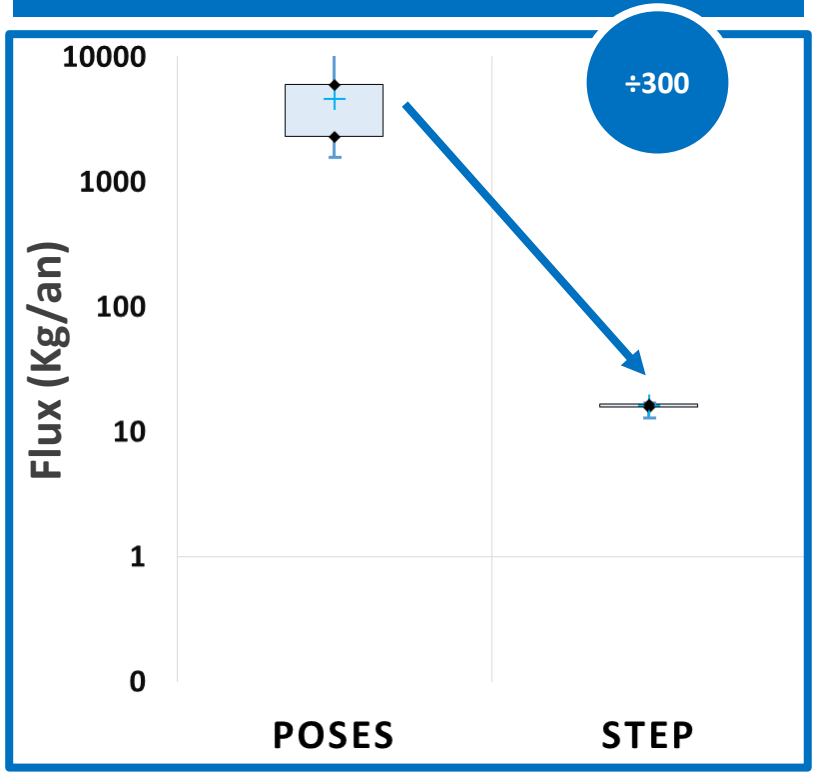


Poses

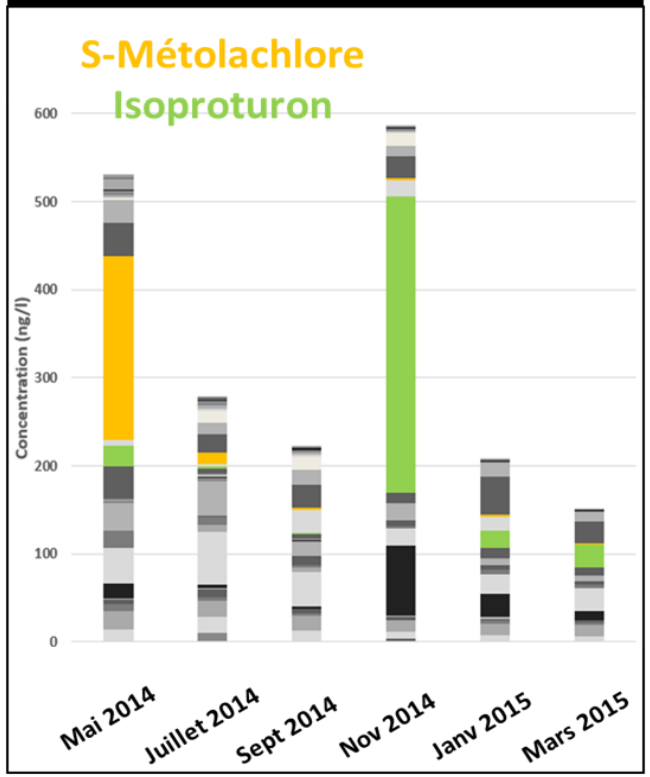


- Apports majoritaires provenant de l'amont de l'estuaire
- Poses : concentrations variables reflets des usages agricoles

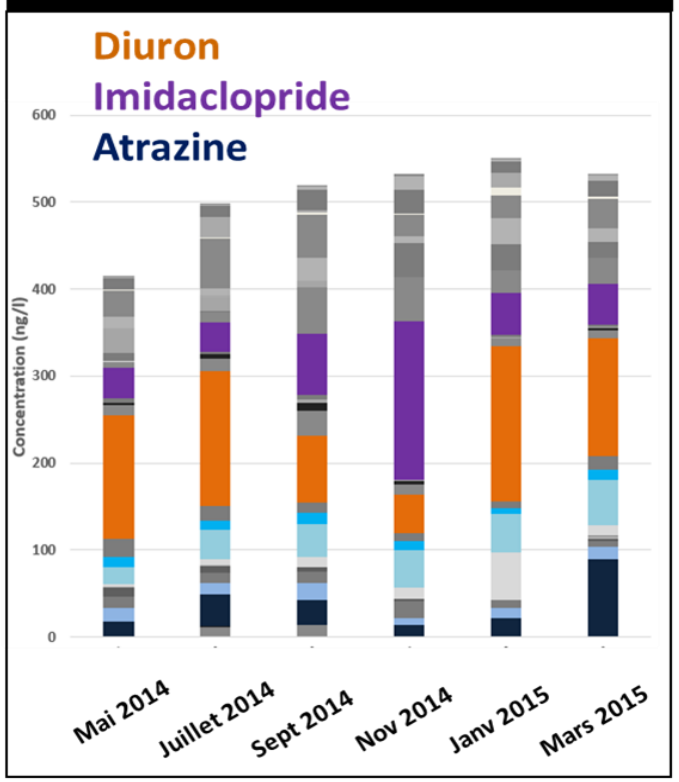
Pesticides / Biocides



Poses



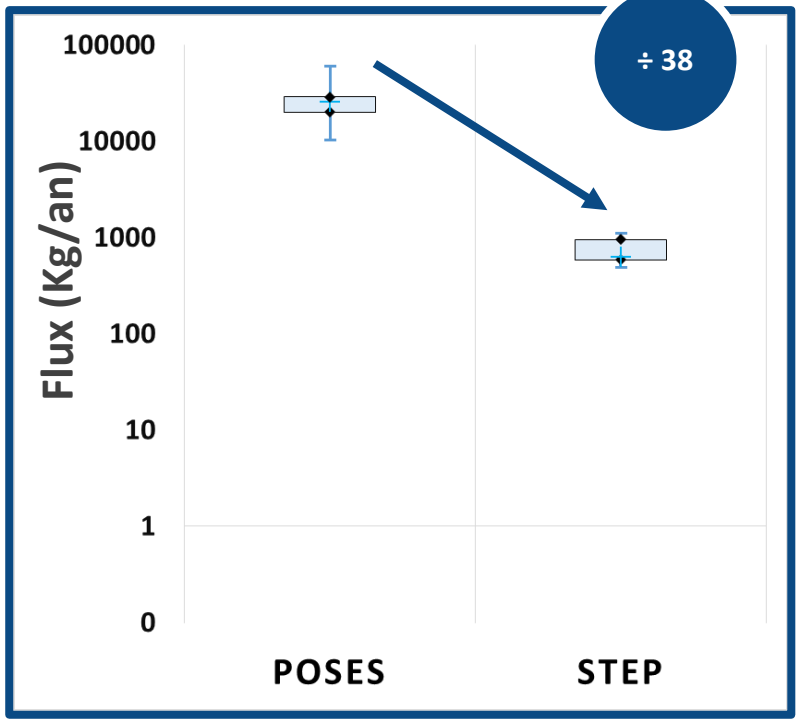
Effluent



- Apports majoritaires provenant de l'amont de l'estuaire
- Poses : concentrations variables reflets des usages agricoles
- Effluent : concentrations constantes plutôt usages urbains et interdits

Flux extrapolés annuels (kg/an)

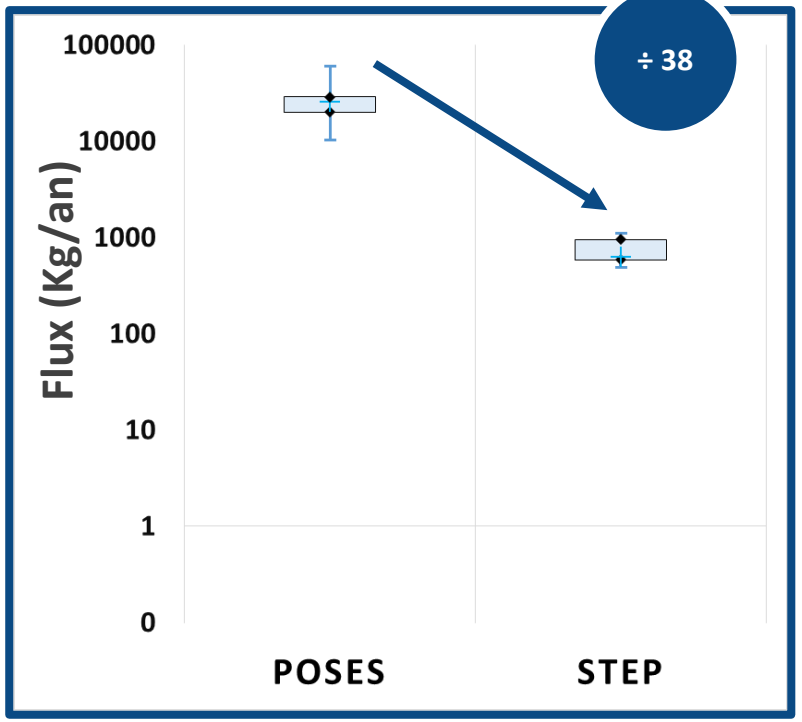
Pharmaceutiques



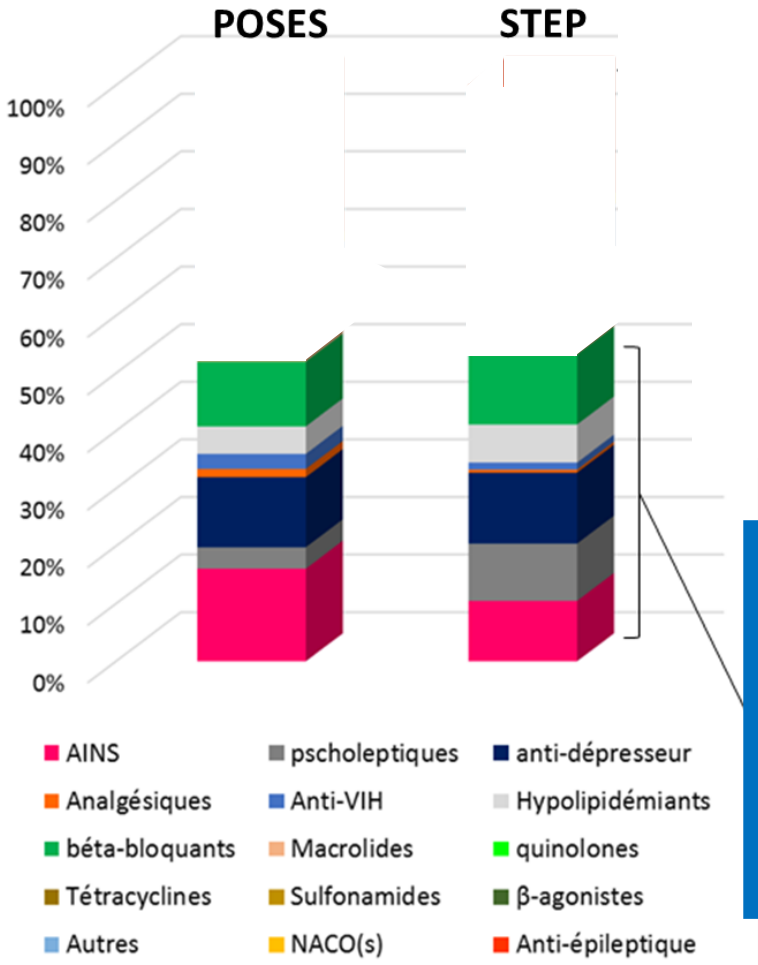
■ **Apports majoritaires provenant de l'amont de l'estuaire**

Flux extrapolés annuels (kg/an)

Pharmaceutiques



Empreinte contamination similaire (%)

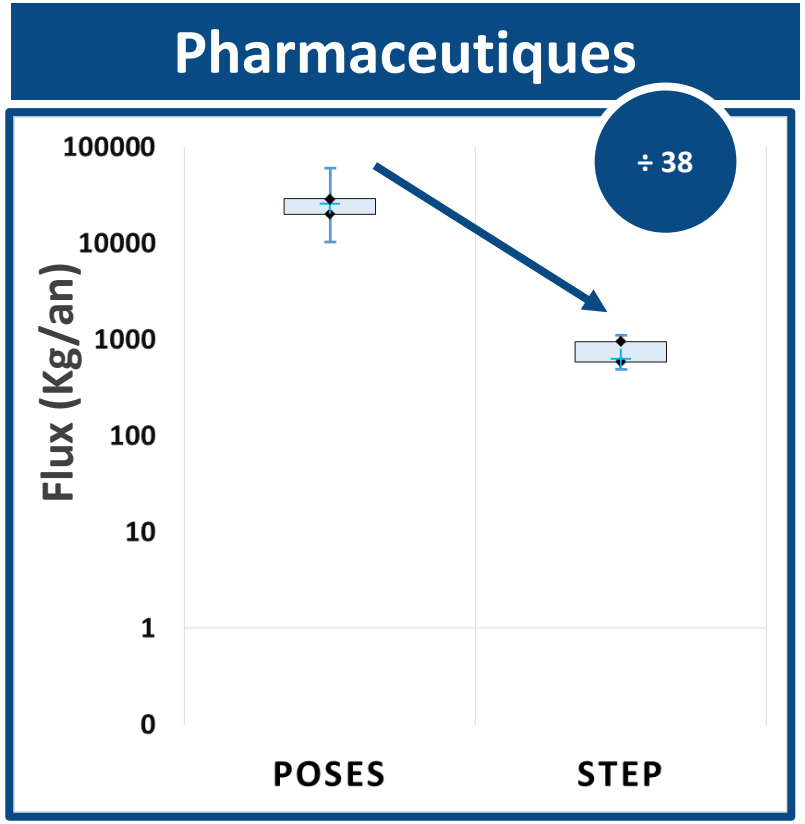


AINS
(diclofénac, kétoprofène,)
β-bloquants
(Sotalol, aténolol)
Psycholeptiques
(oxazépam)
Antidépresseurs
(carbamazépine)

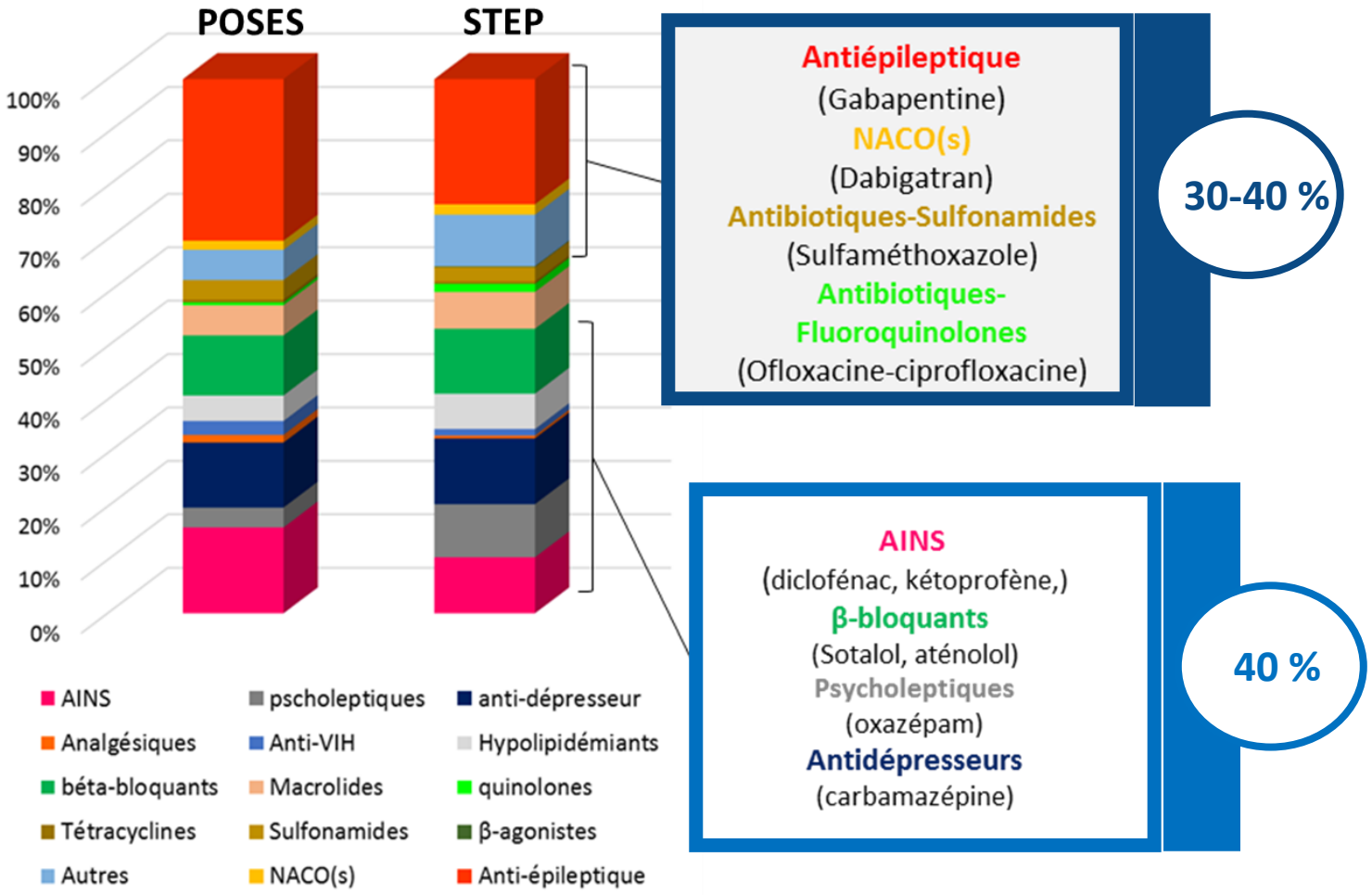
40 %

- **Apports majoritaires provenant de l'amont de l'estuaire**
- **Des molécules déjà bien suivies lors des projets antérieurs (MEDSEINE SA4)**

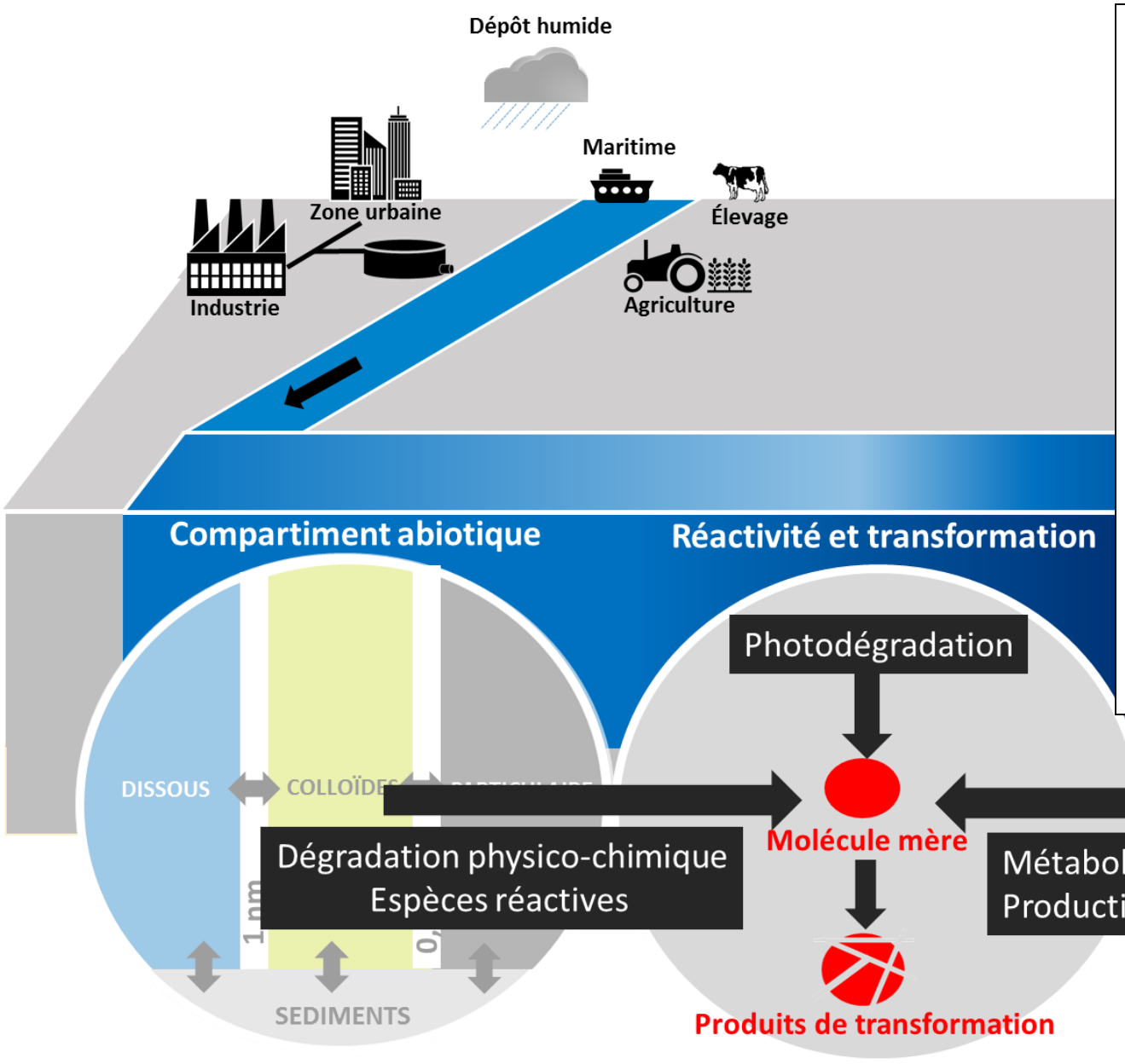
Flux extrapolés annuels (kg/an)



Empreinte contamination similaire (%)



- **Apports majoritaires provenant de l'amont de l'estuaire**
- **Des molécules déjà bien suivies lors des projets antérieurs (MEDSEINE SA4)**
- **Des molécules peu ou pas encore étudiées (Gabapentine, NACOs)**



Concentration et paramètres intrinsèques

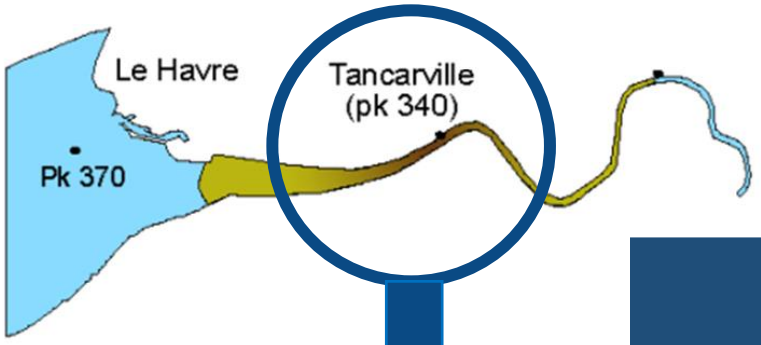
- Log KOW
- Solubilité
- pKa
- Constante de Henri
- Photosensibilité …

Paramètres Abiotiques

- pH
- Température
- Oxygénation
- Salinité
- Matière en suspension
- Matière organique
- Rayonnement solaire

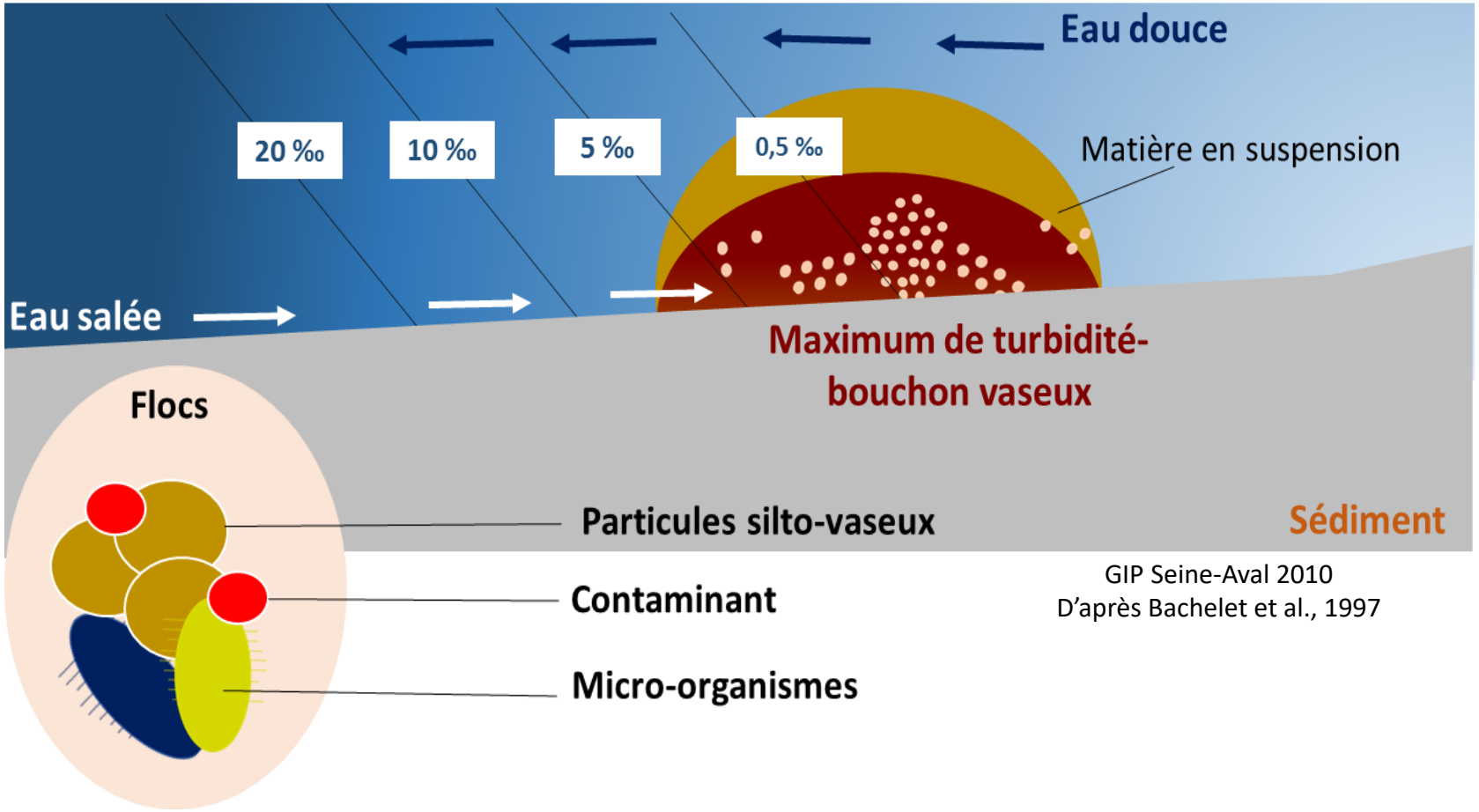
Paramètres biotiques

- Présence et type microorganismes
- Présence macroorganismes

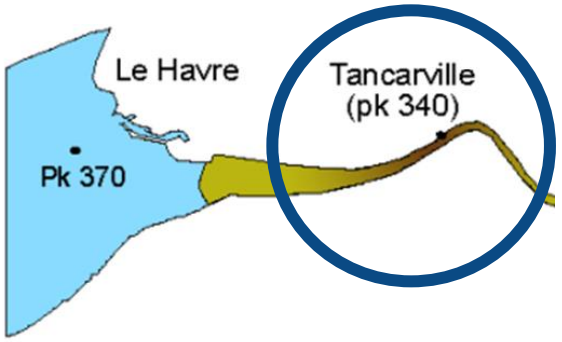


GIP Seine-Aval 2008
D'après Dupont et al., 2001

Quel est le comportement des molécules cibles dans ce milieu complexe ?
Le bouchon vaseux a-t-il un rôle épurateur ?

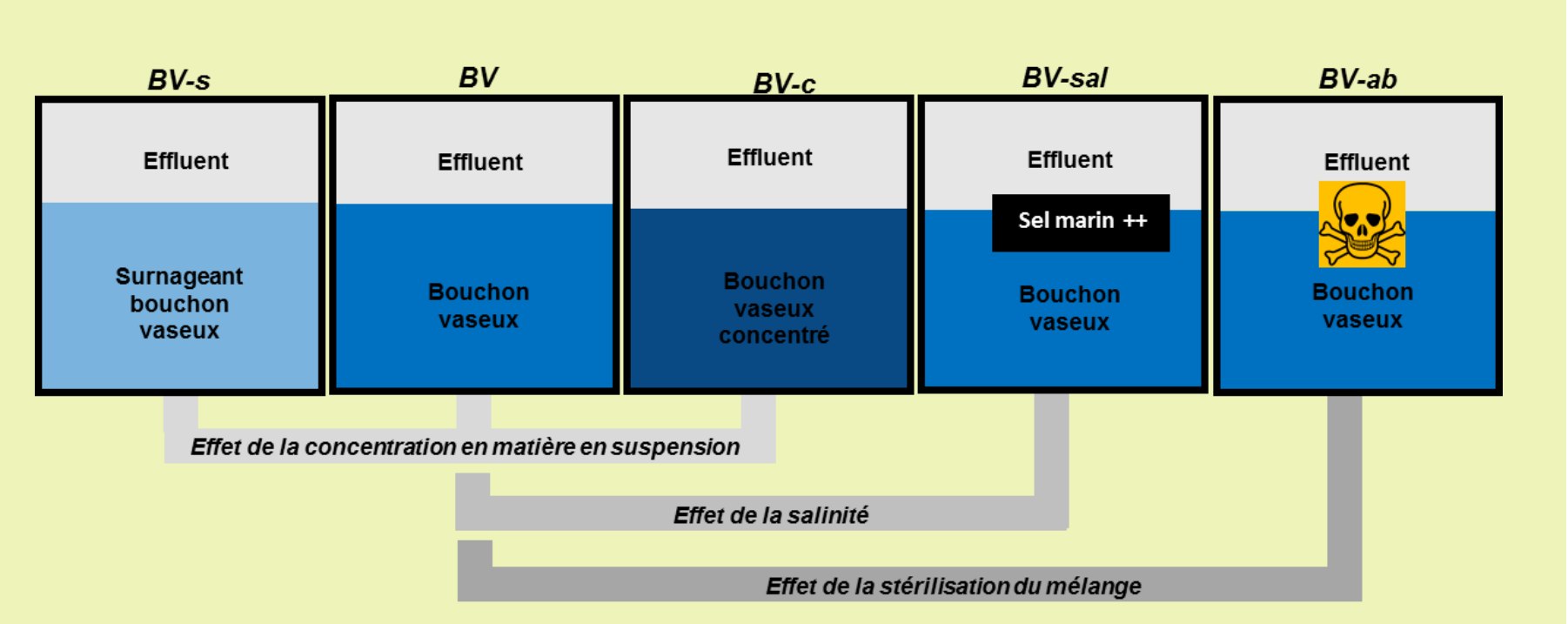


GIP Seine-Aval 2010
D'après Bachelet et al., 1997



GIP Seine-Aval 2008
D'après Dupont et al., 2001

Simulation de la dégradation en microcosme (conditions contrôlées)



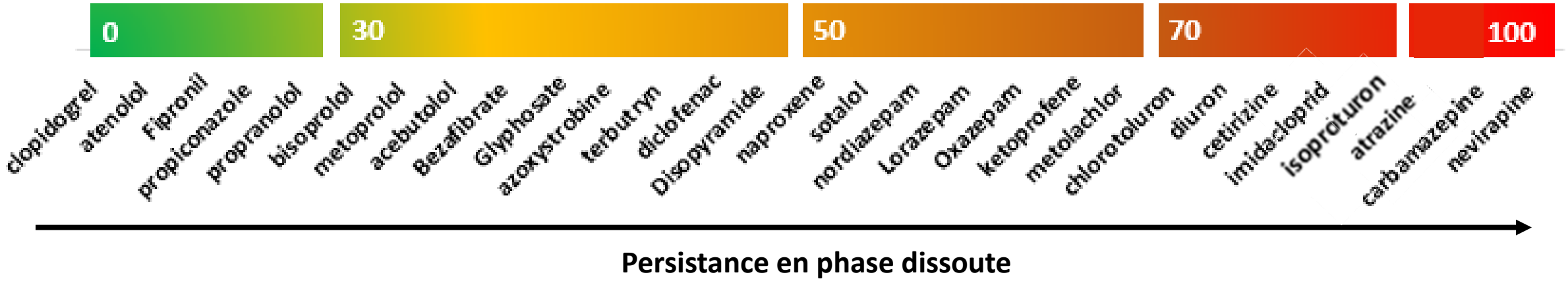
- Conditions contrôlées (obscurité, 20°C)
- 21 jours d'incubation
- 5 temps de prélèvement

Recherche la présence des contaminants polaires

Pour chaque aquarium :

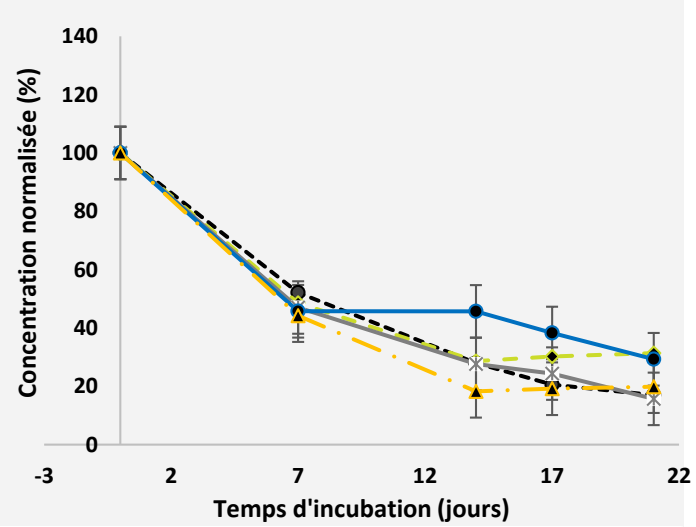
Calcul temps de demi-vie (jours) :	Attribution d'une note selon ce barème :
• pour chaque molécule • pour chaque condition	• <7j : 0 • 7 – 14 j : 20 • 14-21 j : 40 • 21-28 j : 60 • >28 j : 80 • Stable : 100

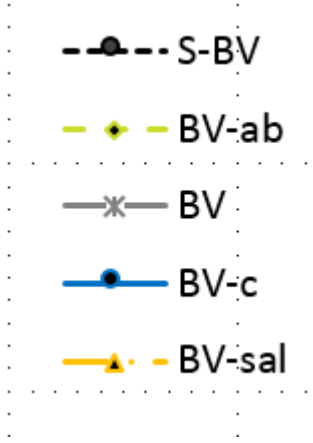
Moyenne de tous les aquariums
Echelle relative de stabilité en Seine



Quel est le comportement des molécules cibles dans le bouchon vaseux ?

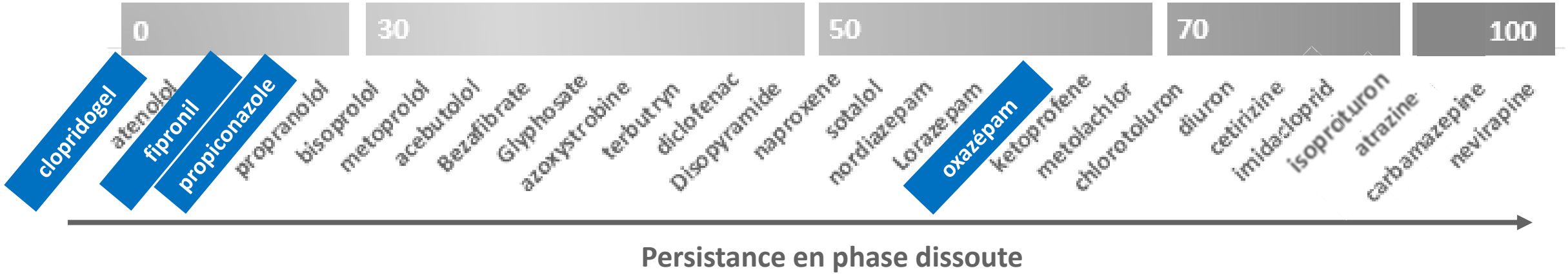
CRAPPSE





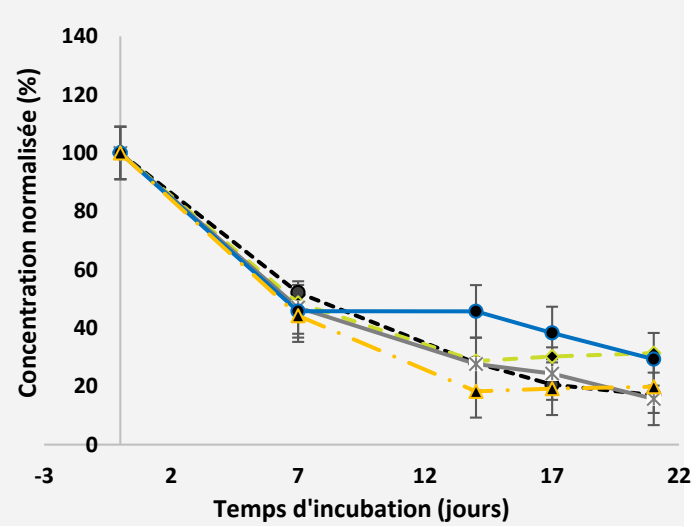
Type « Propiconazole »

Décroissance équivalente dans toutes les conditions



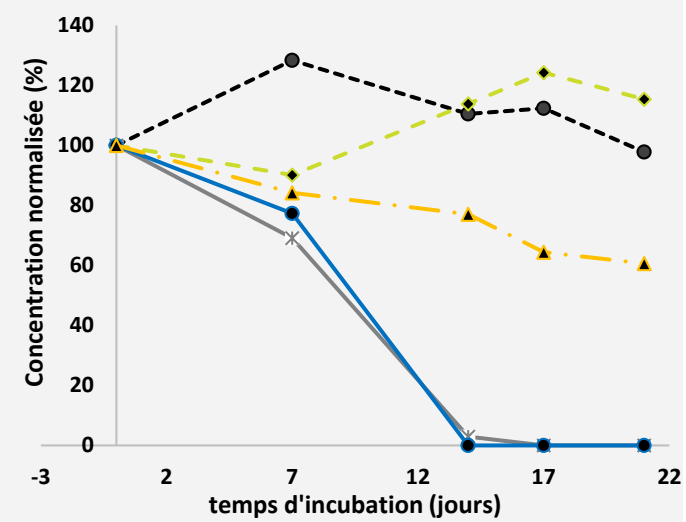
Quel est le comportement des molécules cibles dans le bouchon vaseux ?

CRAPPSE



Type « Propiconazole »

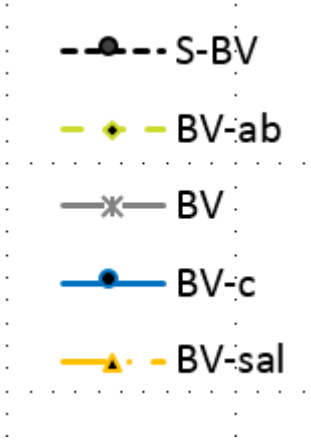
Décroissance équivalente dans toutes les conditions



Type « diuron »

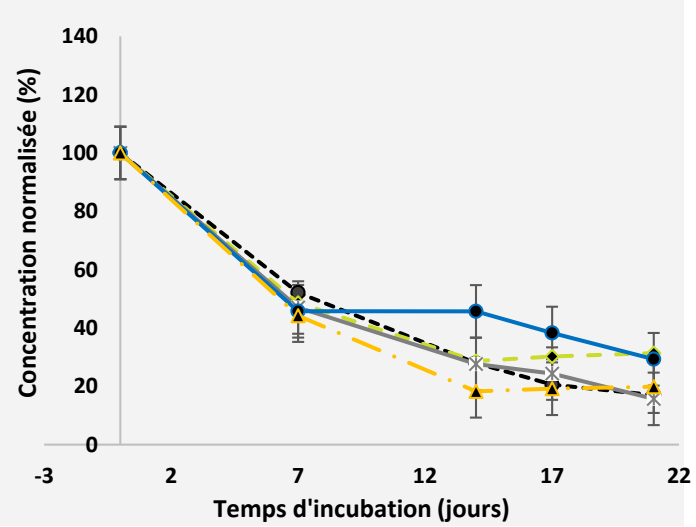
Décroissance dépendante : des conditions étudiées

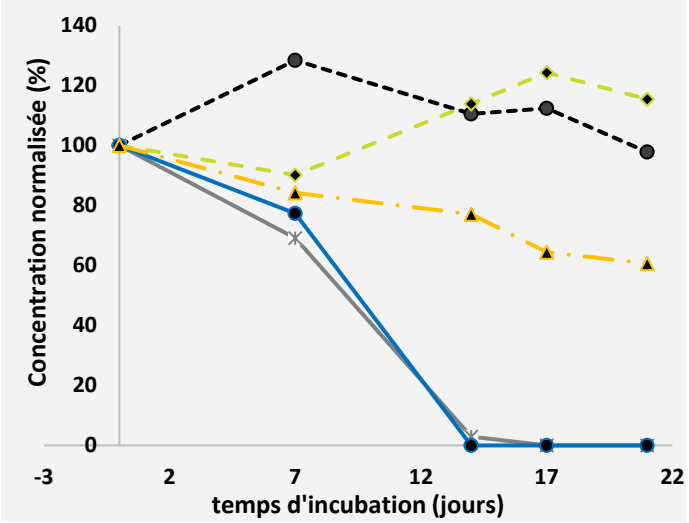
Présence de particules
Stérilisation
Salinité

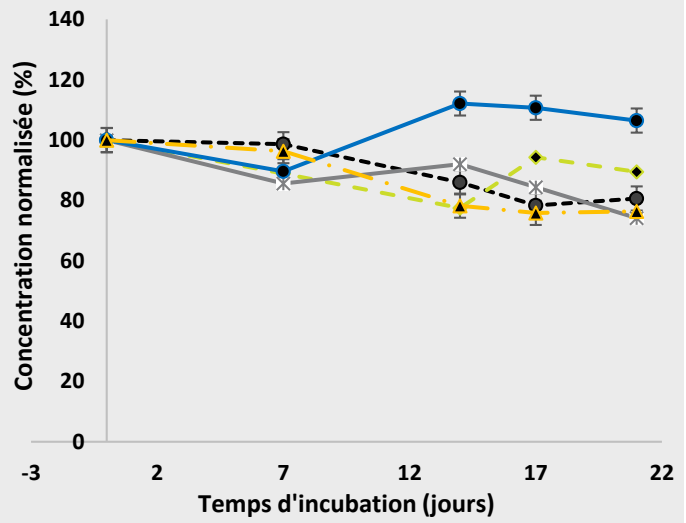


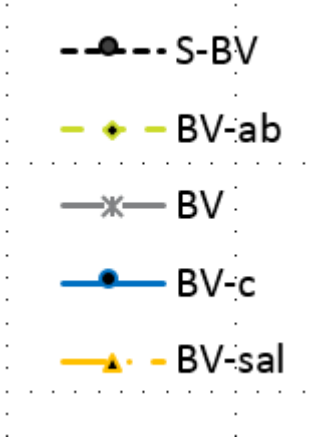
Quel est le comportement des molécules cibles dans le bouchon vaseux ?

CRAPPSE









Type « Propiconazole »

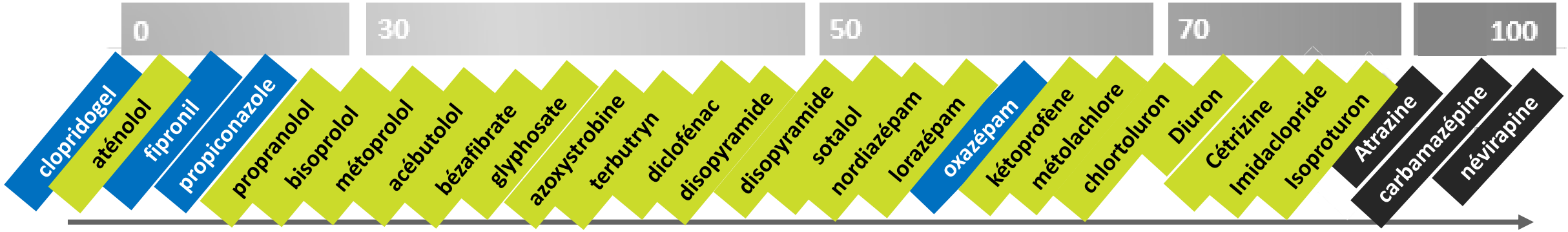
Décroissance équivalente dans toutes les conditions

Type « diuron »

Décroissance dépendante : des conditions étudiées

Type « atrazine »

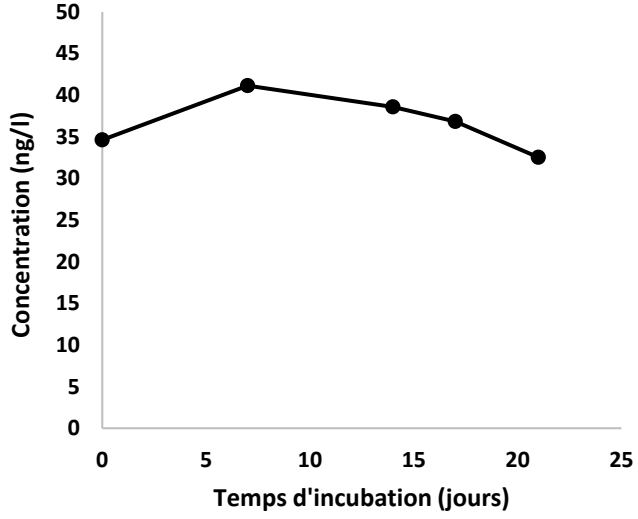
Stable (>80 % du T0) dans les conditions

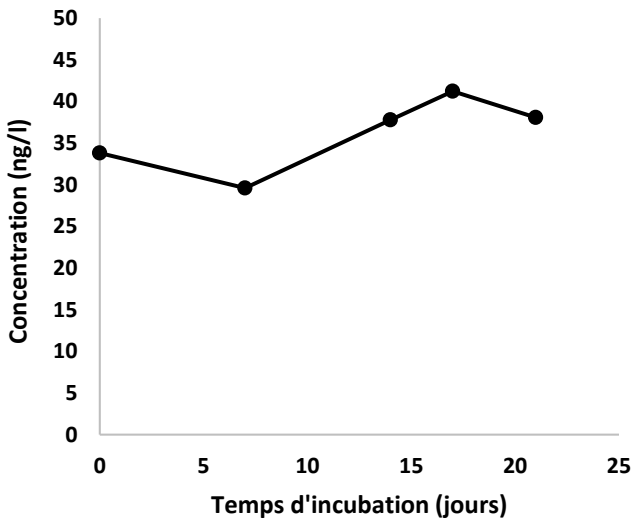


Persistance en phase dissoute

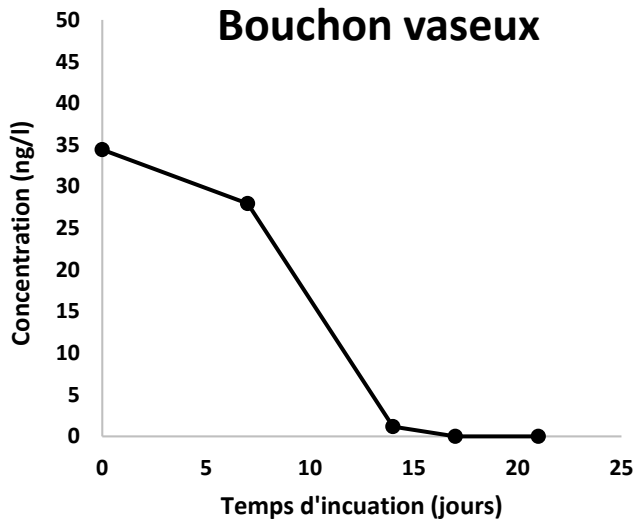
Quel est le comportement des molécules cibles dans le bouchon vaseux ?

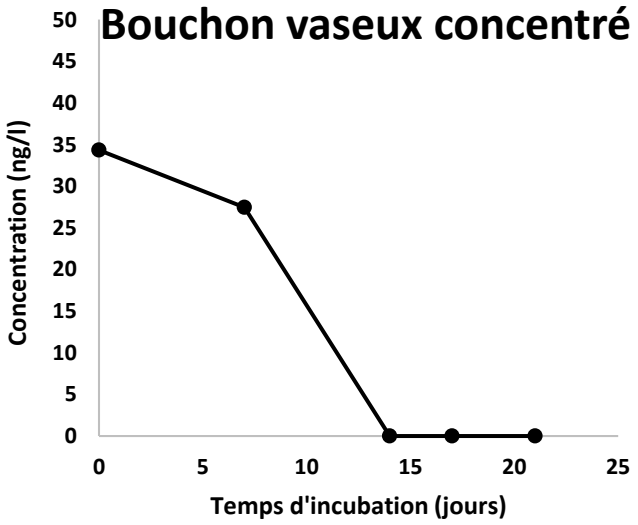
CRAPPSE

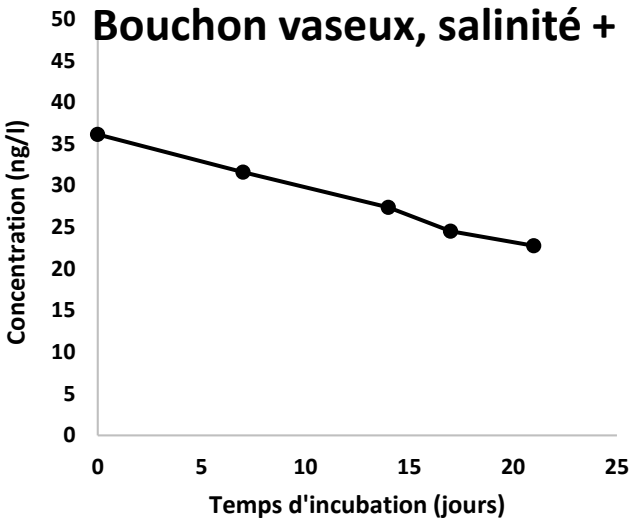




- Stable dans contrôle sans particules
- Stable dans contrôle stérile



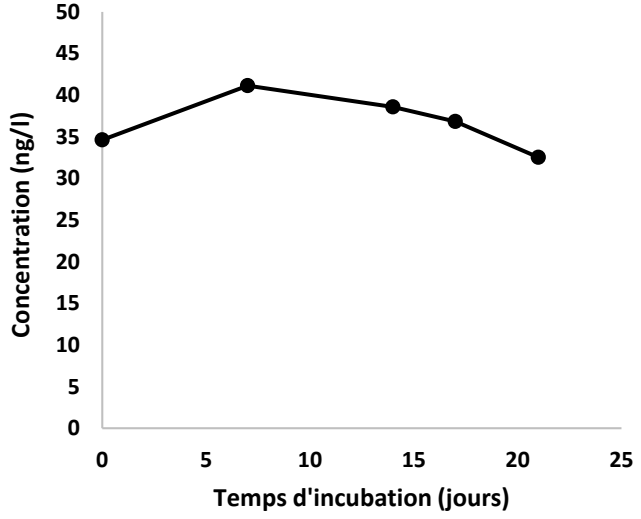




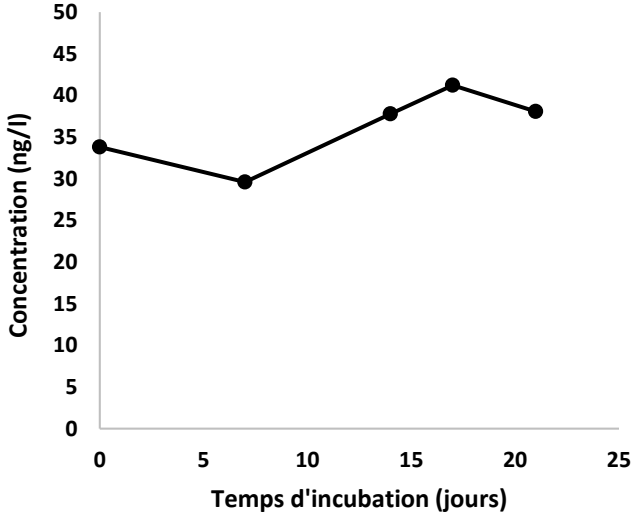
Quel est le comportement des molécules cibles dans le bouchon vaseux ?

CRAPPSE

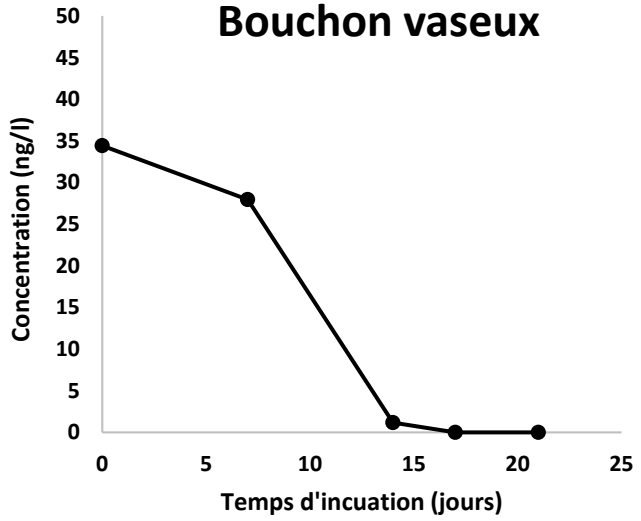
Témoin sans bouchon vaseux



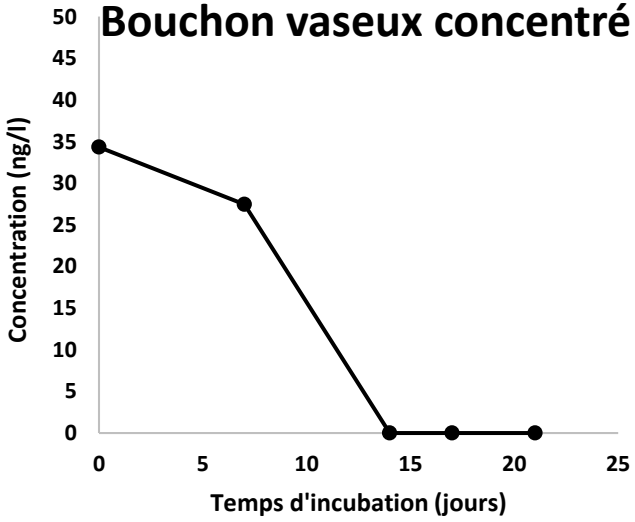
Témoin stérile



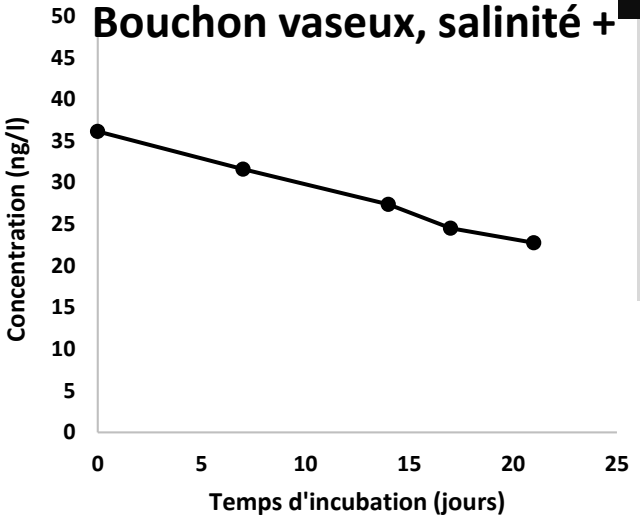
Bouchon vaseux



Bouchon vaseux concentré



Bouchon vaseux, salinité +

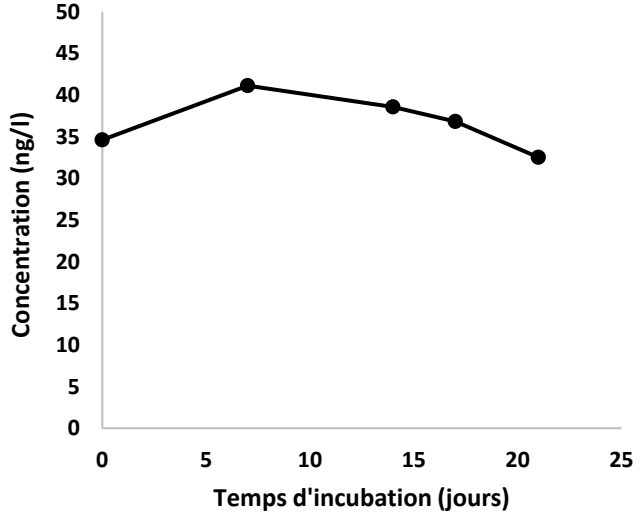


- Stable dans contrôle sans particules
- Stable dans contrôle stérile
- Disparition en présence de particules

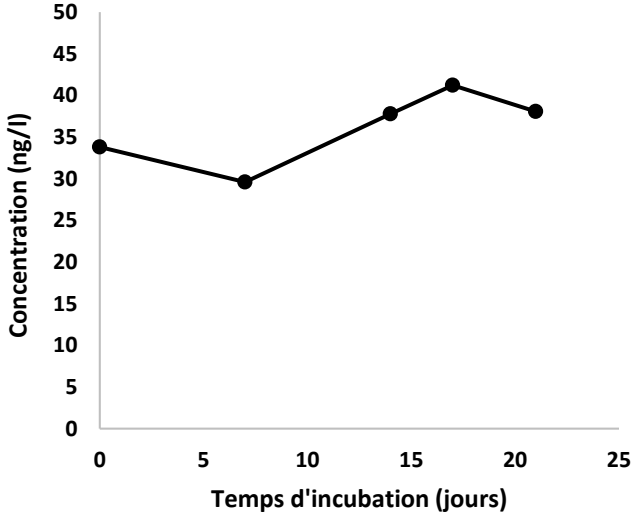
Quel est le comportement des molécules cibles dans le bouchon vaseux ?

CRAPPSE

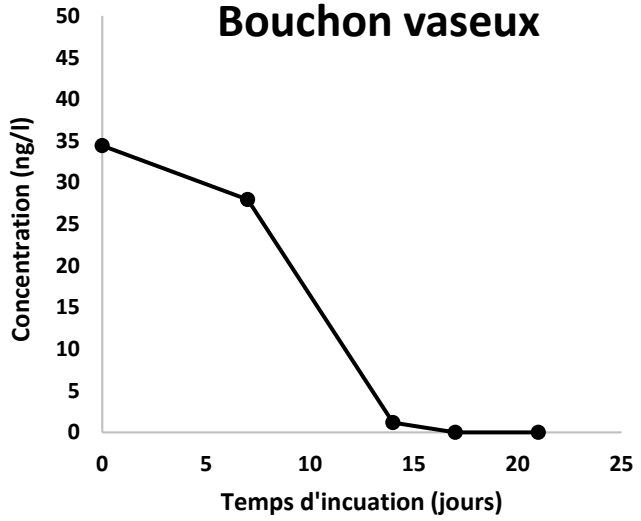
Témoin sans bouchon vaseux



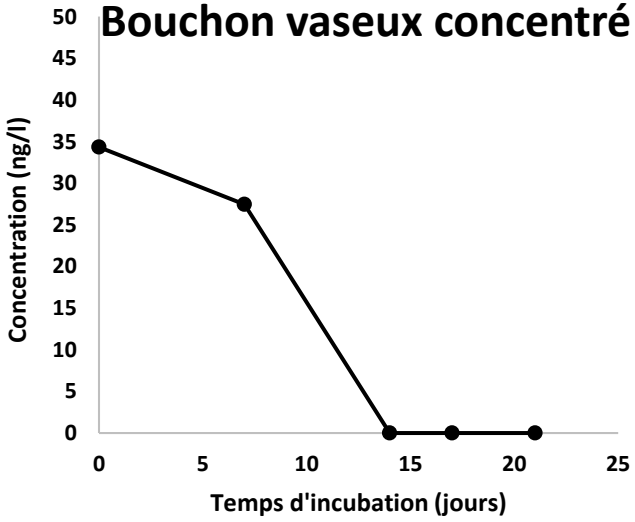
Témoin stérile



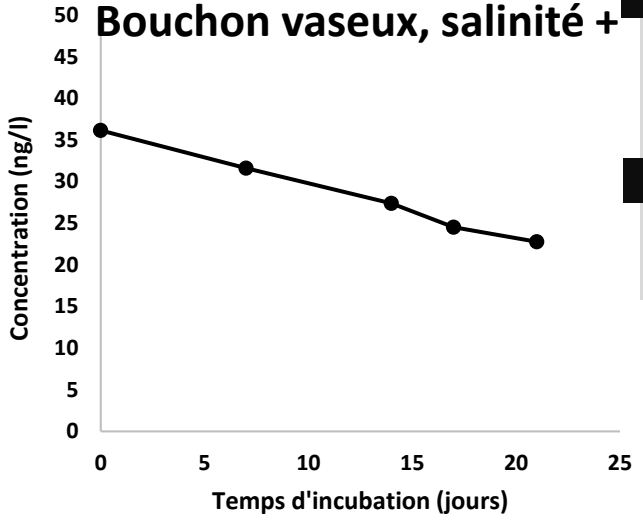
Bouchon vaseux



Bouchon vaseux concentré



Bouchon vaseux, salinité +

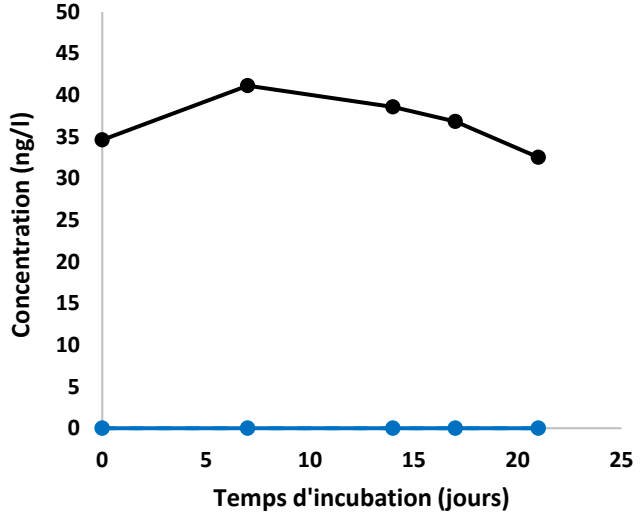


- Stable dans contrôle sans particules
- Stable dans contrôle stérile
- Disparition en présence de particules
- Disparition ralentie avec un salinité plus élevée

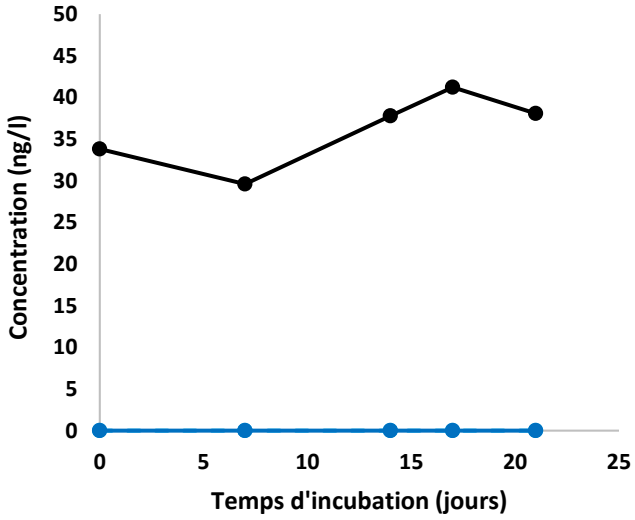
Quel est le comportement des molécules cibles dans le bouchon vaseux ?

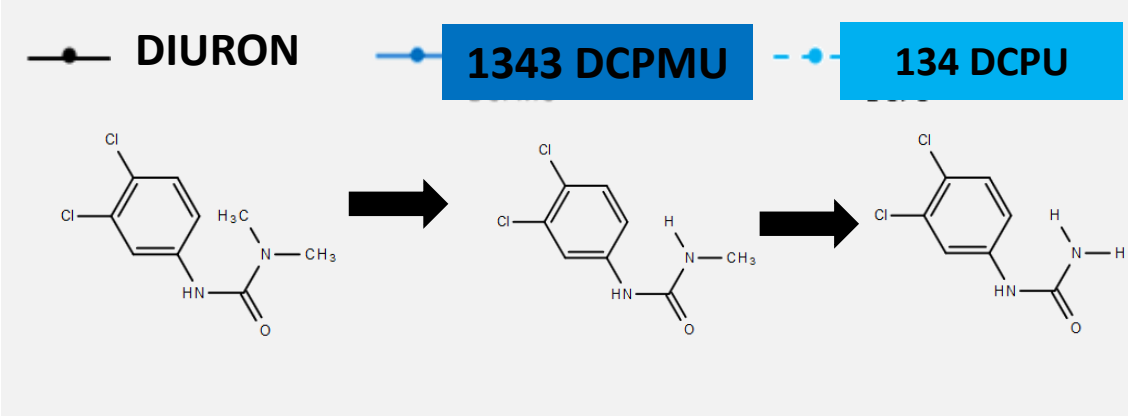
CRAPPSE

Témoin sans bouchon vaseux

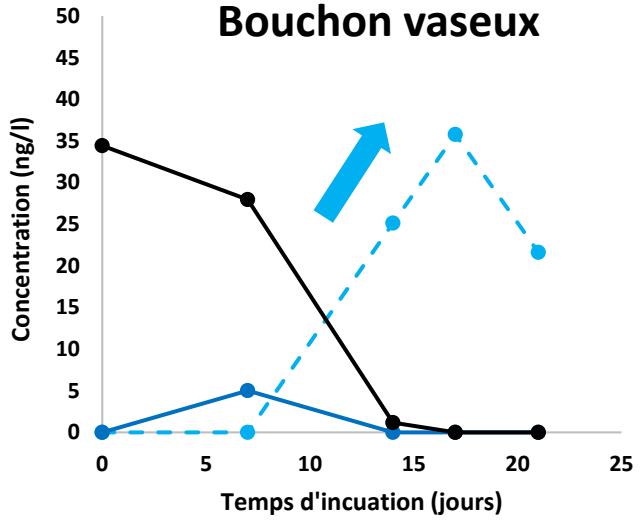


Témoin stérile

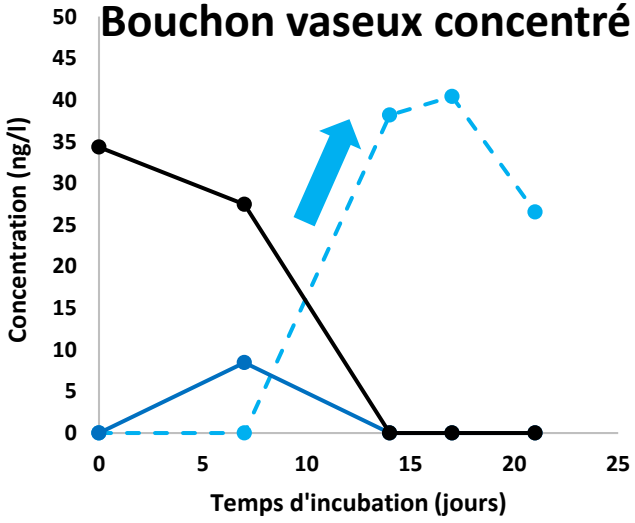




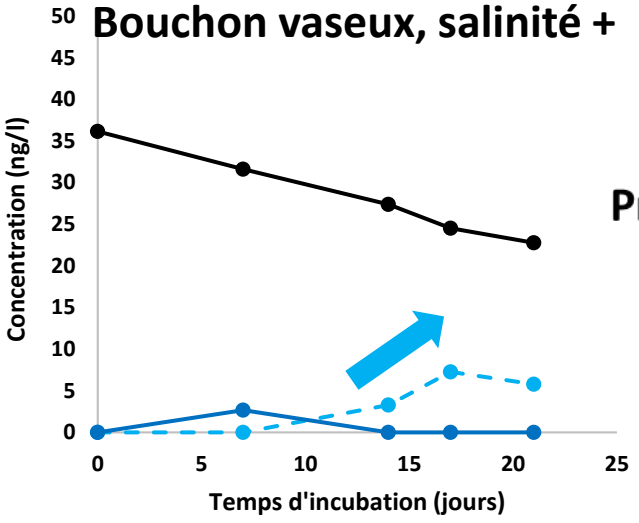
Bouchon vaseux



Bouchon vaseux concentré



Bouchon vaseux, salinité +



Produits de dégradation également toxiques (Tixier et al. 2001)

Quelles molécules sont sensibles à l'irradiation solaire ?

CRAPPSE

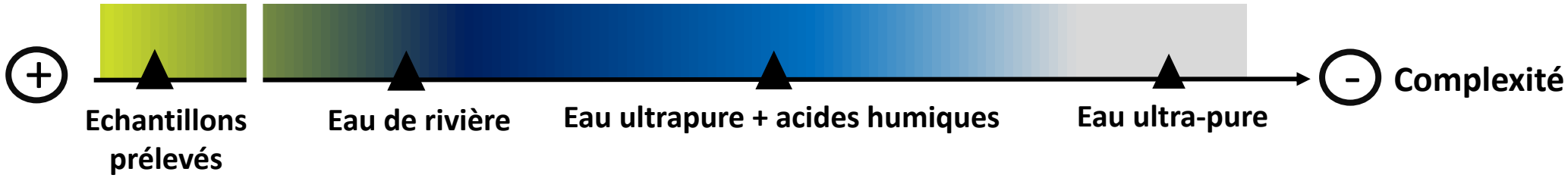
Echantillons prélevés

Effluent STEP de Rouen

Irradiation solaire simulée
SUNTEST CPS

Pourcentage dégradé au bout de 24h d'irradiation solaire :

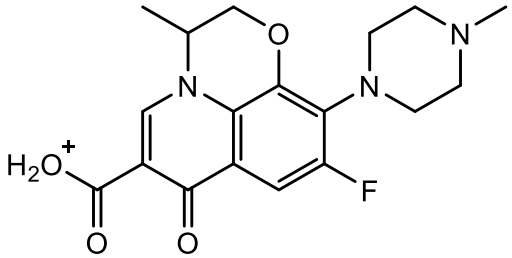
Echantillons artificiellement enrichies en composés d'intérêt



Pourcentage dégradé au bout de 24h d'irradiation solaire :

Ofloxacine

Substance pertinente à surveiller (Botta et al., 2015)



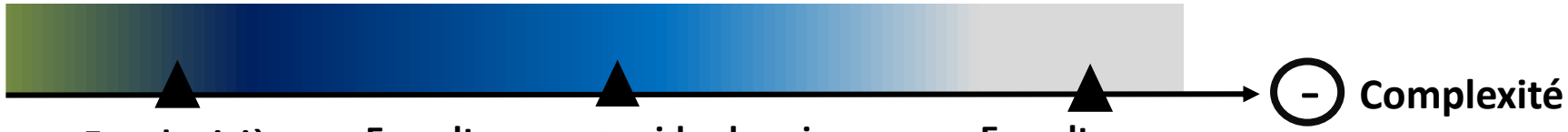
OFX, m/z = 362.1437

- Quelles sont les éléments qui modulent sa photodégradation ?
- Quels sont les produits de transformations générés ?

Quelles molécules sont sensibles à l'irradiation solaire ?

CRAPPSE

Echantillons artificiellement enrichies en composés d'intérêt

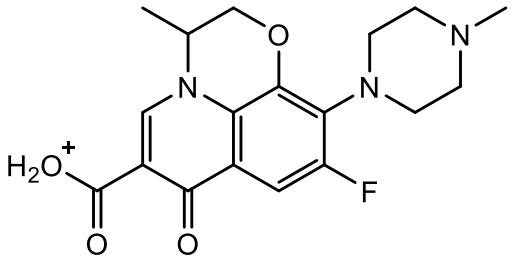


	Eau de rivière	Eau ultrapure + acides humiques	Eau ultrapure
Temps de ½ vie	69,3 min	139 min	13,6 min

- Dégradation plus lente en eau de rivière (milieux complexes : matière organique + ions).
- Cinétique de dégradation est moins importante dans l'eau ultrapure en présence des acides humiques
- Effet de la matière organique dissoute

Ofloxacine

Substance pertinente à surveiller
(Botta et al., 2015)



OFX, m/z = 362.1437

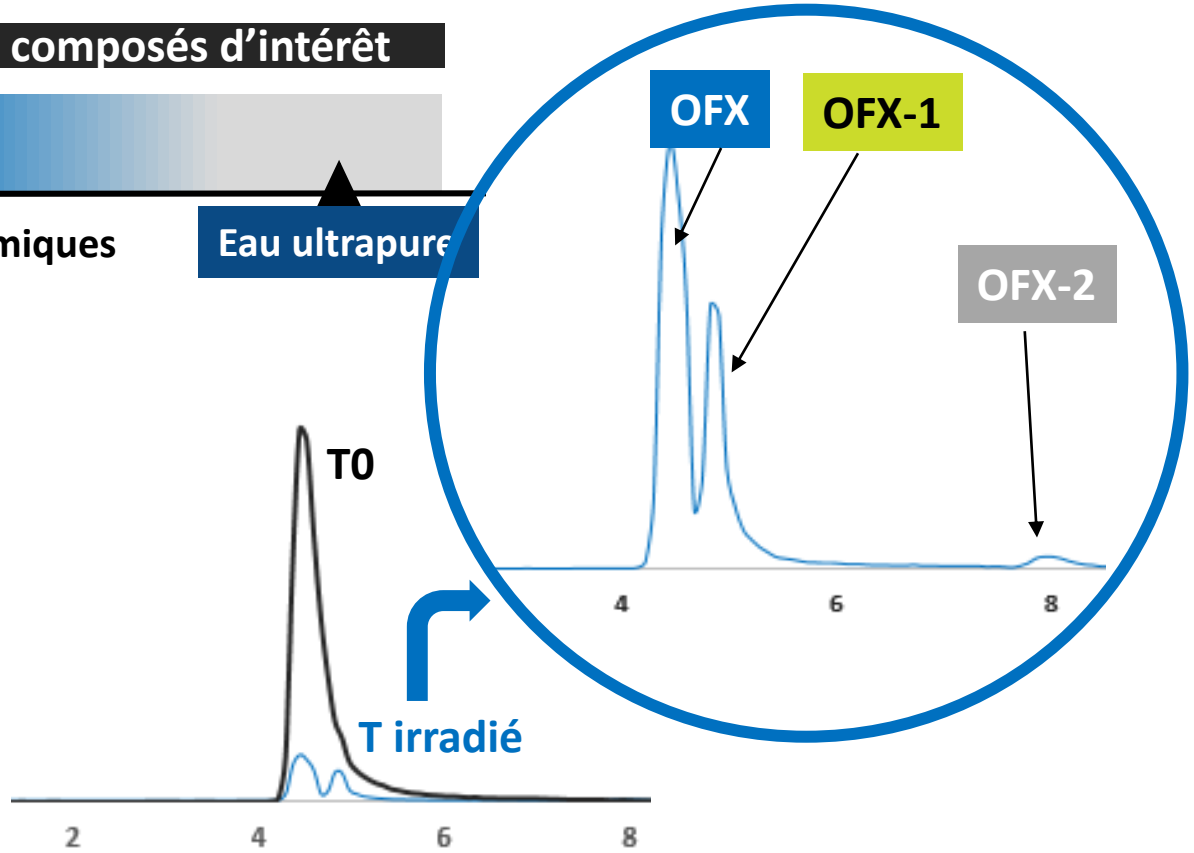
- Quelles sont les éléments qui modulent sa photodégradation ?
- Quels sont les produits de transformations générés ?

Comment identifiés les produits de transformation ?

CRAPPSE

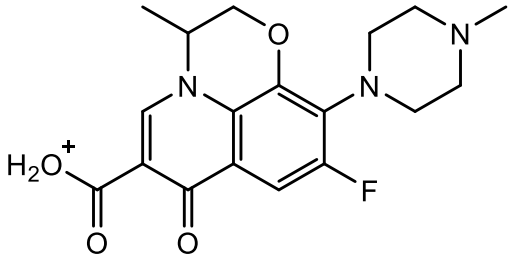
Echantillons artificiellement enrichies en composés d'intérêt

Spectrométrie de masse haute performance
Chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse quadripôle-temps de vol (LC-QTOF)



Ofloxacine

Substance pertinente à surveiller (Botta et al., 2015)



OFX, m/z = 362.1437

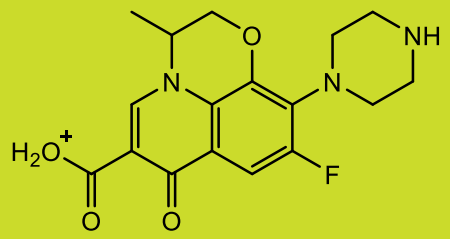
- Quelles sont les éléments qui modulent sa photodégradation ?
- **Quels sont les produits de transformations générés ?**

Quelles molécules sont sensibles à l'irradiation solaire ?

CRAPPSE

OFX-1 **Desmethyl-ofloxacin**

$C_{17}H_{18}FN_3O_4$



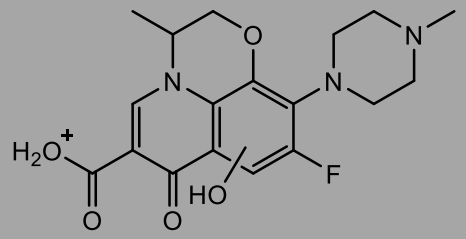
m/z = 348.1357

Score (lib) 93,77

CONFIRMÉ

OFX-2 **Ofloxacin n-oxide**

$C_{18}H_{20}FN_3O_5$



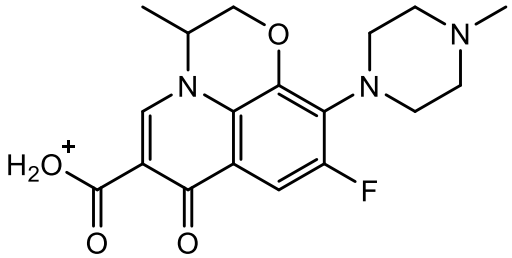
m/z = 378.1459

Score (Lib) : 93,48 %

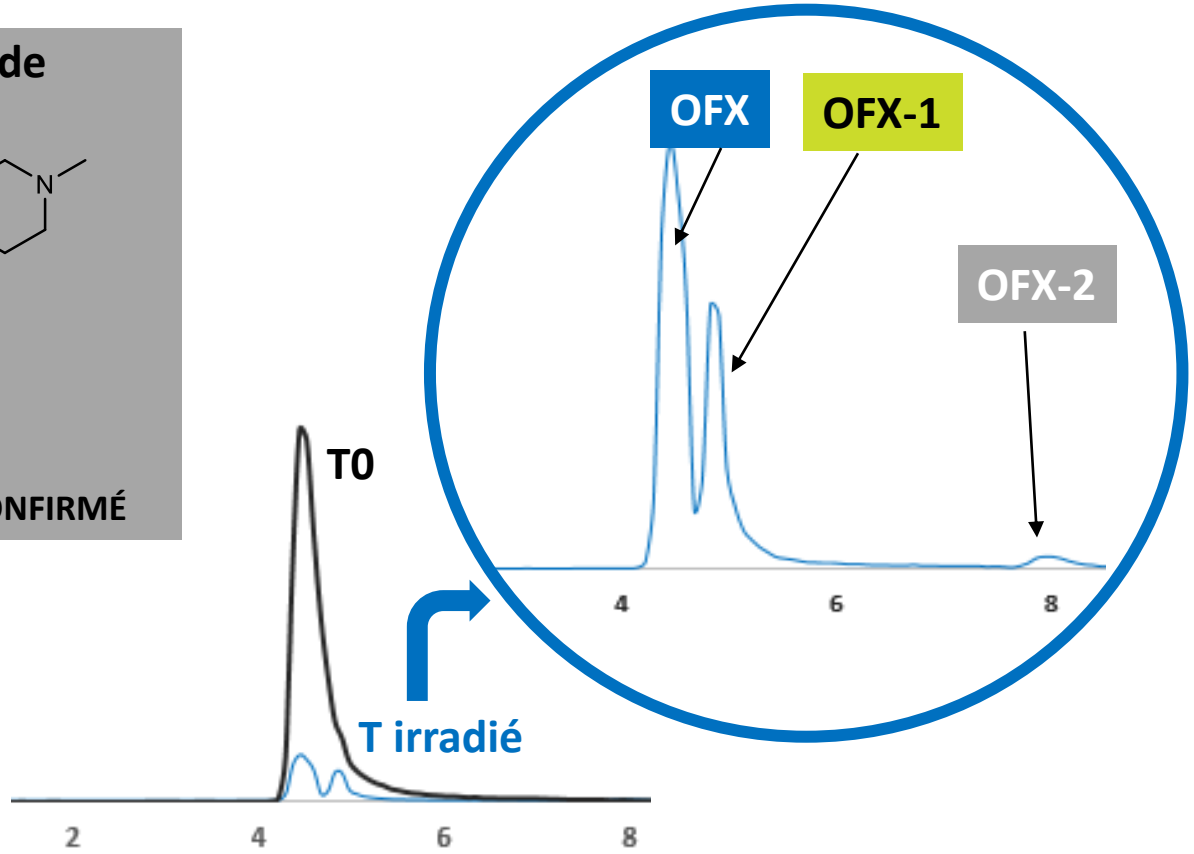
CONFIRMÉ

Ofloxacine

Substance pertinente à surveiller (Botta et al., 2015)

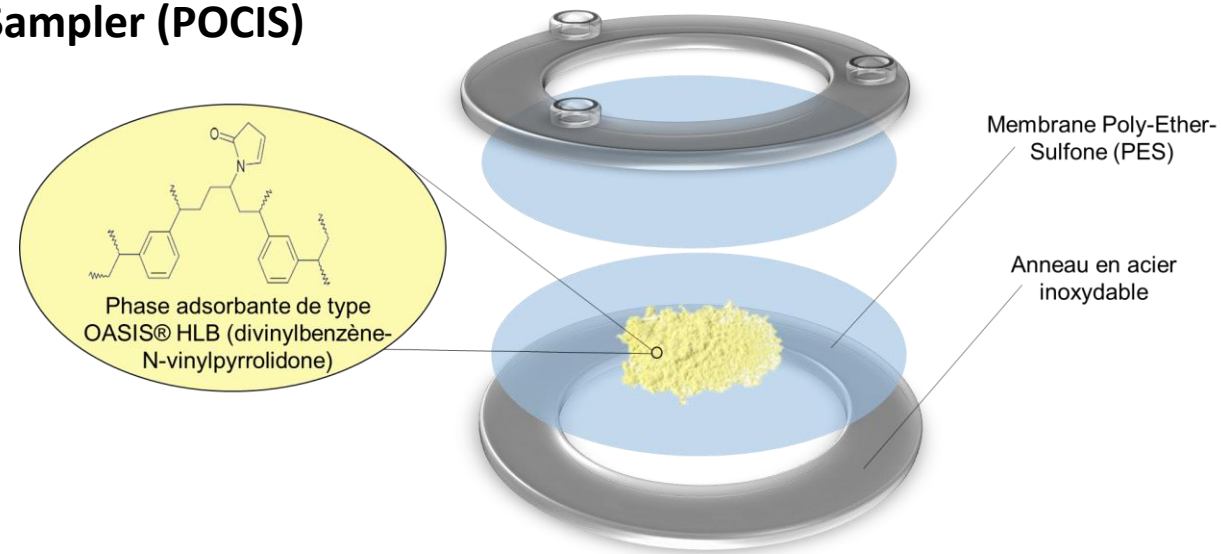


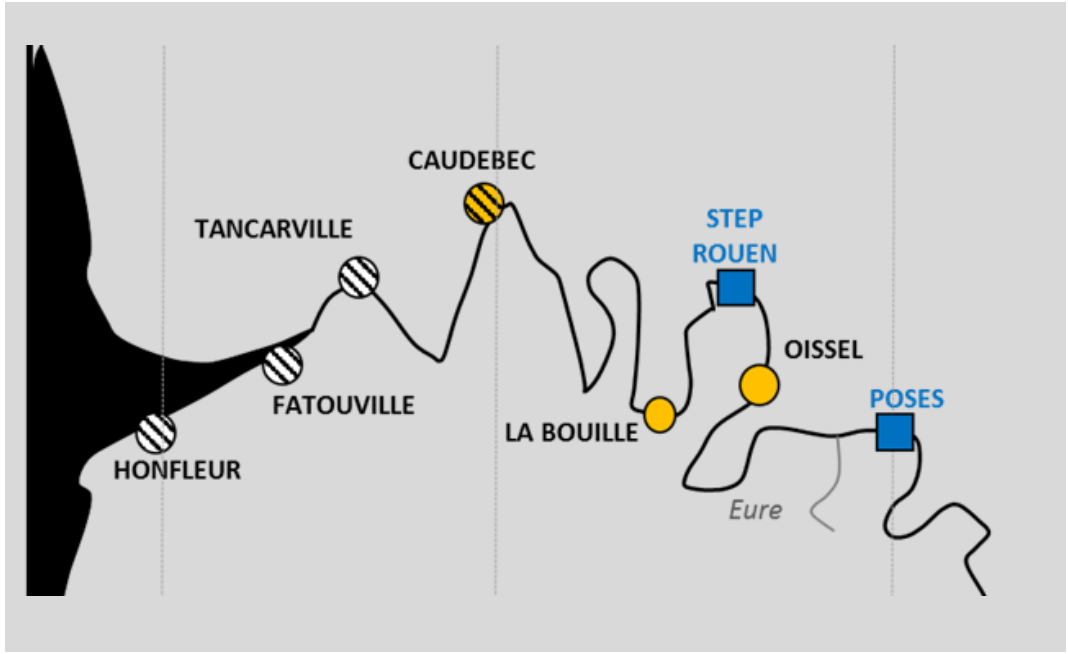
OFX, m/z = 362.1437

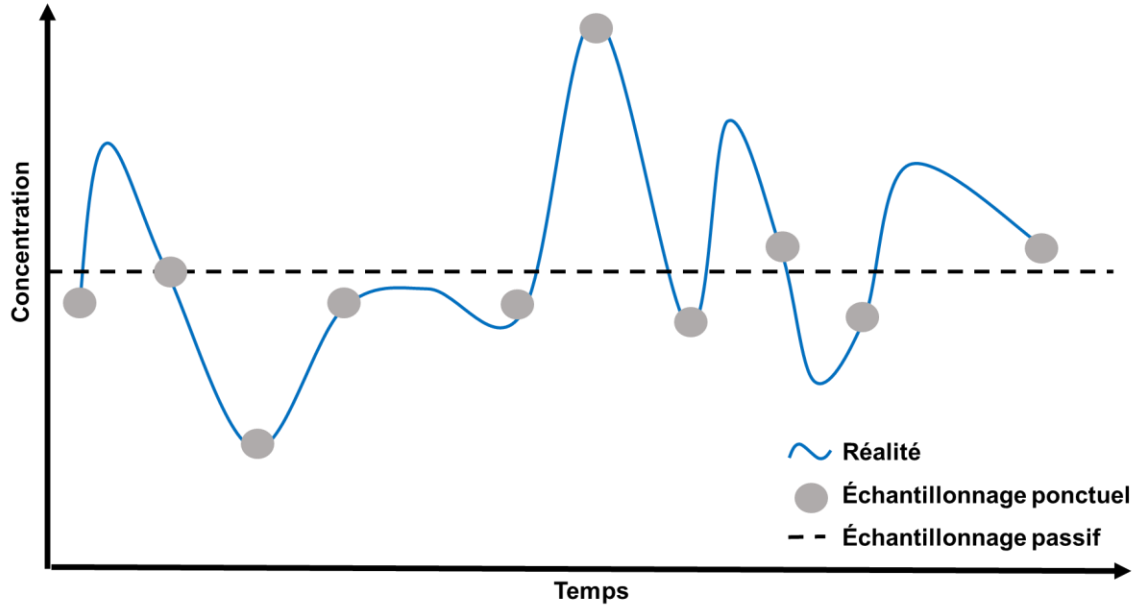


- Quelles sont les éléments qui modulent sa photodégradation ?
- **Quels sont les produits de transformations générés ?**

Echantillonnage passif de type Polar Organic Chemical Passive Sampler (POCIS)



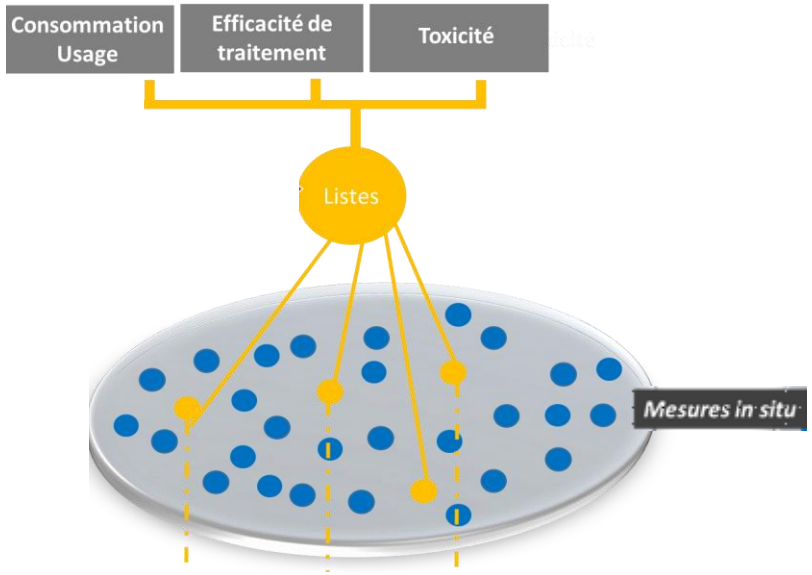




Utilisation du couplage spectrométrie de masse haute résolution et échantillonneur passif pour :

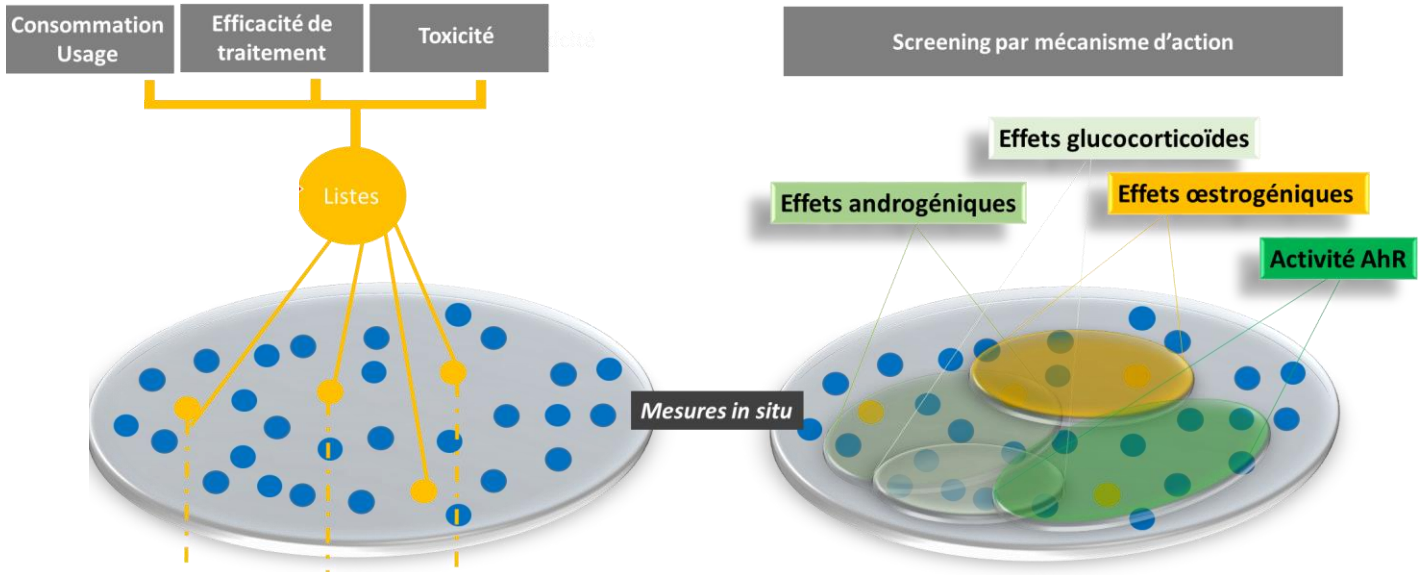
- **Echantillonnage intégratif.**
- **Reconcentrer pour pallier l'environnement très dilué.**
- **Rechercher produits de transformation.**

Quels sont les apports des études menées lors de CRAPPSE ?



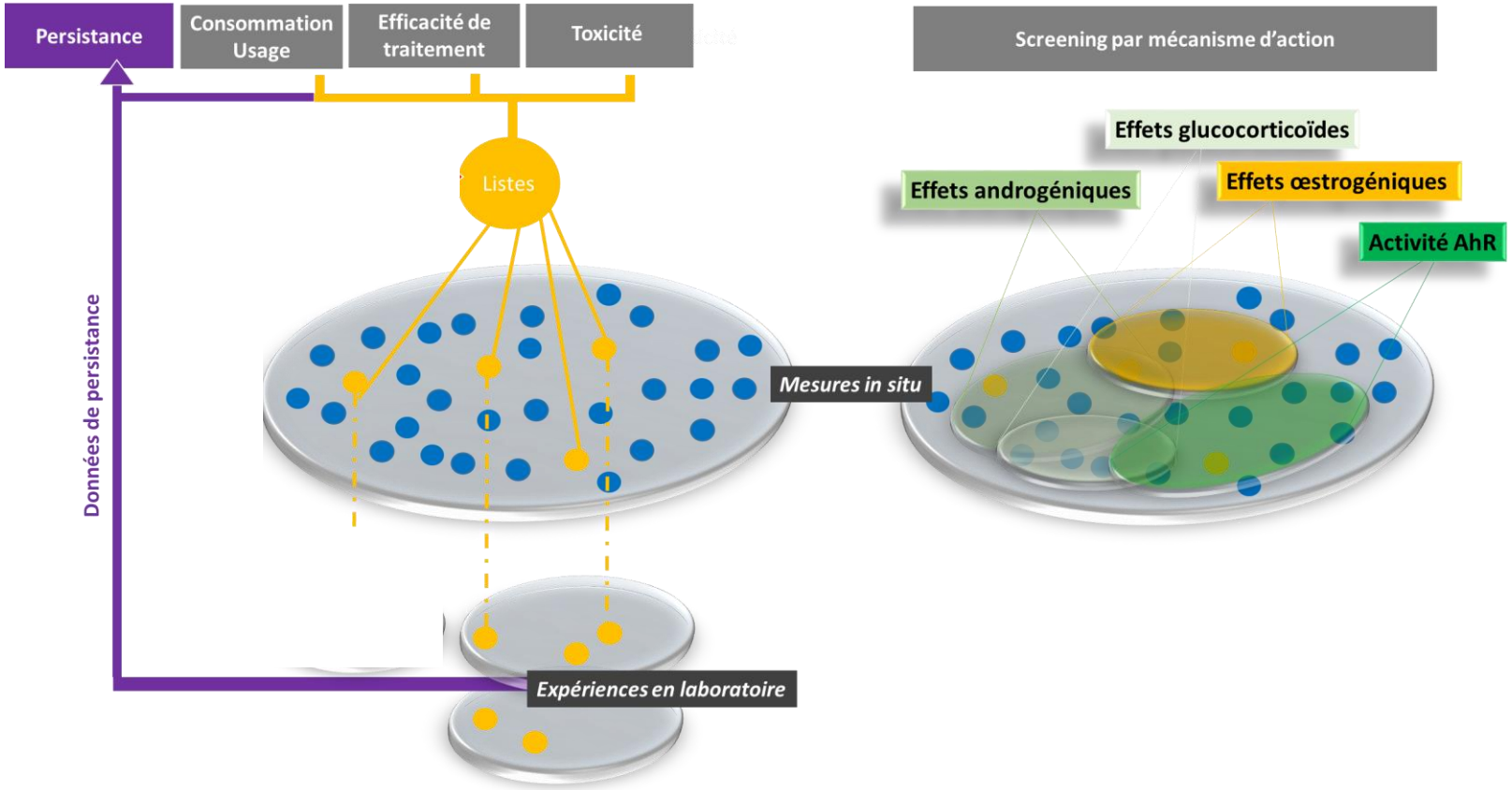
- Apports en Seine (pesticides et pharmaceutiques) majoritaires par Poses
- Nouvelles molécules mise en évidence (Gabapentine, NACOs)

Quels sont les apports des études menées lors de CRAPPSE ?



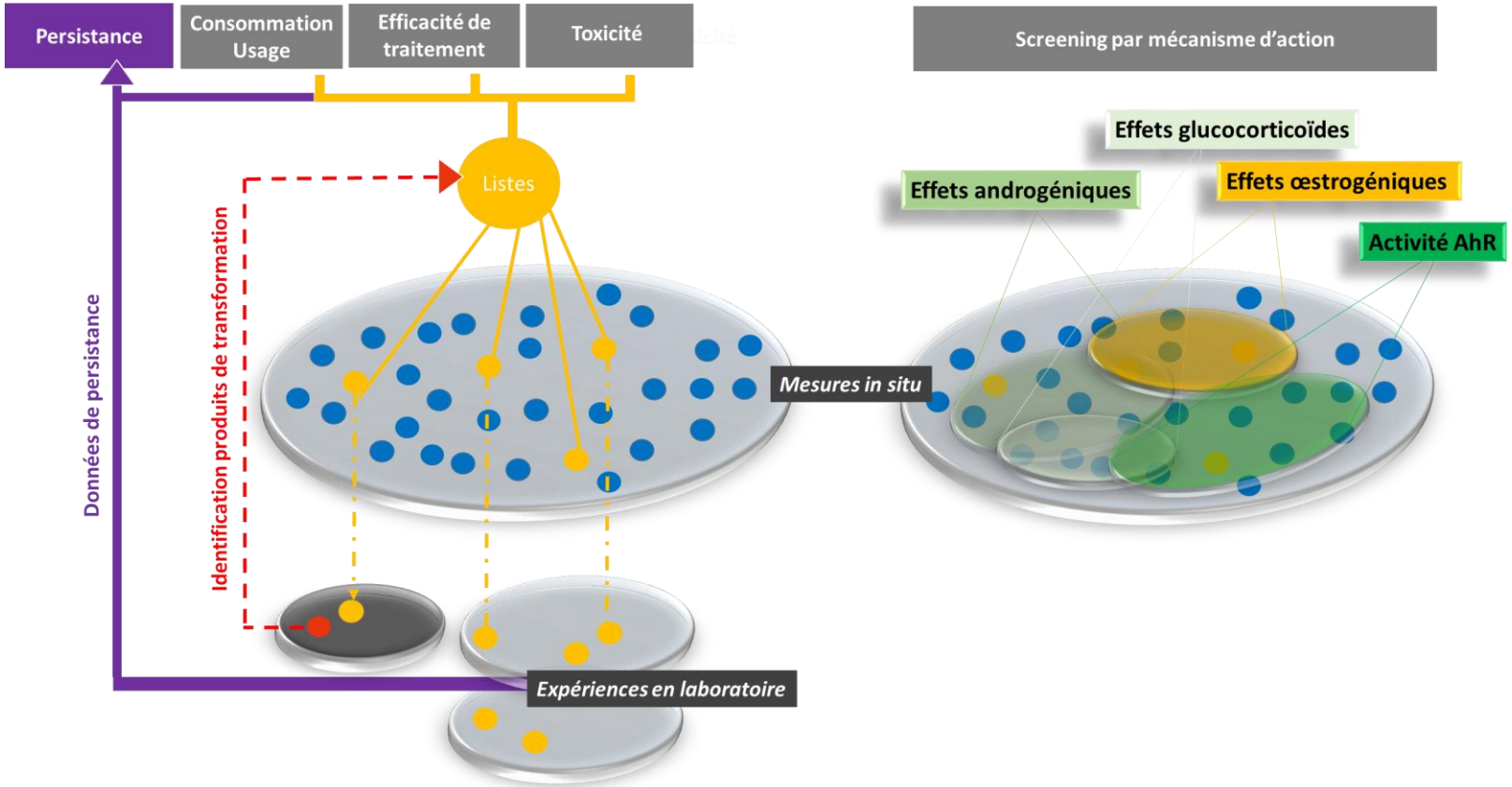
- Apports en Seine (pesticides et pharmaceutiques) majoritaires par Poses
- Nouvelles molécules mise en évidence (Gabapentine, NACOs)
- Apports en molécules biologiquement actives (tests *in vitro*)

Quels sont les apports des études menées lors de CRAPPSE ?



- Apports en Seine (pesticides et pharmaceutiques) majoritaires par Poses
- Nouvelles molécules mise en évidence (Gabapentine, NACOs)
- Apports en molécules biologiquement actives (tests *in vitro*)
- Echelle de persistance des composés en présence de BV et sous irradiation solaire

Quels sont les apports des études menées lors de CRAPPSE ?



- Apports en Seine (pesticides et pharmaceutiques) majoritaires par Poses
- Nouvelles molécules mise en évidence (Gabapentine, NACOs)
- Apports en molécules biologiquement actives (tests *in vitro*)
- Echelle de persistance des composés en présence de BV et sous irradiation solaire
- Identification de nouveaux produits de transformation
- Echantillonnage intégratif pour détecter les produits de transformation dans l'estuaire

EPOC-LPTC

Coordinateur scientifique

Patrick Mazellier, patrick.mazellier@u-bordeaux1.fr

Chercheurs (ou équivalents) permanents

Hélène Budzinski, h.budzinski@epoc.u-bordeaux1.fr
Marie-Hélène Dévier, mh.devier@epoc.u-bordeaux1.fr
Aurélien Trivella, a.trivella@epoc.u-bordeaux1.fr
Édith Parlanti, e.parlanti@epoc.u-bordeaux1.fr

Doctorants

Laura Fuster, l.fuster@epoc.u-bordeaux1.fr
Montaha Yassine, montaha.yassine@etu.u-bordeaux1.fr

Ingénieurs

Patrick Pardon, p.pardon@epoc.u-bordeaux1.fr
Emmanuel Geneste, e.geneste@epoc.u-bordeaux1.fr

INERIS ECOT

Équipe 1

Selim Aït-Aïssa, selim.ait-aissa@ineris.fr
Nicolas Creusot, nicolas.creusot@ineris.fr
Emmanuelle Maillot-Maréchal, emmanuelle.maillot-marechal@ineris.fr

Équipe 2

Laboratoire d'écotoxicologie –IRSTEA Lyon

Chercheurs (ou équivalents) permanents

Jeanne Garric, jeanne.garric@irstea.fr

Ingénieurs

Hervé Queau, herve.queau@irstea.fr
Alexandre Sapin, alexandre.sapin@irstea.fr

Équipe 3

TOXEM

Chercheurs (ou équivalents) permanents

Jérôme Couteau, jerome.couteau@toxem.com
Géraldine Loppion, *geraldine.loppion@toxem*