

# Détermination des sources de contaminants émergents dans les milieux aquatiques: cas de l'estuaire de l'Adour



Pharmaceutiques humains et vétérinaires

Antibiotiques/hormones/stéroïdes



Perturbateurs endocriniens



Plastifiants

Phtalates, bisphenolA

Cosmétiques  
paraben

Produits de soins

Musks, sunscreen

Produits ménagers

Alkylphénols, PFOA, PFOSA

Pesticides  
glyphosate



# Contaminants émergents ou plutôt d'intérêt émergent

• **Contaminants émergents** = substances chimiques qui n'étaient pas considérées historiquement comme contaminantes + absence de données dans les milieux aquatiques

- Substances auxquelles nous n'avons pas suffisamment prêté attention
- Substances pour lesquelles les capacités analytiques sont limitées



Pharmaceutiques humains et vétérinaires

Antibiotiques/hormones/stéroïdes



Perturbateurs endocriniens



Plastifiants

Phtalates, bisphenolA

Cosmétiques  
paraben

Produits de soins

Musks, sunscreen

Produits ménagers

Alkylphénols, PFOA, PFOSA

Pesticides  
glyphosate



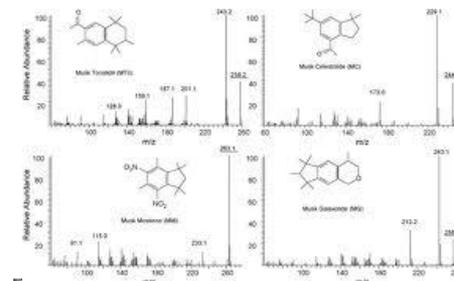
# Contaminants émergents dans les milieux aquatiques

- **des verrous scientifiques et techniques identifiés**

- Des **contraintes analytiques** liées aux faibles concentrations rencontrées et à la très grande variété des molécules rejetées et de leurs métabolites
- La compréhension des **mécanismes d'élimination et/ou de persistance** de ces molécules au cours des filières de traitement des eaux (épuration, potabilisation)
- L'évaluation de **leur toxicité et de leur impact** sur l'environnement et les organismes

- **comment s'y prendre?**

- Prioriser et cibler les familles de molécules
- Développer des méthodes d'analyse performantes en optimisant les étapes d'extraction, de préconcentration et de détection
- Valider ces méthodes (intercomparaisons entre techniques et laboratoires) et les transférer aux laboratoires d'analyse



# Contaminants émergents dans les milieux aquatiques

Famille	Molécules d'intérêt	Sources/utilisations	Méthodes analytiques
Composés organostanniques	Butylétains Phénylétains	Antifongique Industrielle Traitements agricoles	Extraction LL Analyse GCMS
Alkylphénols	4- n-octylphénol 4-Nonylphénol	Produits ménagers Détergents,surfactants	Extraction LL SPE Analyse GCMS et LCMS
Composés alkyl perfluorés	Telomer (6 :2 8 :2 FTOH) Perfluorooctanoate (PFOA) Perfluorooctanoate (PFOSA) Sulfonate de perfluorooctane (POSF) Acides carboxyliques (C4-C14 PFCA)	Hydrofuges, oléofuges, anti-taches, textiles, papiers, tapis, lubrifiants, tensioactifs	Extraction SPE Analyse GCMS et HPLC-ESI-MSMS
Fragrances	Tonalide (AHTN) Galaxolide Polycyclic musk compounds	Cosmétiques, détergents, parfums,...	Extraction LL SPE GC-MS

# Contaminants émergents dans les milieux aquatiques

## Composés organostanniques

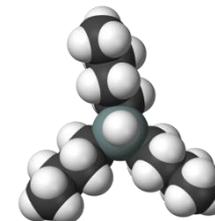
- Tributylétain (TBT et ses produits de dégradation DBT et MBT)

Phenyl étains

- utilisés dans les peintures marines antisalissures, produits anti moisissure (bois/papier), biocides,...

- très toxiques, perturbateurs endocriniens pour des concentrations  $> 1 \text{ ng/L}$

- Classés substances prioritaires dangereuses (groupe 1 DCE)  
**NQE fixée à  $0.0002 \text{ } \mu\text{g/L}$**



# Contaminants émergents dans les milieux aquatiques

## Alkyl phenols

- nonyl et octyl phenols

NUMERO CAS référentiel	CODE SANDRE	NOM (CA INDEX NAME)	AUTRES NOMS	ANCIENS NUMEROS CAS	FORMULE MOLECULAIRE ACRONYME	REPRESENTATION MOLECULAIRE
104-40-5 A, B, C	5474	n-nonyl 4-phénol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• n -para nonylphénol</li> <li>• para nonylphénol linéaire</li> </ul>		$C_{15}H_{24}O$ n-4-NP	
25154-52-3 A B	1957	Phenol, nonyl-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Monononylphenol</li> <li>• Nonylphénol</li> <li>• n-Nonylphénol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1300-16-9</li> <li>• 256459-00-4</li> </ul>	$C_{15}H_{24}O$ n-NP	<p>Avec R linéaire</p>

- Surfactant, dispersant, émulsifiant  
Utilisés dans les produits ménagers, cosmétiques,...

- Production mondiale 700 000 t/an

- Classés substances prioritaires dangereuses (groupe 1 DCE)  
NQE fixée à 0.3 µg/L



# Contaminants émergents dans les milieux aquatiques

## Composés alkyl perfluorés

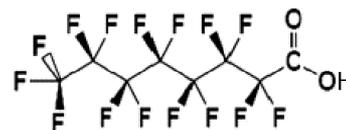
- Perfluorooctanoate (PFOA)  
Sulfonate de perfluorooctane (PFOS)

- Utilisés pour fabriquer le téflon

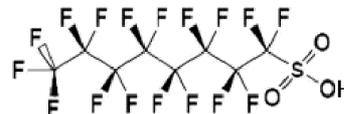
Hydrofuges/oléofuges utilisés dans  
shampoings, textiles, encres, emballages  
alimentaires en carton

- Effets reprotoxique, immunotoxique et  
cancérigène avérés

- NQE = 0,00065 µg/L



Acide perfluoro octanoïque



Acide perfluoro octanesulfonique



# Contaminants émergents dans les milieux aquatiques

## Musks ou fragrances

- Musks polycycliques (HHCb galaxolide, AHTN tonalide)

- Nitro musks (Musk xylène, musk ambrette)

- Produits ménagers (détergents, lessives,...)  
Produits de soin personnel (cosmétiques, parfums, savons,...)

- perturbateurs endocriniens suspectés

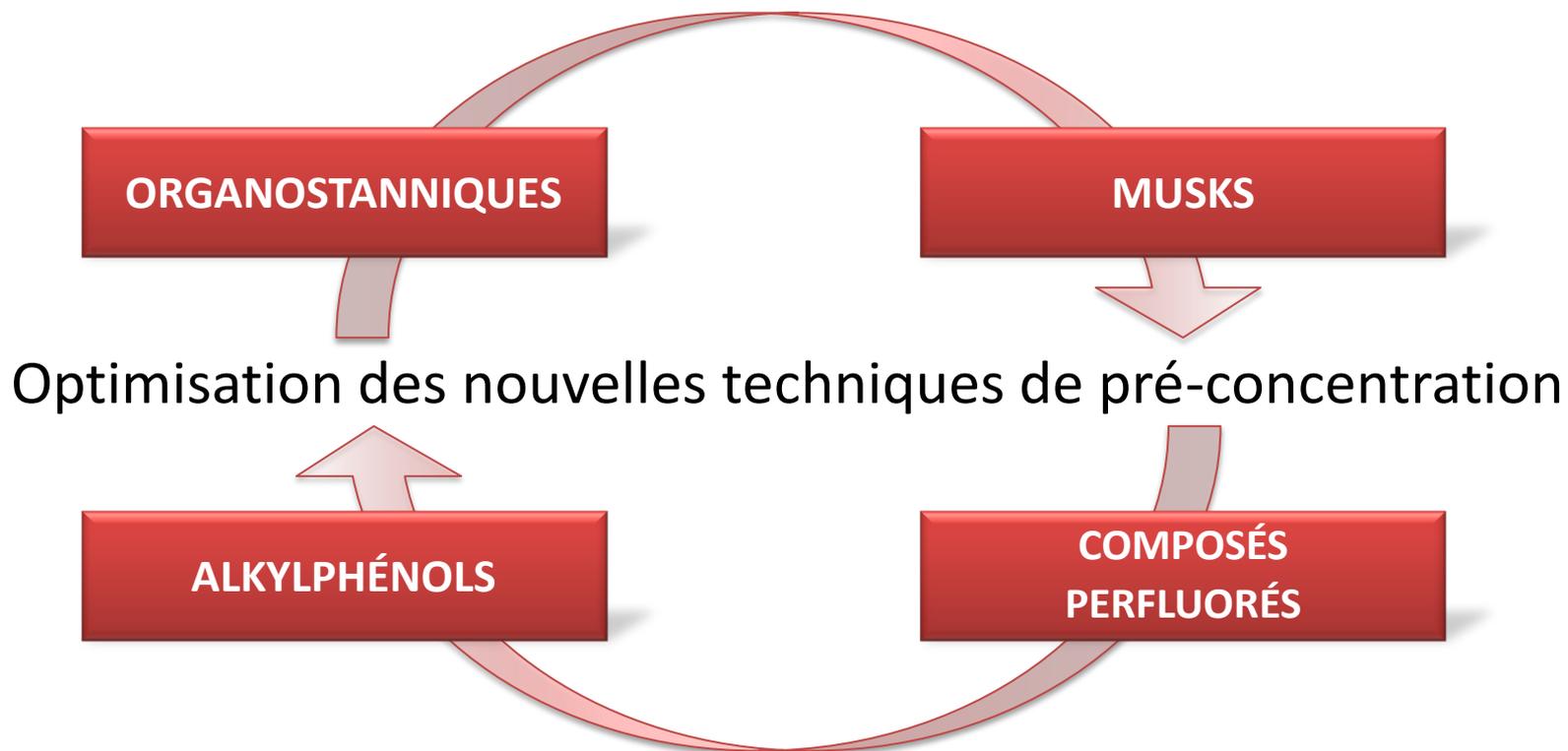
- **Pas encore de NQE fixées / candidats pour la liste DCE**  
Pas de méthode normalisée



Target compounds including chemical structures, CAS number, purity, log<sub>10</sub>K<sub>ow</sub>, vapour pressure and m/z values of fragment ions.

Compound	Structure	CAS No.	Purity (%)	Log <sub>10</sub> K <sub>ow</sub>	P <sub>v</sub> (Pa)	m/z quantifier and (qualifier)
<b>Nitro musks</b>						
Musk ambrette (MA) <sup>1</sup>	<chem>Cc1cc(C)c(C)c(C)c1[N+](=O)[O-]</chem>	83-66-9	99.0	3.7	3.3 × 10 <sup>-3</sup>	253(268,254)
Musk ketone (MK) <sup>1</sup>	<chem>Cc1cc(C)c(C)c(C)c1C(=O)C</chem>	81-14-1	98.0	4.3	4 × 10 <sup>-5</sup>	279(294,280)
Musk moskene (MM) <sup>1</sup>	<chem>Cc1cc(C)c(C)c(C)c1C(=O)C</chem>	116-66-5	96.0	5.8	2.3 × 10 <sup>-4</sup>	263(278,264)
Musk xylene (MX) <sup>1</sup>	<chem>Cc1cc(C)c(C)c(C)c1[N+](=O)[O-]</chem>	81-15-2	98.0	4.8	3 × 10 <sup>-5</sup>	282(297,283)
[ <sup>2</sup> H <sub>15</sub> ] Musk xylene (MX)						246(261)
<b>Polycyclic musk</b>						
Celestolide (ADB) <sup>2</sup>	<chem>Cc1cc(C)c(C)c(C)c1C(=O)C</chem>	13171-00-1	99.8	6.6	1.92 × 10 <sup>-2</sup>	229(244,173)
Phantolide (AHM) <sup>2</sup>	<chem>Cc1cc(C)c(C)c(C)c1C(=O)C</chem>	15323-35-0	93.1	6.7	1.96 × 10 <sup>-2</sup>	229(244,187)
Tonalide (AHTN) <sup>2</sup>	<chem>Cc1cc(C)c(C)c(C)c1C(=O)C</chem>	1506-02-1	97.9	5.7	6.08 × 10 <sup>-2</sup>	243(258,159)
Traseolide (ATI) <sup>1</sup>	<chem>Cc1cc(C)c(C)c(C)c1C(=O)C</chem>	68140-48-7	83.2	6.3	9.1 × 10 <sup>-3</sup>	215(258,173)
Cashmeran (DPME) <sup>2</sup>	<chem>Cc1cc(C)c(C)c(C)c1C(=O)C</chem>	33704-61-9	89.5	4.9	5.2	191(206,192)
Galaxolide (HHCB) <sup>2</sup>	<chem>Cc1cc(C)c(C)c(C)c1C(=O)C</chem>	1222-05-5	53.5	5.9	7.3 × 10 <sup>-2</sup>	243(258,213)
[ <sup>2</sup> H <sub>15</sub> ] Tonalide (AHTN)						294(207)

# Mise au point de méthodes analytiques novatrices pour la quantification de familles de molécules d'intérêt



# Mise au point de méthodes analytiques novatrices pour la quantification de familles de molécules d'intérêt

Analytical development for water analysis

Sample preparation

Filtration

Extraction + Desorption

Derivatization

Analysis

GC-MS

GC- ICP-MS

Quantification

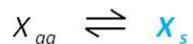
EC

IC

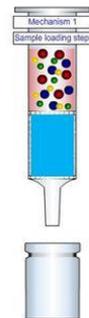
SA

IDMS

Solid-Phase (Micro)Extraction



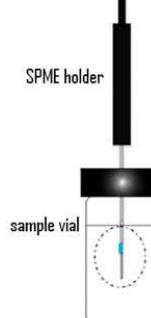
SPE  
solid phase extraction



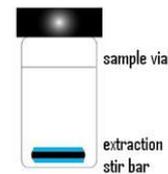
MEPS  
microextraction by packed sorbent



SPME  
solid phase microextraction



SBSE  
stir-bar sorptive extraction



Other solid-phase microextraction



Silicon Rod (SR)  
Polyethersulfone (PES)

# Mise au point de méthodes analytiques novatrices pour la quantification de familles de molécules d'intérêt

## Synthèse des performances des méthodes développées

	LOQ	NQE
<b>Musks</b>	(Galaxolide) = 0,095 µg/L (Tonalide) = 0,021 µg/L	inexistant
<b>Alkylphénols</b>	(Nonylphénol) = 0,12 µg/L (Octylphénol) = 0,006 µg/L	(NP) = 0,3 µg/L (OP) = 0,1 µg/L
<b>Organostanniques</b>	0,0002 µg/L (GC-ICP-MS) 0,0042 µg/L (GC-MS)	0,0002 µg/L
<b>PFCs</b>	0,001 µg/L	0,00065 µg/L

# Mise au point de méthodes analytiques novatrices pour la quantification de familles de molécules d'intérêt

## Application à des échantillons d'eaux de rejets

Résultats obtenus... Estuaire de l'Adour

	ng / L								
	PA_E	PA_S	SF_E	SF_S	SB_E	SB_S	Estuaire 1	Estuaire 2	
<b>Cashmeran</b>	267 ± 30	112 ± 11	231 ± 39	79 ± 23	599 ± 28	126 ± 18	42 ± 11	38 ± 13	
<b>Traseolide</b>	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	
<b>Galaxolide</b>	2347 ± 32	1512 ± 115	1661 ± 83	1146 ± 38	4053 ± 45*	2765 ± 341*	452 ± 205	804 ± 15	
<b>Tonalide</b>	261 ± 26	190 ± 19	134 ± 18	76 ± 7	582 ± 48	290 ± 32	< MDL	74 ± 18	
* estimated concentration (higher than last calibration point)									

... Estuaire de Gernika

Estuaire	ng / L	
	Entrée	Sortie
< MDL	< MDL	< MDL
17	17	22
< MDL	62	43
< MDL	< MDL	< MDL

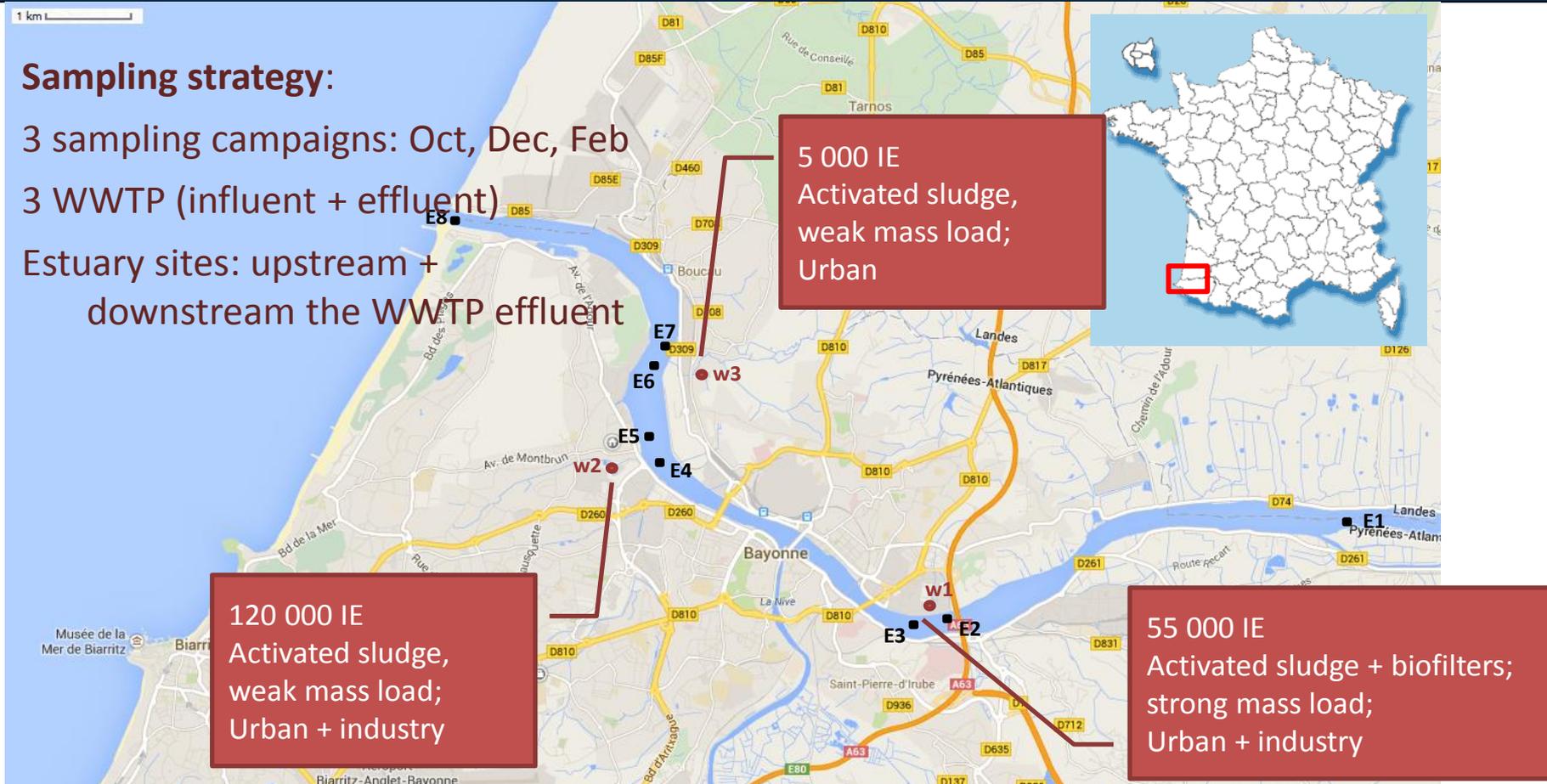
# Screening de ces molécules dans les eaux et eaux de rejets dans l'estuaire de l'Adour et la détermination des sources

## Sampling strategy:

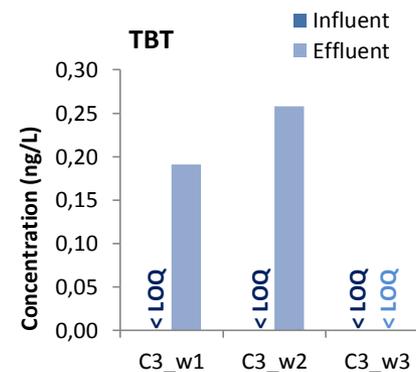
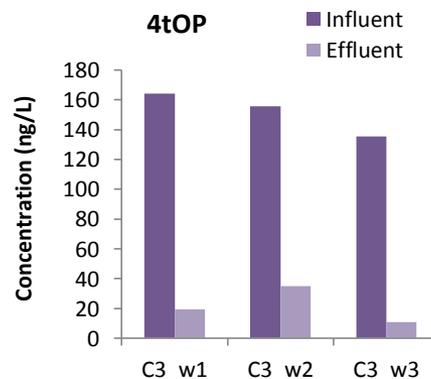
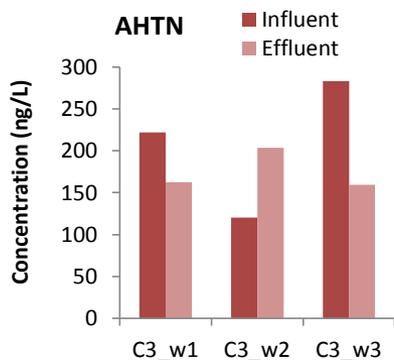
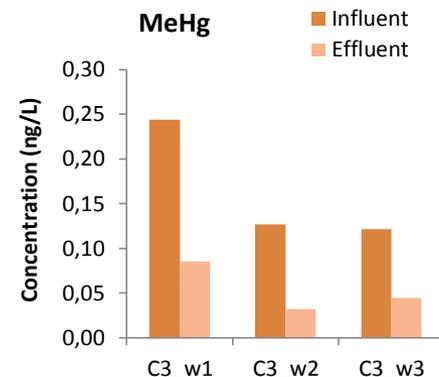
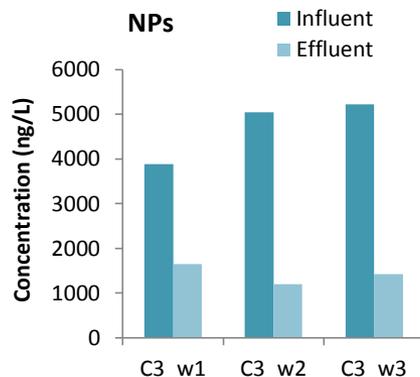
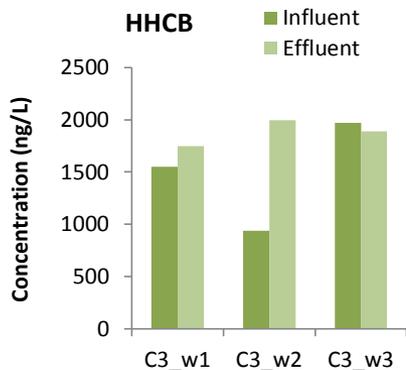
3 sampling campaigns: Oct, Dec, Feb

3 WWTP (influent + effluent)

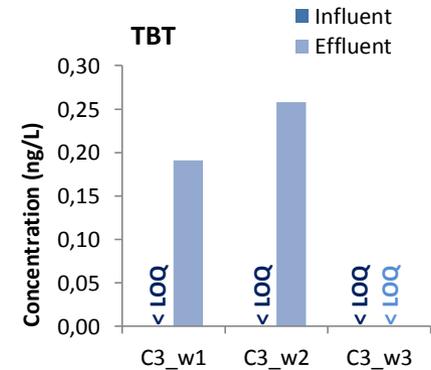
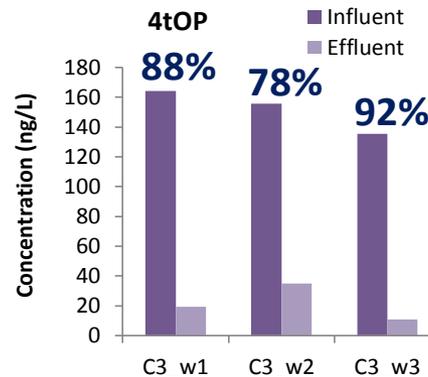
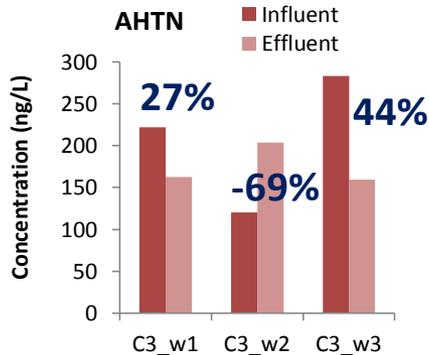
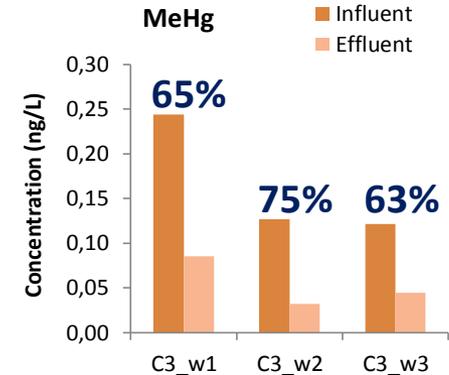
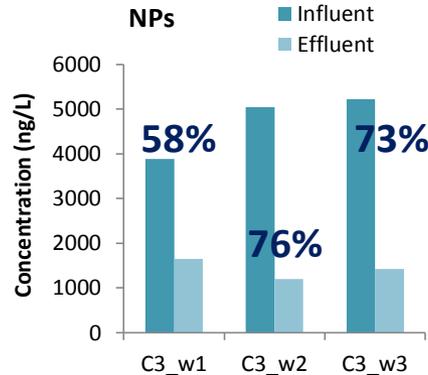
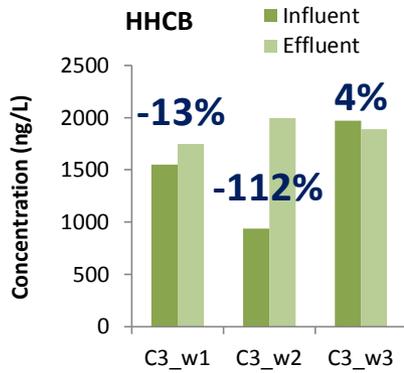
Estuary sites: upstream + downstream the WWTP effluent



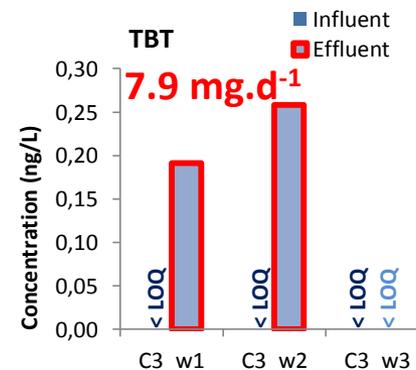
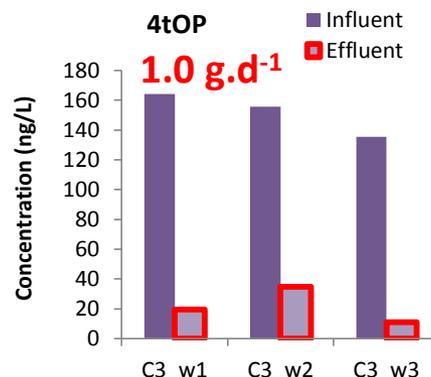
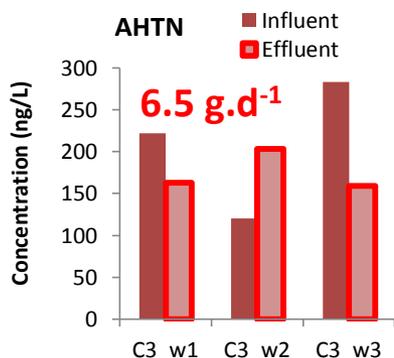
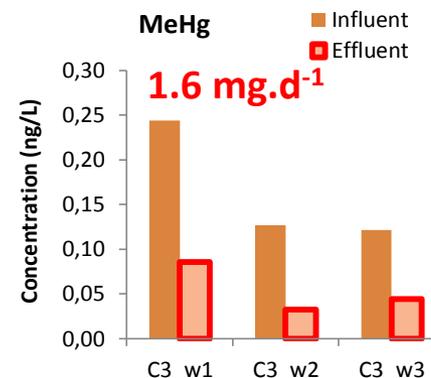
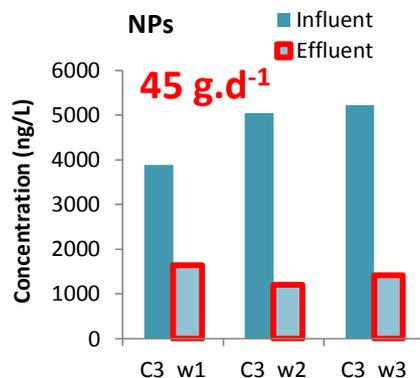
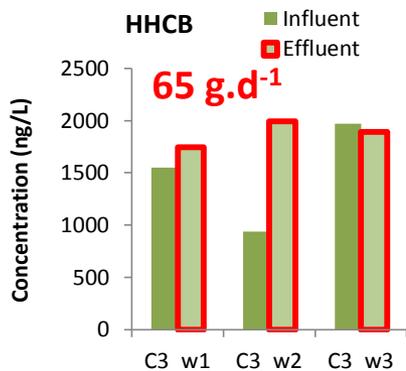
# Screening de ces molécules dans les eaux et eaux de rejets dans l'estuaire de l'Adour et la détermination des sources



# Screening de ces molécules dans les eaux et eaux de rejets dans l'estuaire de l'Adour et la détermination des sources

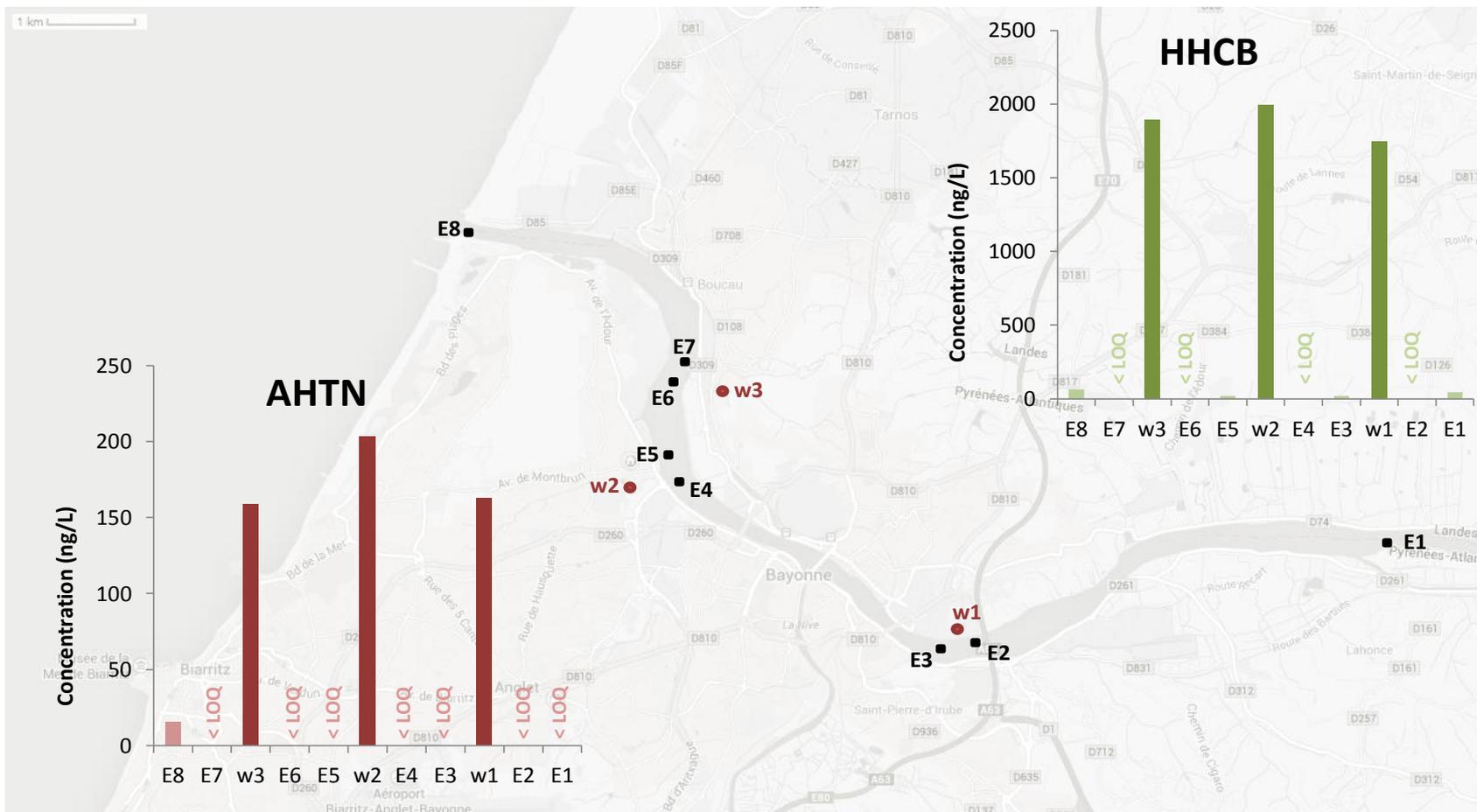


# Screening de ces molécules dans les eaux et eaux de rejets dans l'estuaire de l'Adour et la détermination des sources

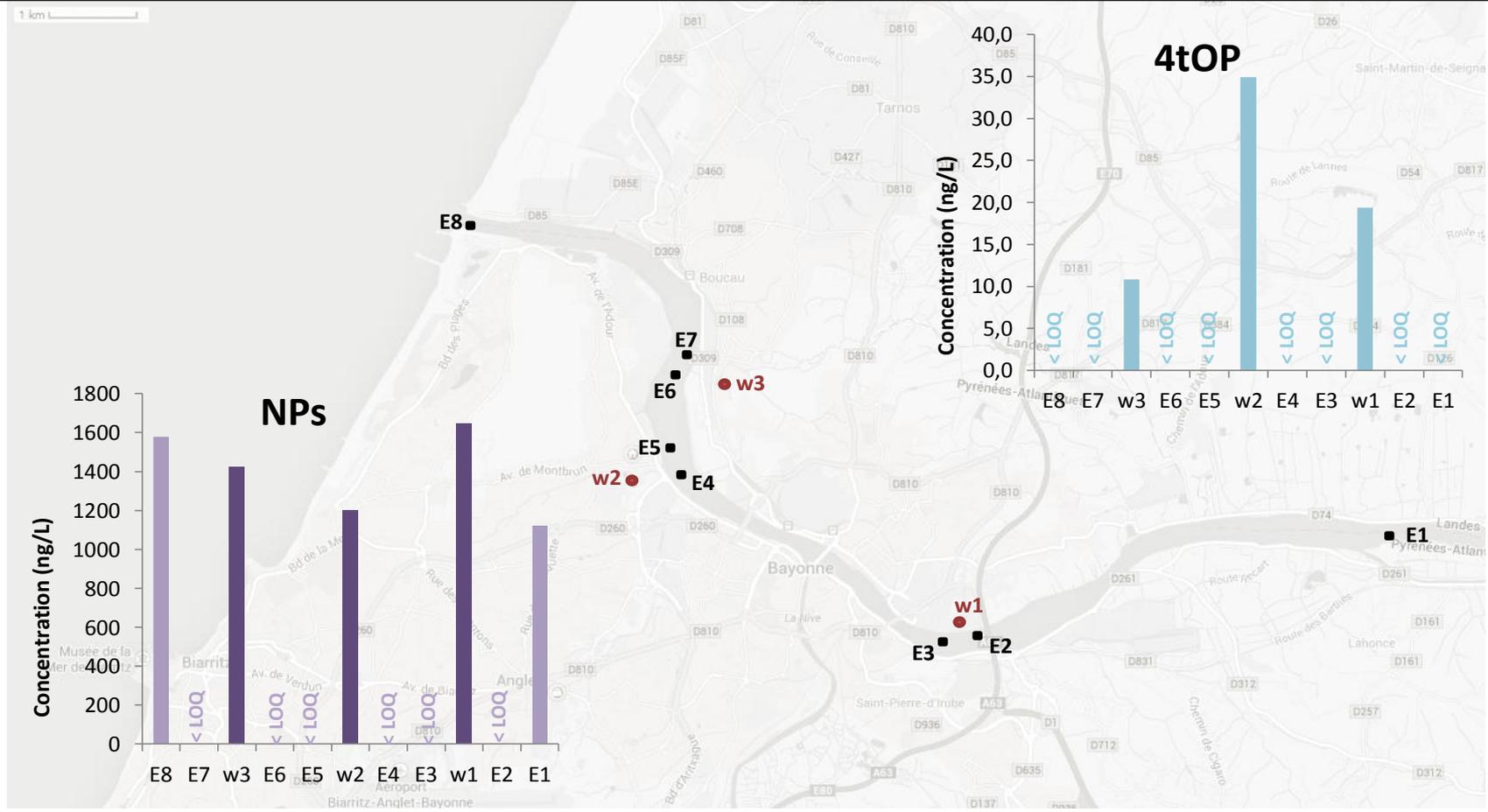




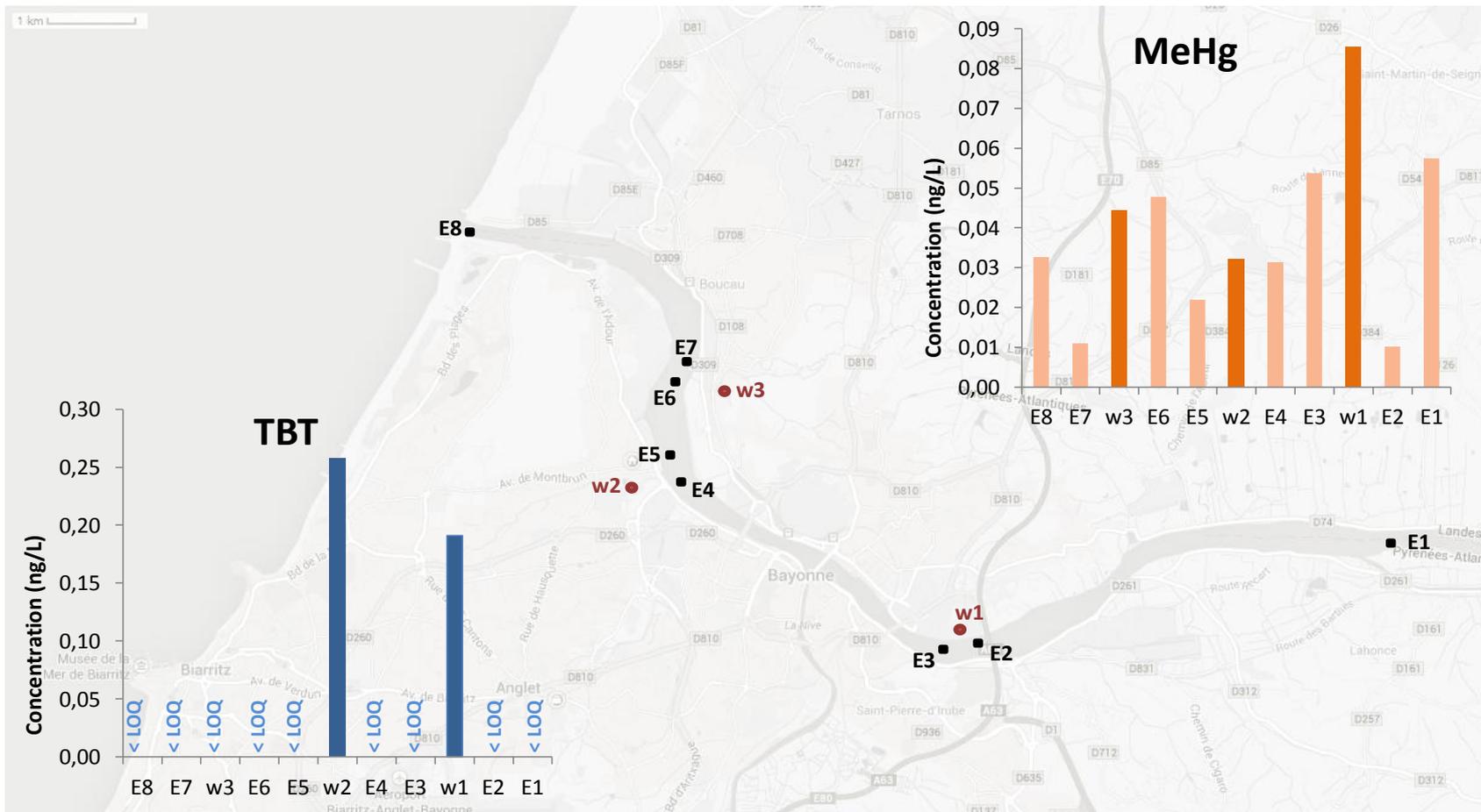
# Screening de ces molécules dans les eaux et eaux de rejets dans l'estuaire de l'Adour et la détermination des sources



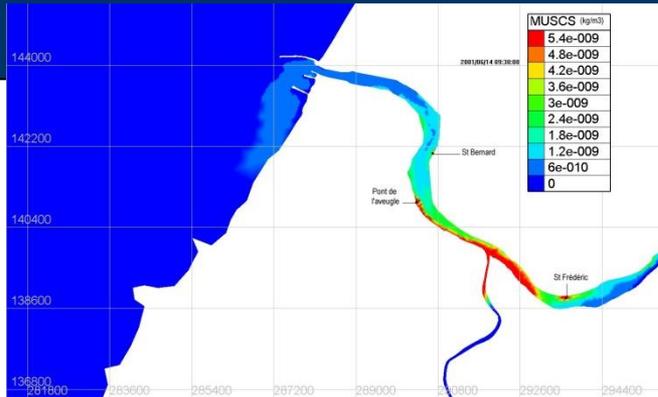
# Screening de ces molécules dans les eaux et eaux de rejets dans l'estuaire de l'Adour et la détermination des sources



# Screening de ces molécules dans les eaux et eaux de rejets dans l'estuaire de l'Adour et la détermination des sources



# Conclusion et Perspectives



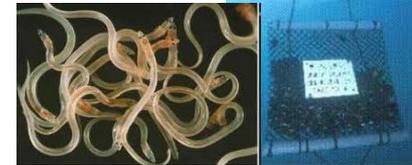
- Les substances ciblées sont toutes présentes dans les eaux entrant et sortant de STEP
- Les taux d'abattement des STEP vis à vis de ces molécules sont faibles voire nuls
- Il y a un fort apport journalier dans l'estuaire aval mais qui est complètement dilué par les apports amont

## Mieux comprendre la réactivité

- Dans chaque STEP
- Dans le milieu (dispersion/accumulation/transformation)

## Mieux connaître l'impact

- toxicité chronique



## Optimiser les techniques de traitement

- Procédés d'oxydation avancés

