

# MICROPOLIT

## « ETAT ET EVOLUTION DE LA QUALITE DU MILIEU LITTORAL SUD AQUITAIN »



**La Nouvelle-Aquitaine et l'Europe**  
*agissent ensemble pour votre territoire*



Journée MIRA 29/11/2018



PERIODE D'EXECUTION Phase 1: octobre 2016 à janvier 2020

FINANCEMENTS: Fonds européens FEDER (2555 keuros) et AEAG (46 keuros)

## PARTENAIRES UPPA

IPREM-LCABIE  
IFREMER-LRHA  
IPREM-ECP  
IPREM-EEM  
IVS-SIAME  
INRA-ECOBIOIP  
LMAP

chimie analytique et environnementale  
ressources halieutiques  
réactivité chimique et procédés de traitement  
microbiologie de l'environnement  
modélisation hydrologique  
écologie des poissons  
traitement statistique et modélisation

Une soixantaine de  
personnels techniques  
et chercheurs

## AUTRES PARTENAIRES

IMA, Centre de la Mer, LAPHY, RIVAGES PROTECH

## COLLABORATIONS

EPOC, UPV



INRA  
SCIENCE & IMPACT



# Les micropolluants et les nouvelles préoccupations

## SUBSTANCES PRIORITAIRES

Ex: PCB, HAP, métaux,...

On sait les mesurer et on connaît les risques

## SUBSTANCES EMERGENTES

Ex: Pharmaceutiques, détergents, plastifiants, parfums, produits de soin corporels,...

On sait qu'ils sont présents mais on ne connaît pas les risques voire on ne sait pas qui ils sont

Pas de surveillance et de contrôle

Pas d'info sur les concentrations et les effets

Pas de réglementation

**Groupe 2: substances prioritaires**  
objectif national réduction de 30% en 2015 par rapport à 2004.

33 substances prioritaires DCE dont 15 non incluses Dir. 76/464/CE

PentabromodiphénylEthers  
Pentachlorobenzène  
Chlorocyclanes C10-13  
Nonylphénols, Tributylétain  
Octylphénols, Fluoranthène  
Atachlore, Chlorfervinphos  
Chlorpyrifos, DiEthylhexylPhthalates  
Diuron,  
Isoprothuron

HAPs, Anthracène, Endosulfan,  
Nickel, Plomb, Dichloromethane,  
Benzène, Naphtalène  
Atrazine, Simazine, Trifluraline

Zinc, Cuivre, Chrome, Ammoniaque,...

Cadmium  
Mercure  
Hexachlorobenzène  
Hexachlorobutadiène  
Hexachlorocyclohexane  
Pentachlorophenol  
1,2-Dichloroethane  
Trichloromethane  
Trichlorobenzène

DDT, DDD, DDE  
Aldrine  
Dieldrine  
Endrine  
Isodrine  
Tétrachlorure de Carbone  
Perchloroethylene  
Trichloréthylène

liste II directive 76/464/CE  
139 substances

**Groupe 3: autres substances dites pertinentes**  
objectif national réduction de 10% en 2015 par rapport à 2004.





# 140 Micropolluants prioritaires et émergents suivis dans 3 matrices

<b>Musks</b> ADBI AHMI MA ATII HHCb AHTN MX MM MK HHCb-lactone	<b>PAH</b> Naphtalene Acenaphtylene Acenaphtrene Fluorene Phenanthrene Anthracene Fluoranthene Pyrene Chrysene Benzo[a]anthracene Benzo[b]fluoranthene Benzo[k]fluoranthene Benzo[a]pyrene Indeno[1,2,3-cd]pyrene Dibenzo[a,h]anth Benzo[g,h,i]perylene <b>Mercury species</b> IHg MMHg	<b>PCB</b> PCB 18 PCB 28 PCB 31 PCB 52 PCB 44 PCB 101 PCB 149 PCB 118 PCB 153 PCB 138 PCB 180 PCB 194 <b>Alkylphenols</b> NP 4tOP 4nOP NPEO1 NPEO2	<b>OCP</b> Aldrin Alpha BHC Beta BHC Delta BHC Dieldrine α-Endosulfan β-Endosulfan Endosulfan Sulfate Endrin Endrin Aldehyde Endrin Ketone Gamma BHC Heptachlor Heptachlor Epoxide Methoxychlor 4,4'-DDD 4,4'-DDE 4,4'-DDT	<b>Pharmaceuticals</b> Acetazolamide Acide acétylsalicylique Acide niflumique Acide oxolinique Acetaminophen Amoxiciline Ampicilline Amiodarone Aténolol Azithromycin Cafféine Carbamazepine Ciprofloxacine Clarithromycine Cyclophosphamide Diclofénac Diosgenine Doxycycline Erythromycine A 17-βestradiol (E2) Estrone (E1) 17-α-éthinyloestradiol (EE2) Flumequine Gemfibrozil Hydrochlorothiazide Hydroxycarbamide Ibuprofène Josamycin Ketoprofene Losartan Métoprolol Métronidazole 19-Norethindrone Norfloxacine Ofloxacine Oxazepam Lorazépam Nordiazépam Phenazone Piperacillin Rifampicin Roxithromycine Spiramycine Sulfadiazine Sulfamethazine Sulfaméthoxazole Tétracycline Trimethoprime Tylosine
<b>Sunscreens</b> 3-BC Benzophenone 3 4-MBC OD-PABA EHMC OC				
<b>Metals</b> Titanium Vanadium Chromium Manganese Cobalt Nickel	Copper Zinc Arsenic Selenium Strontium Molybdenum	Silver Cadmium Tin Antimony Barium Lead	Thorium Uranium Aluminium Iron	

+ 500 molécules en  
screening non spécifique



Action 2





# Identification des molécules et des sources



Action 2



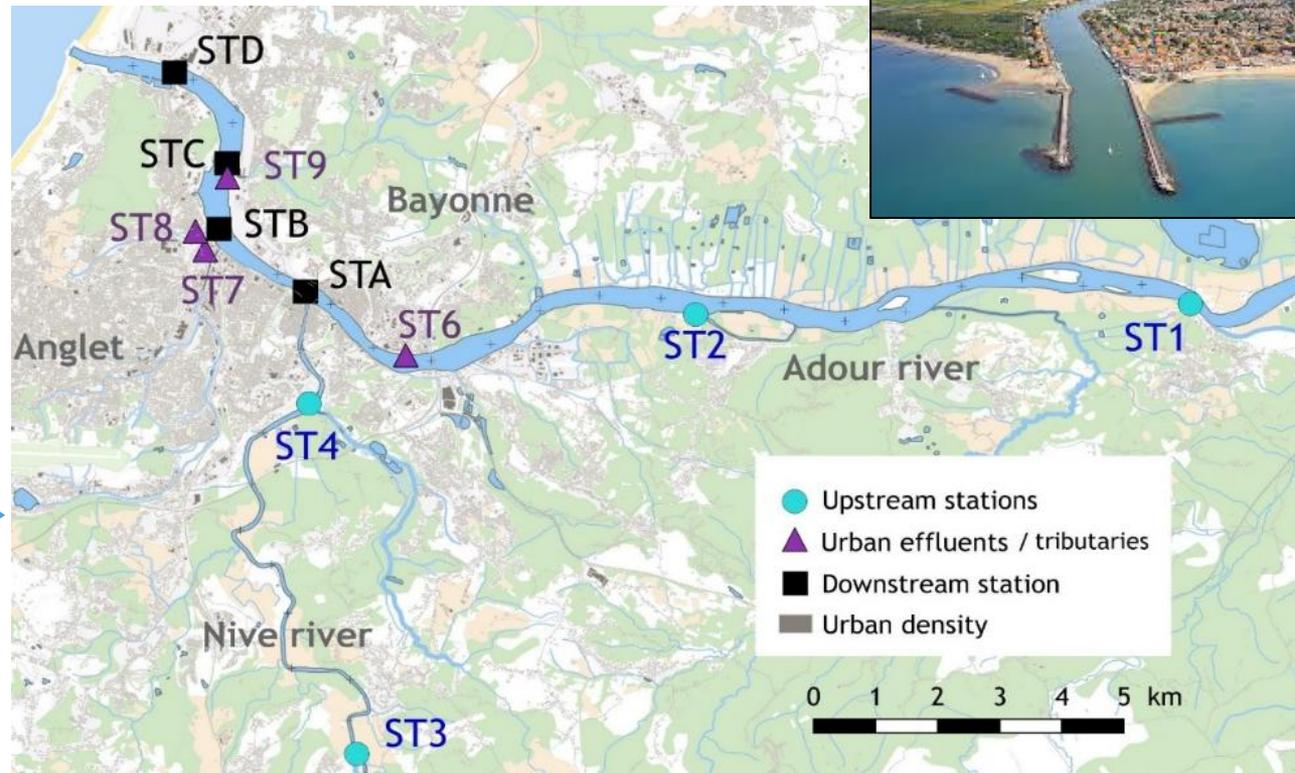
# Niveaux de micropolluants dans l'estuaire de l'Adour



Zone d'étude s'étend entre :

**La limite d'intrusion saline & l'embouchure océanique**

3 campagnes de terrain:



Dans cette zone :

➔ **3 types de site**



## Aval

Du pont du saint esprit à l'embouchure  
Echantillonnage dans le chenal

## Zone Urbaine

Tissu urbain d'Anglet/Bayonne/Biarritz  
Echantillonnage des berges

## Amont

De la limite d'intrusion saline (Urt sur l'Adour & Ustaritz sur la Nive) à la zone urbaine  
Echantillonnage des berges

# Niveaux de micropolluants dans l'estuaire de l'Adour

Amont Urbain Aval  
1 2 3 4 6 7 8 9 A B C D

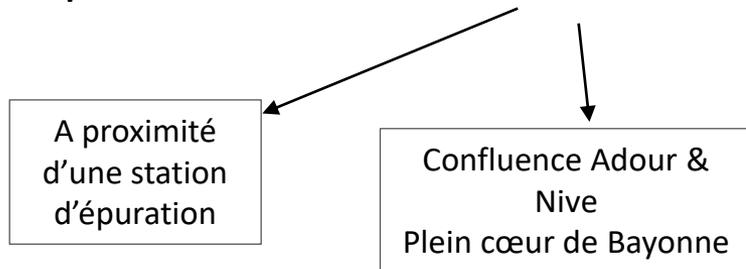
## PROFIL POUR LES SUBSTANCES PRIORITAIRES

Données obtenues en **Mai 2017** pour les eaux de l'estuaire

« Heat map » : Outil visuel nous permettant d'identifier les zones les plus marquées par la présence des polluants.

### Tendances générales:

- Les eaux de la **zone urbaine** présentent des concentrations relatives en micropolluant plus importantes
- Plus marquées au niveau de la station **6 et A**



### Metaux

13/16

### Organomercuriels

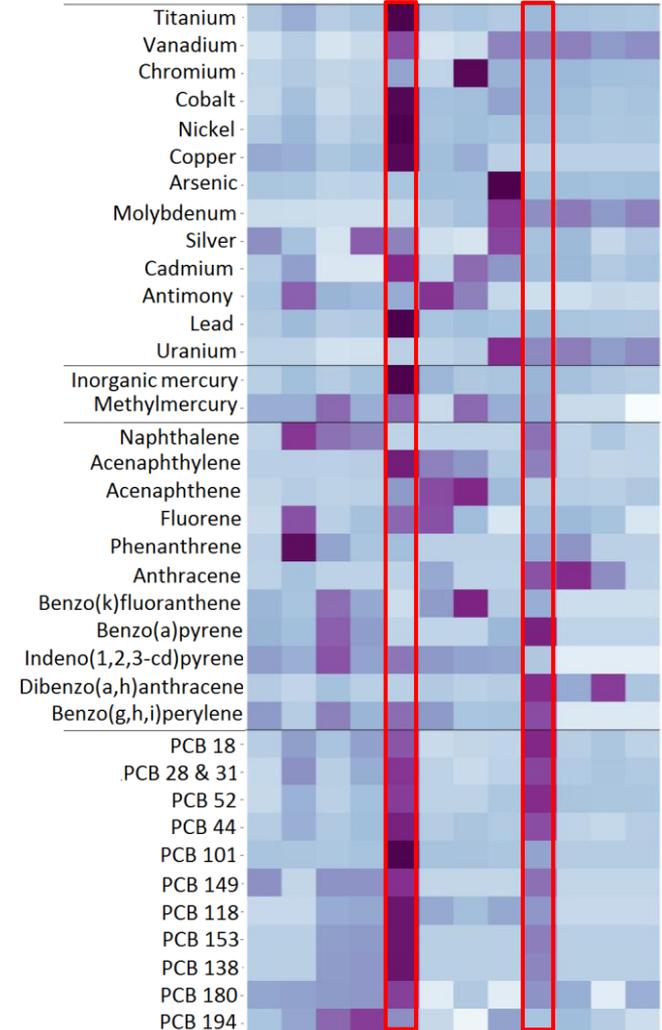
2/2

### HAP

16/16

### PCB

12/12



# Niveaux de micropolluants dans l'estuaire de l'Adour

## PROFIL POUR LES SUBSTANCES ÉMERGENTES

Amont 1 2 3 4 6 Urbain 7 8 9 Aval A B C D

### 5 alkylphenols

4/5

Nonylphenols  
Octylphenol  
Nonyl. ethoxylated  
Nonyl. diethoxylated

### Mêmes tendances générales

### 6 musks

4/9

Galaxolide  
Galaxolide lactone  
Tonalide  
Musk ketone

- Les eaux de la **zone urbaine** présentent des concentrations relatives en micropolluant plus importantes

### 6 sunscreens

5/6

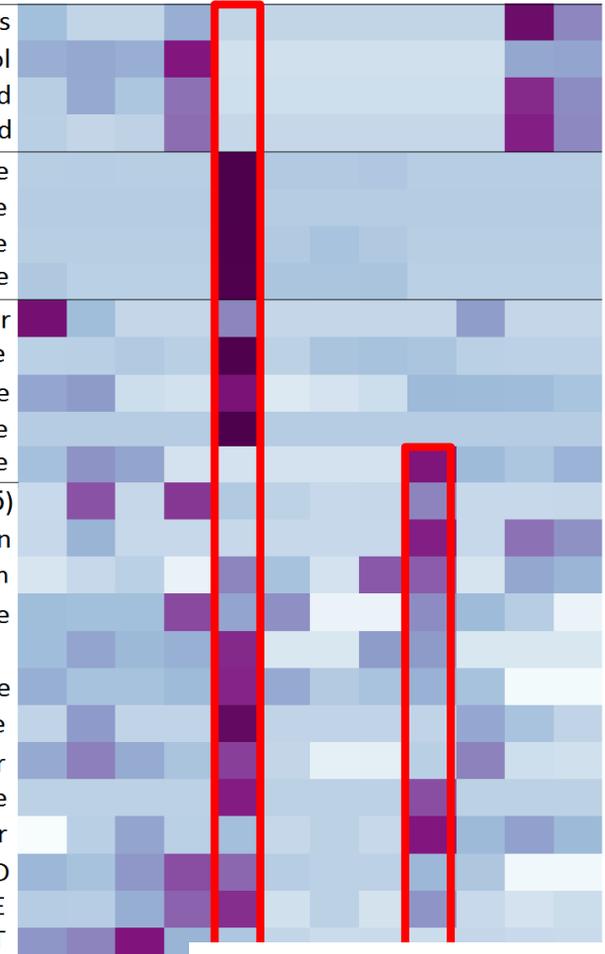
3 Benzylidene camphor  
Oxybenzone  
Enzacamène  
Octocrylène  
Avobenzone

- Plus marquées au niveau de la station **6 et A**

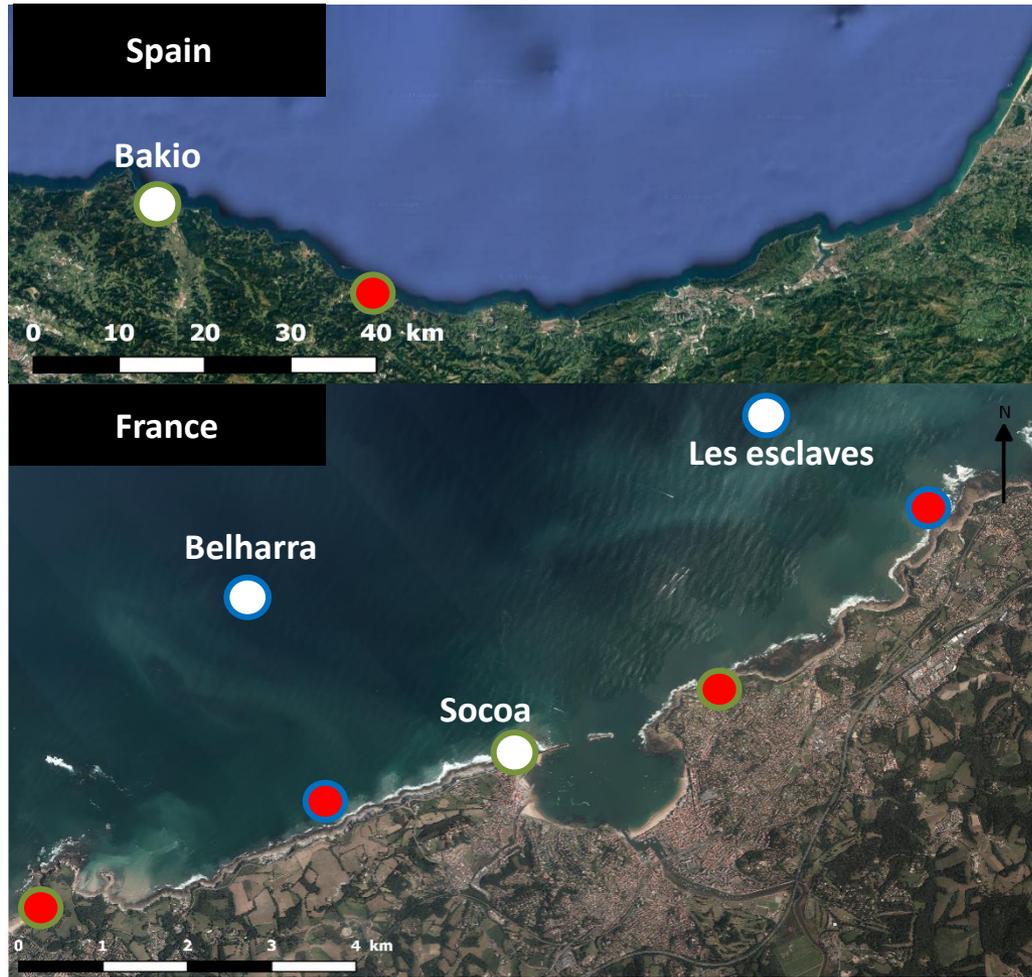
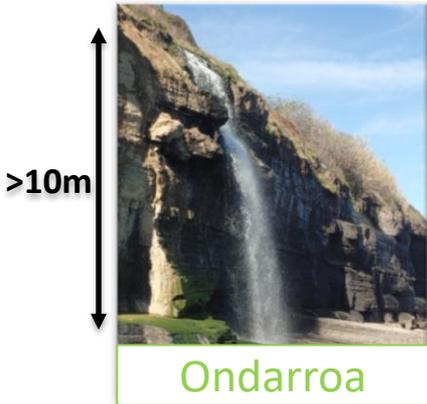
### 8 pesticides

6/8

BHC ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ )  
Endosulfan  
 $\beta$  Endosuflan  
Endosulfan Sulfate  
Endrin  
Endrin aldehyde  
Endrin ketone  
Heptachlor  
Heptachlor epoxide  
Methoxychlor  
DDD  
DDE  
DDT



# Rejets de STEP sur la côte rocheuse



- Control locations in the subtidal zone
- Impacted locations in the subtidal zone
- Control locations in the intertidal zone
- Impacted locations in the intertidal zone

# Rejets de STEP sur la côte rocheuse



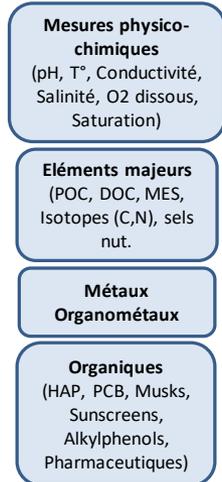
Station d'épuration (STEP)

France -> Guéthary, Erromardie, Urrugne, Hendaye  
 Espagne -> Ondarroa

Eau



Caractérisation des rejets



Nature des rejets de STEP

## Méthodologies



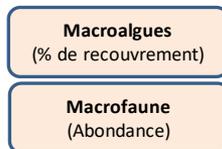
Substrats rocheux

Zone intertidale	Zone subtidale
France -> Erromardie, Hendaye + Socoa Espagne -> Ondarroa + Bakio	France -> Guéthary, Urrugne + Les Esclaves + Belharra

Quadrats



Impact des rejets sur la diversité et la structure des communautés benthiques

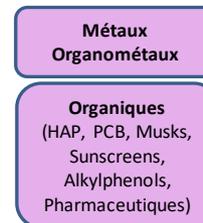


Identification d'espèces Bioindicatrices

Organismes



Bioaccumulation à différents niveaux trophiques

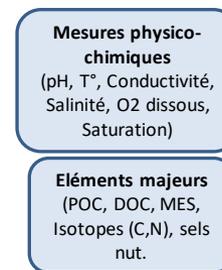


Identification d'espèces Bioaccumulatrices

Eau



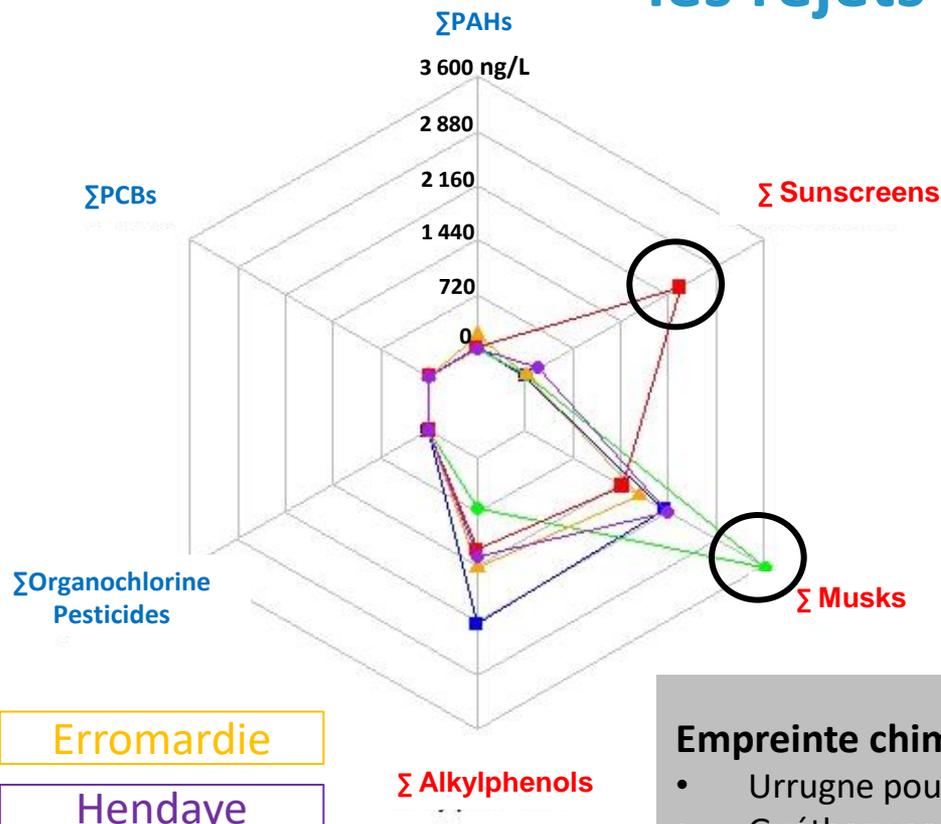
Caractérisation du milieu



Caractéristiques du milieu récepteur

# Analyse des micropolluants organiques dans les rejets de STEP

66 molécules analysées  
dont 29 en dessous des limites de détection



Erromardie

Hendaye

Ondarroa

Guéthary

Urrugne

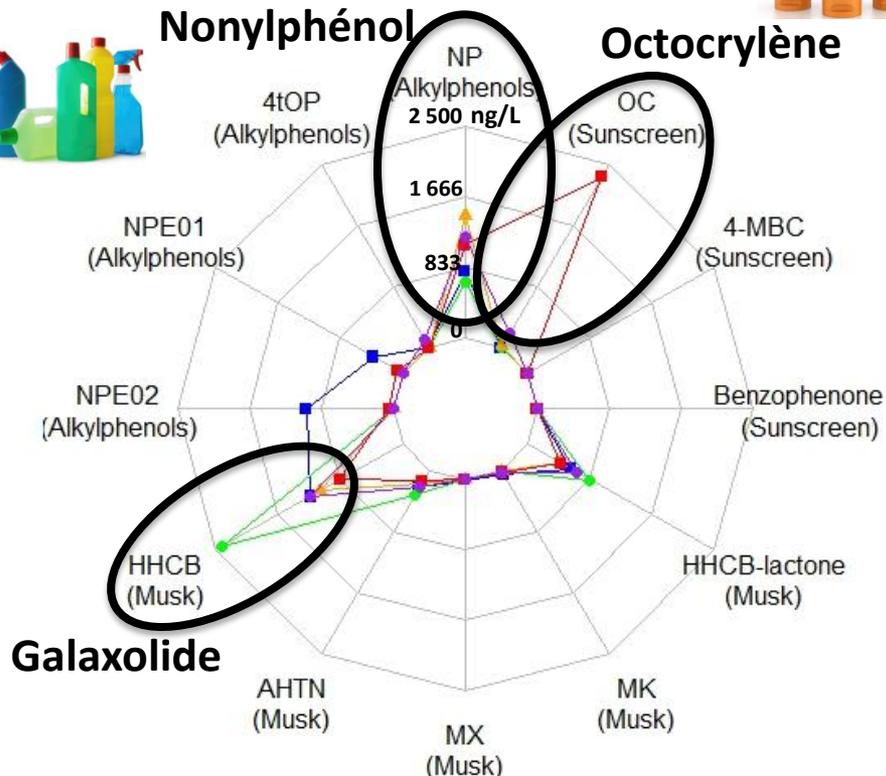
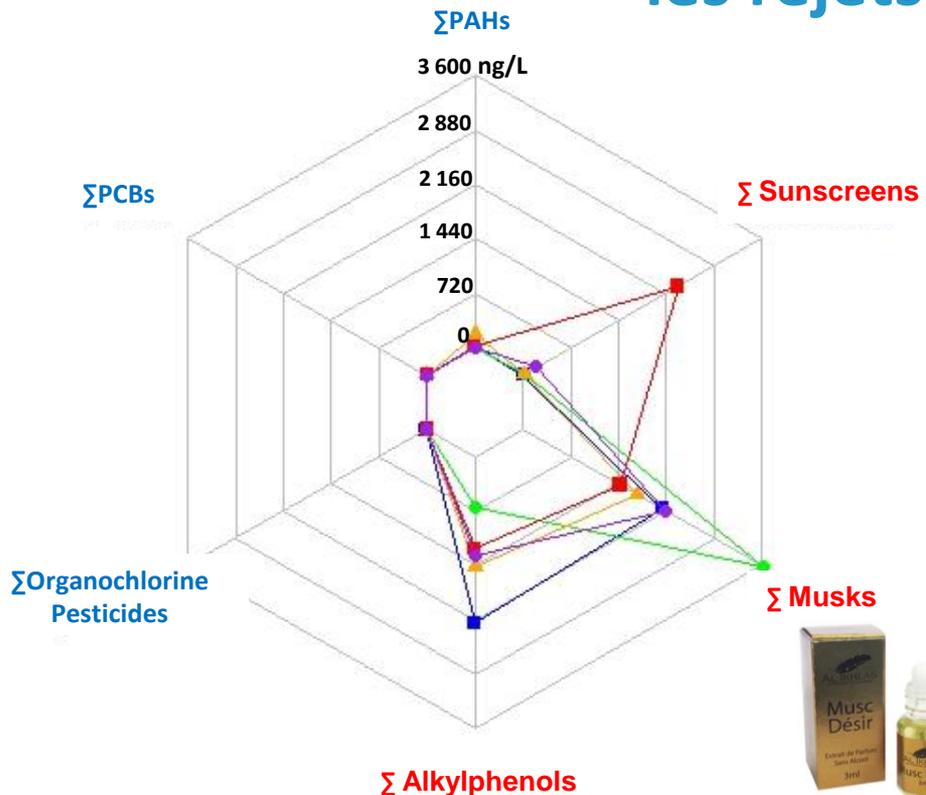
**Empreinte chimique** des différentes STEP **similaire**, excepté à :

- Urrugne pour les Sunscreens (2 344 ng/L / < 209 ng/L)
- Guéthary pour les Musks (3 613 ng/L / < 2 145 ng/L)

**Faibles concentrations** des substances **prioritaires** <NQE

**Fortes concentrations** des substances **émergentes**

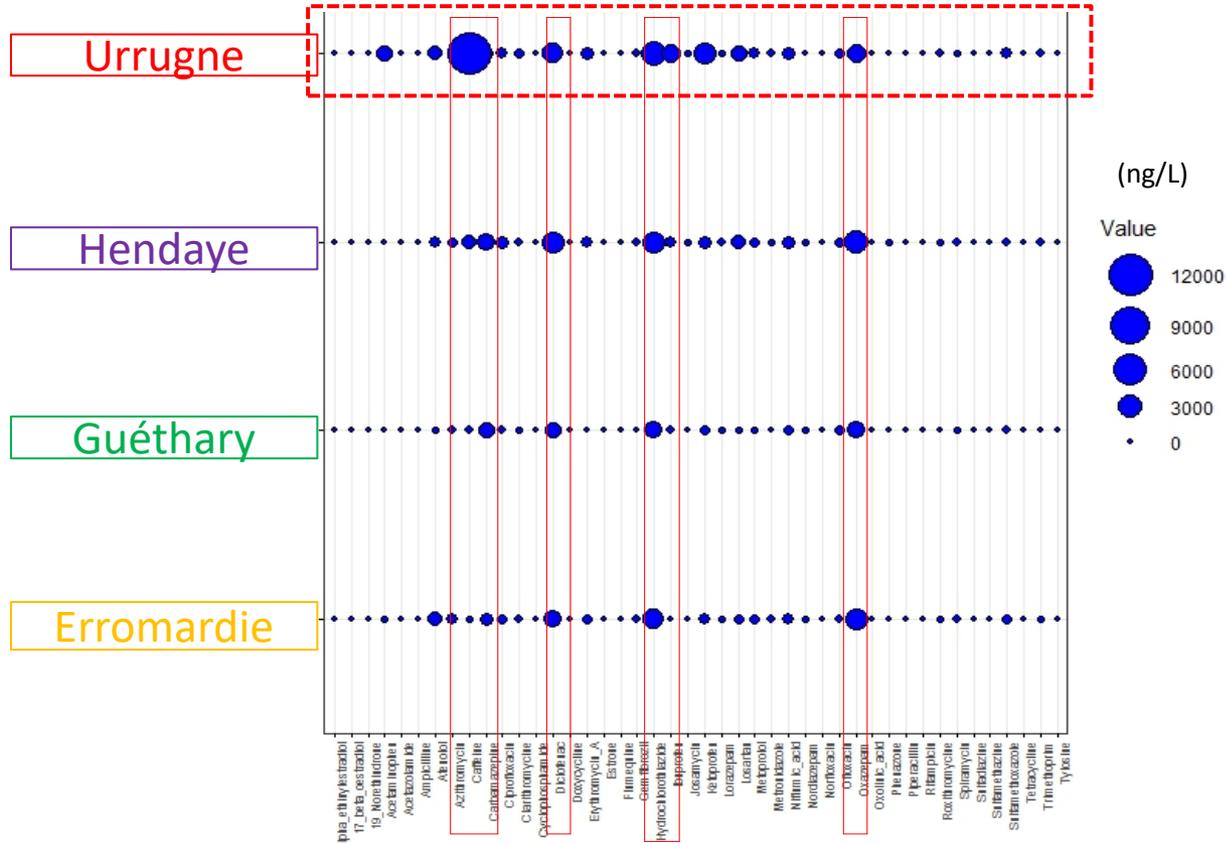
# Analyse des micropolluants organiques dans les rejets de STEP



3 molécules émergentes ressortent en plus forte concentration :

- **Nonylphénol** (famille des Alkylphenols) > 670 ng/L
- **Octocrylène** (famille des Sunscreens) : max = 2 334 ng/L à Urrugne
- **Galaxolide** (famille des Musks) > 830 ng/L, max = 2 423 ng/L à Guéthary

# Analyse des pharmaceutiques dans les rejets de STEP



Carbamazépine



Anti-convulsant

Diclofénac



Anti-inflammatoire

Hydrochlorothiazide



Anti-hypertenseur

Ketoprofen



Anti-inflammatoire

Losartan



Anti-hypertenseur

Ibuprofen



Anti-inflammatoire

Oxazepam



Anxiolytique



Caféine



Action 2



# Analyse des micropolluants organiques dans le biote



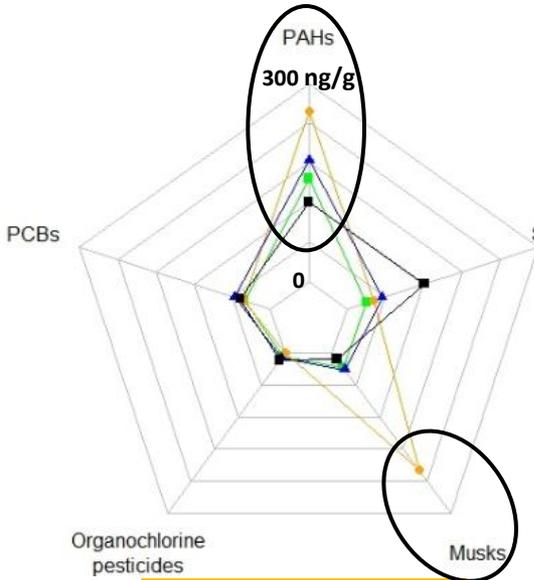
*Enteromorpha spp.*



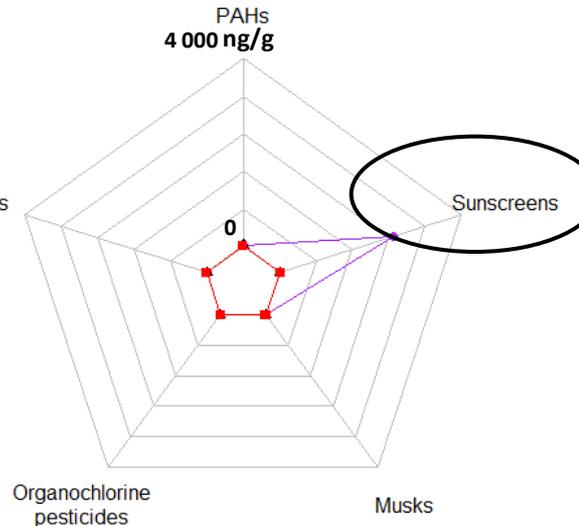
*Gelidium spp.*



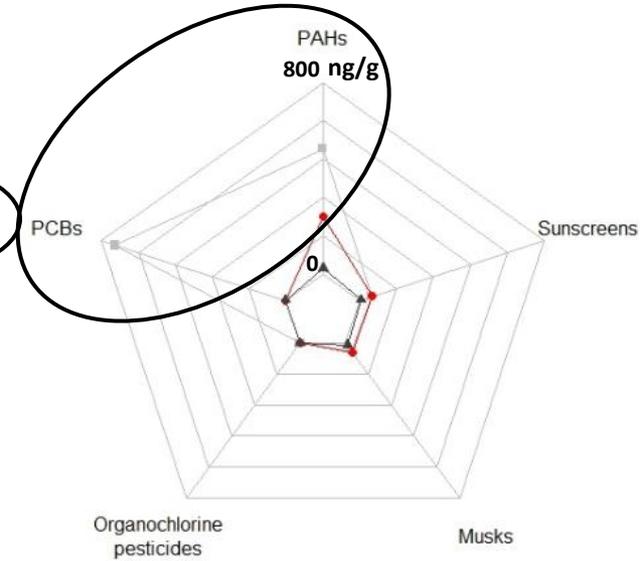
Eponges



- Erromardie
- Ondarroa
- Guéthary
- Bakio



- Hendaye
- Socoa
- Urrugne
- Bakio



- Socoa
- Urrugne
- Belharra

# Analyse des pharmaceutiques dans le biote



Azitromycine (Antibiotique)



Ibuprofen (Anti-inflammatoire)



Ketoprofen (Anti-inflammatoire)

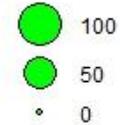


Metoprolol (Hypertenseur)



Rifampicine (Antibiotique)

Value (ng/g)



Action 2



# Micropolluants identifiés en fortes concentrations

Eau de  
STEP

-VS-

Biote

## Micropolluants organiques :

- **Galaxolide (max : 2 423 ng/L)**
- Nonylphénol (max : 1 449 ng/L)
- **Octocrylène (max : 2 334 ng/L)**

## Micropolluants Pharmaceutiques :

- **Ibuprofen (max : 1 660 ng/L)**
- **Oxazepam (max : 2 911 ng/L)**
- **Ketoprofen (max : 2 472 ng/L)**
- Caféine (max : 12 360 ng/L)
- Carbamazépine (max : 1 127 ng/L)
- Diclofénac (max : 2 436 ng/L)
- Hydrochlorothiazide (max : 3 068 ng/L)
- Losartan (max : 1 105 ng/L)

## Micropolluants organiques :

- **Galaxolide (max : 136 ng/g)**
- Naphtalène (max : 426 ng/g)
- Benzo[b]fluoranthene (max : 93 ng/g)
- Dibenzo[a,h]anth (max : 385 ng/g)
- PCB 28 (max : 703 ng/g)
- **OC (max : 3 765 ng/g)**
- Acenaphthene (max : 86 ng/g)
- Phenanthrene (max : 48 ng/g)
- Fluoranthene (max : 14 ng/g)
- Benzo[k]fluoranthene (max : 28 ng/g)
- Musk Ambrette (max : 50 ng/g)

## Micropolluants Pharmaceutiques :

- **Ibuprofen (max : 67 ng/g)**
- **Oxazepam (max : 96 ng/g)**
- **Ketoprofen (max : 60 ng/g)**
- Azitromycine (max : 148 ng/g)
- Metoprolol (max : 99 ng/g)
- Rifampicine (max : 78 ng/g)

# Micropolluants dans les sédiments du Gouf de Capbreton



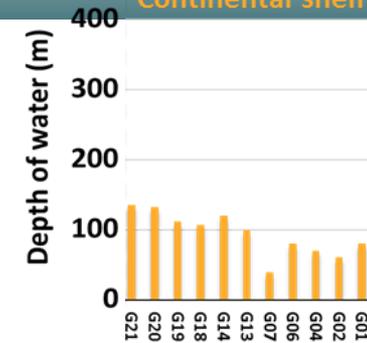
## 24 surface sediment stations

11 continental shelf stations  
13 canyon stations

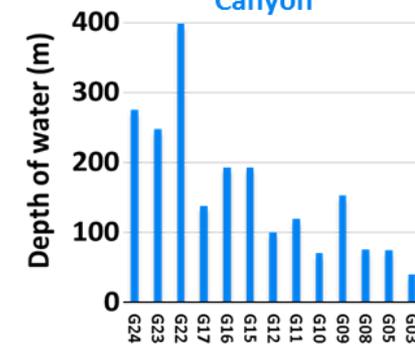
## HaPoGe

Habitats, Pollutants, Geology (Hervé Gillet)  
In July 2017, HROV (Ifremer), Sample grab

### Continental shelf

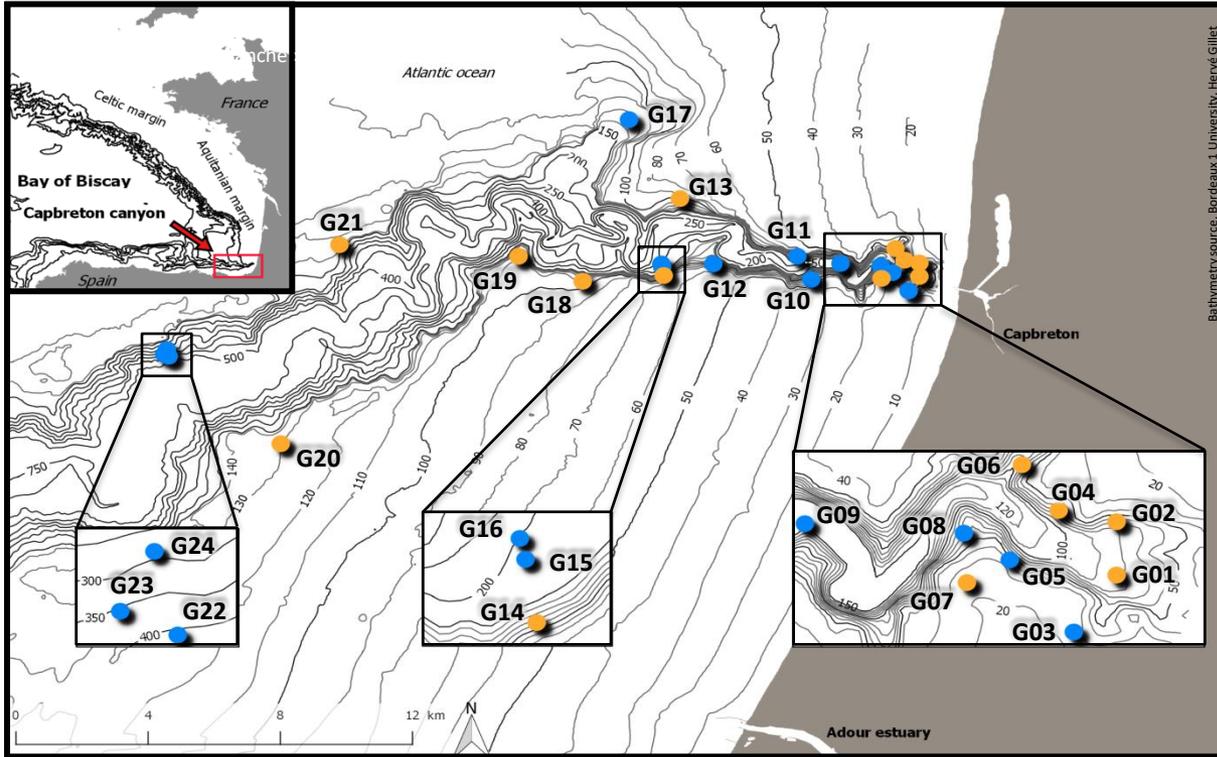


### Canyon



Distance to the coast

● Continental shelf  
● Canyon



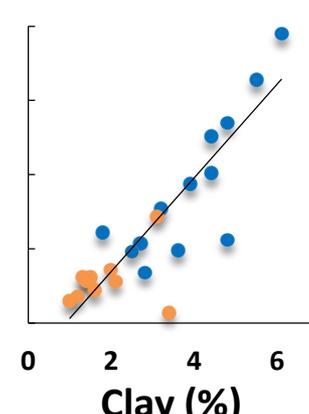
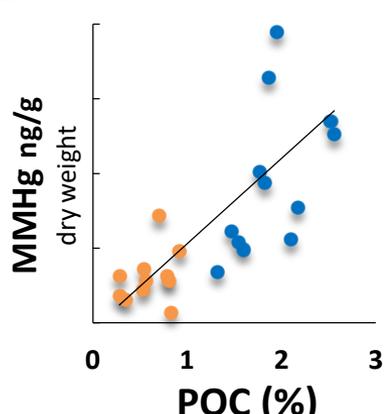
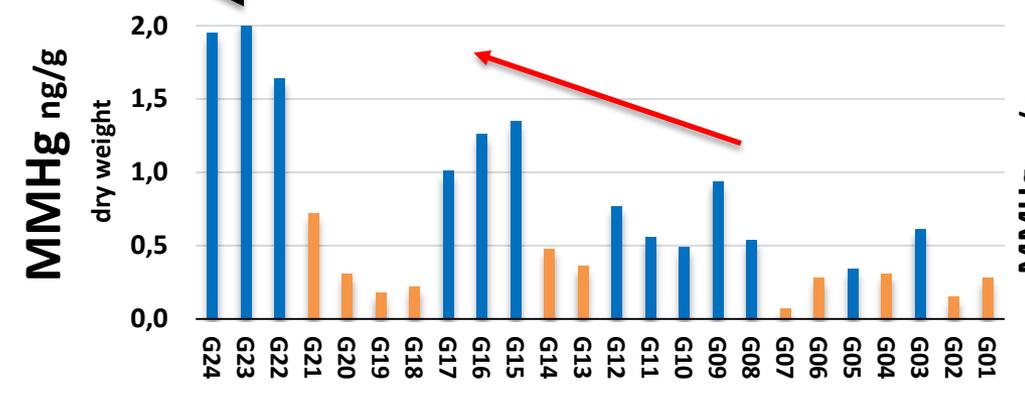
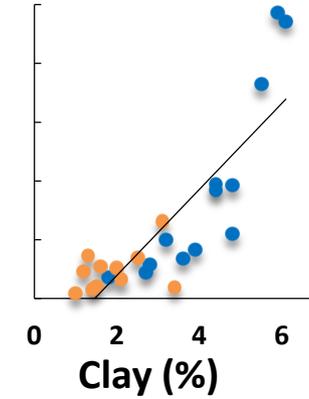
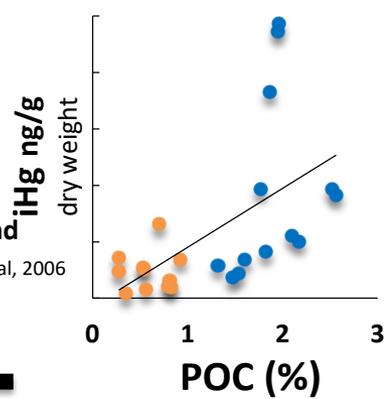
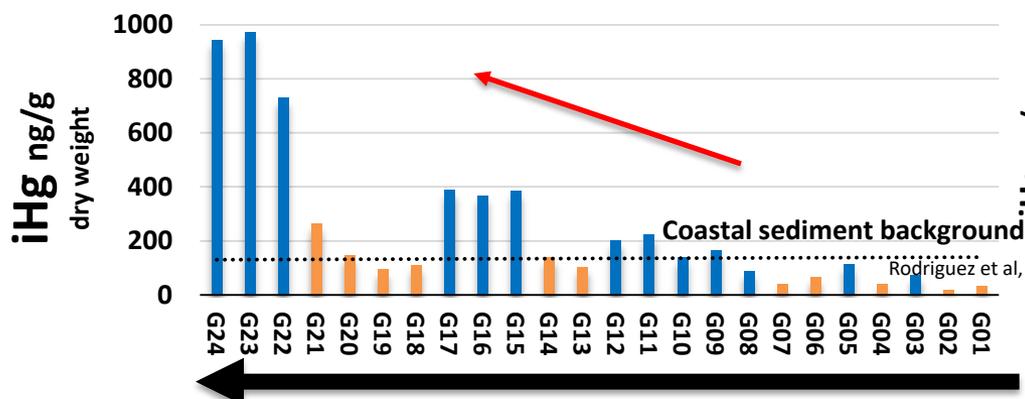
Bathymetry source: Bordeaux 1 University, Hervé Gillet



Action 2

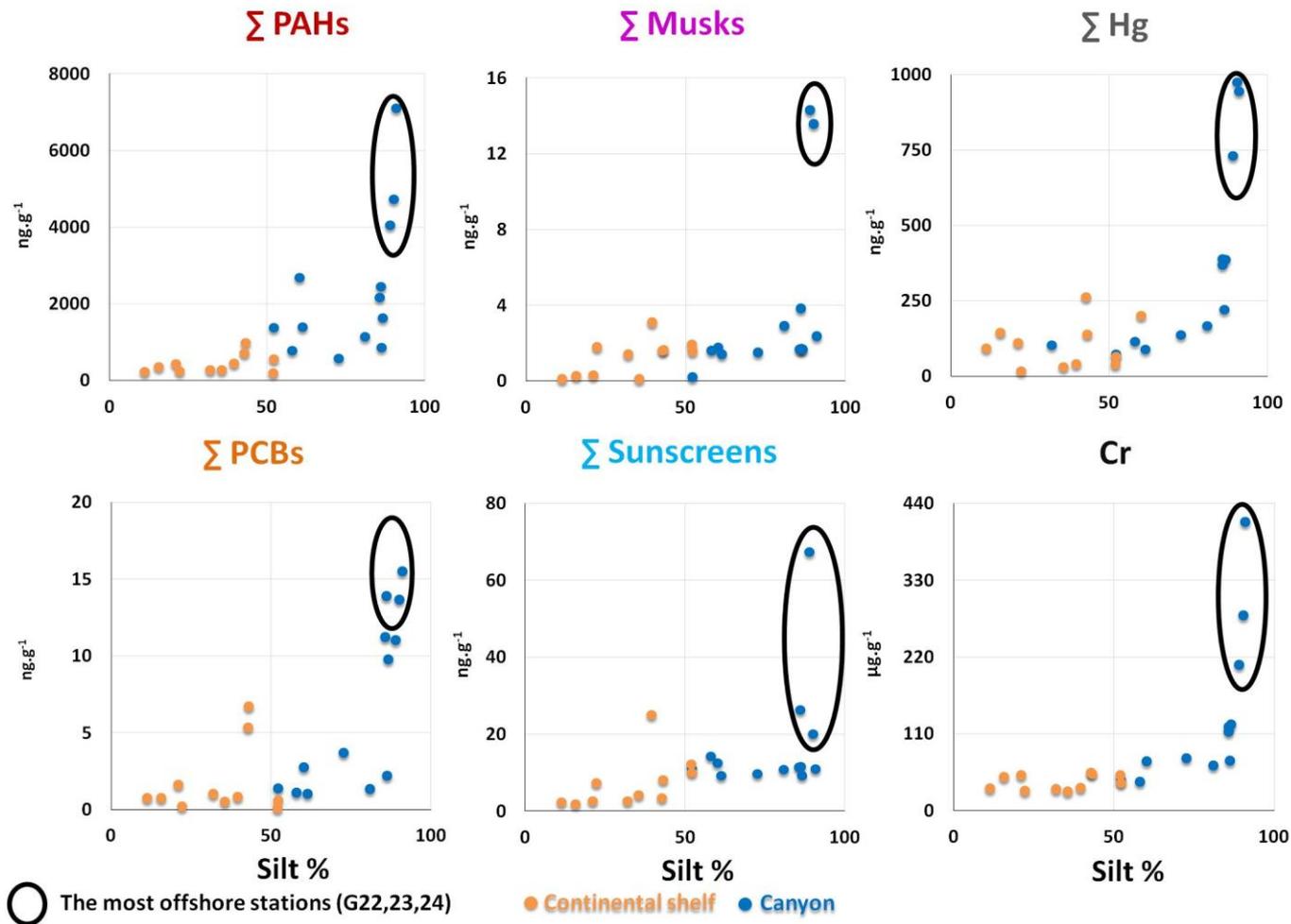


# Micropolluants dans les sédiments du Gouf de Capbreton



- Différences de concentration entre les sédiments du canyon et ceux du plateau continental adjacent
- Les sédiments fins des stations les plus profondes concentrent le mercure

# Micropolluants dans les sédiments du Gouf de Capbreton



- Concentrations les plus fortes pour les stations les plus éloignées (G22, 23, 24).
- Processus de concentration des micropolluants dans les sédiments fins



# Réactivité et résilience naturelle

# Transformations des micropolluants dans les sédiments

## Incubations de sédiments



## Micropolluants

Hg sp

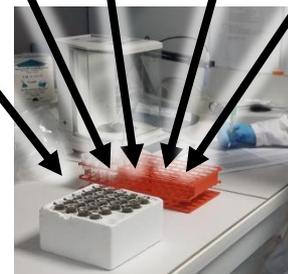
HHCB

AHTN

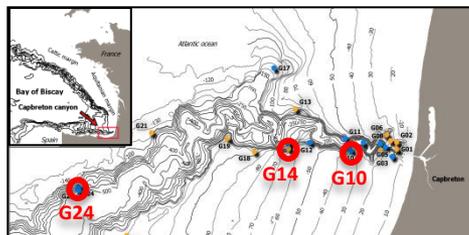
ODPABA

CBZ

100ppb



## Focus sur 3 stations



Distance à la côte



Abiotic condition

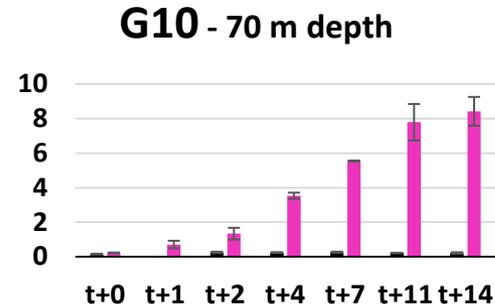
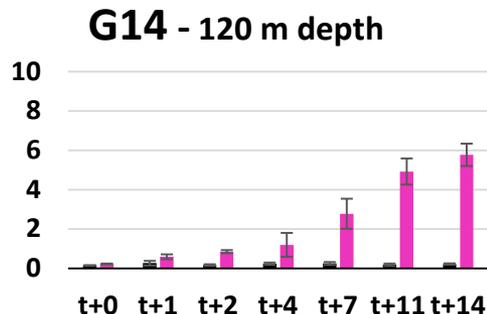
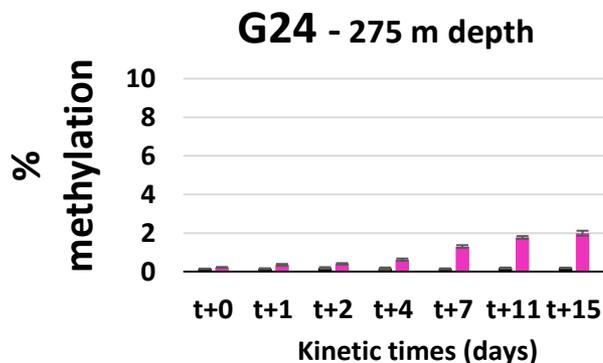
Biotic condition

Incubations in dark, in situ temperature

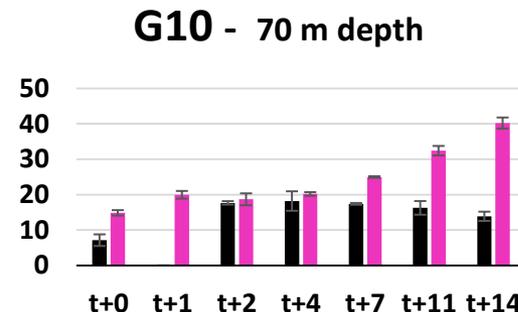
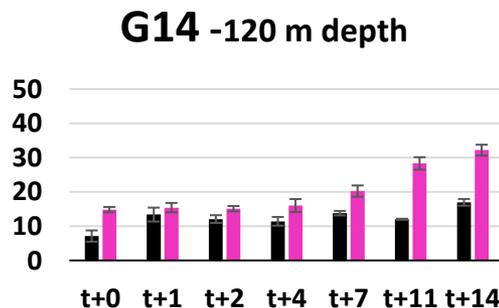
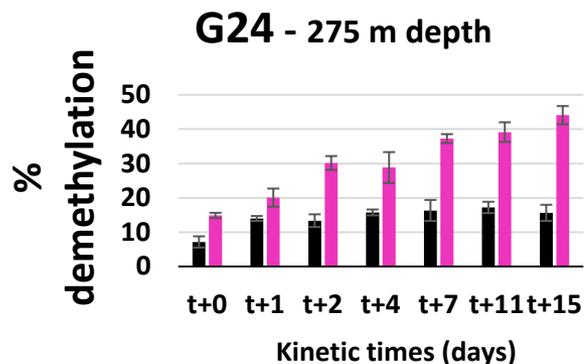
## Cinétique de dégradation des micropolluants

# Transformations des micropolluants dans les sédiments

- Methylation potential:



- Demethylation potential:

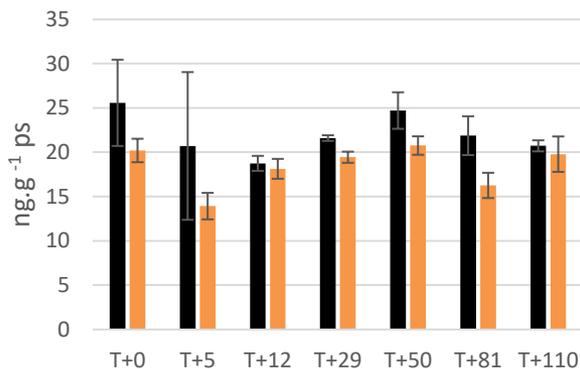


■ Abiotic condition    ■ Biotic condition

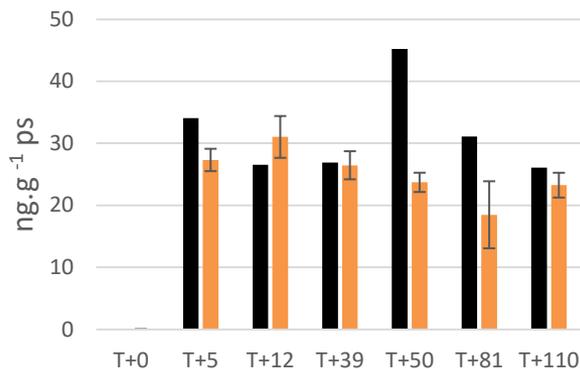
# Transformations des micropolluants dans les sédiments

## Réactivité HHCB

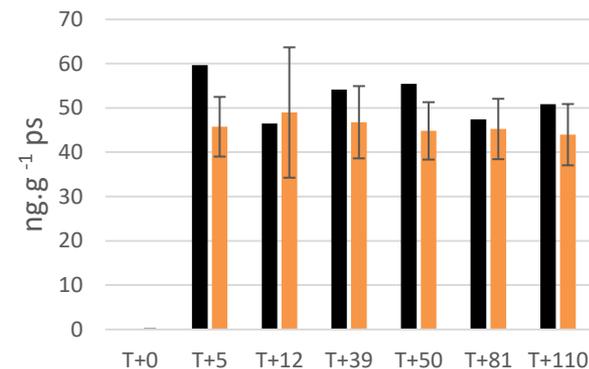
G25



G14



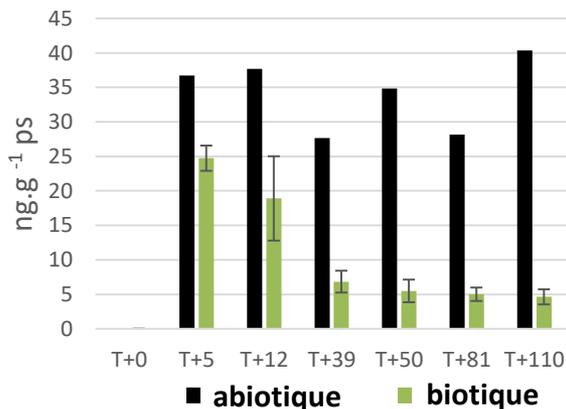
G10



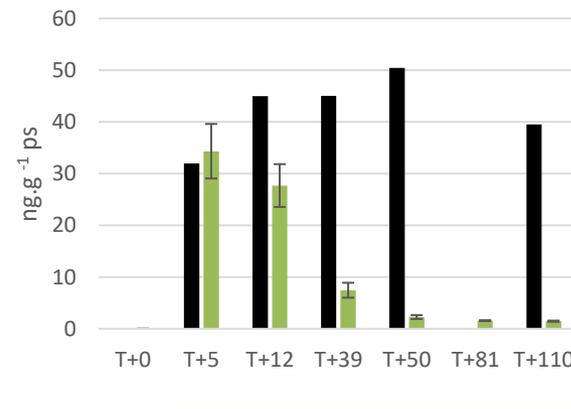
■ abiotique ■ biotique

## Réactivité OD-PABA

G14



G10



■ abiotique ■ biotique

# Evaluation des traitements tertiaires et devenir dans le milieu naturel

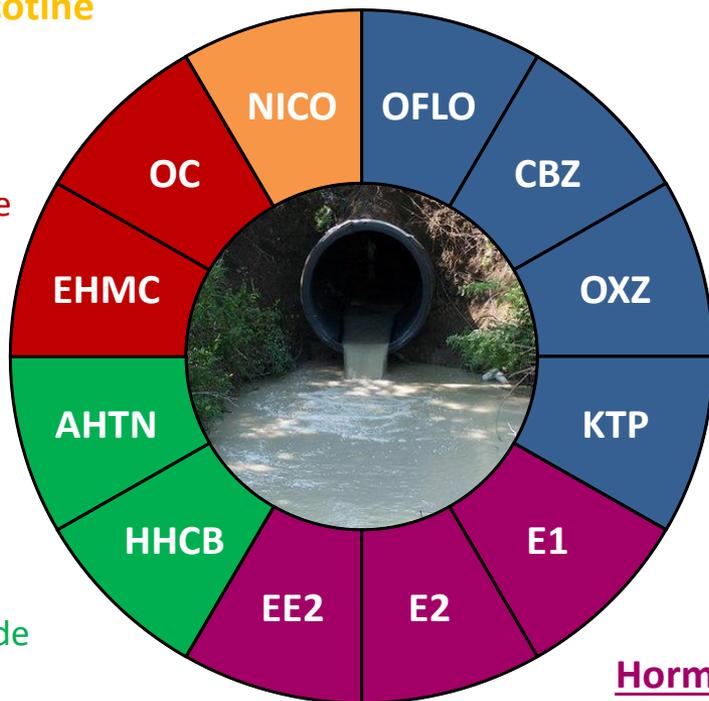
# Traitements tertiaires et devenir dans le milieu récepteur

Cocktail de polluants étudiés : 12 molécules retrouvées suite aux campagnes de l'action 2



Nicotine

## 12 micropolluants



Pharmaceutiques :

OFLO : Ofloxacine

CBZ : Carbamazépine

OXZ : Oxazépan

KTP : Kétoprofen

Sunscreens :

EHMC : EthylHexyl Methoxycinnamate

OC : Octocrylène



Muscs :

HHCB : Galaxolide

AHTN : Tonalide



Hormones :

E1 : Estrone

E2 : 17 $\beta$ -Estradiol

EE2 : 17 $\alpha$ -EthinylEstradiol

# Matériel et méthodes : 6 matrices

Eau Ultrapure

Réactivité  
théorique

Eau de Sortie de STEU  
(Après traitements  
secondaires)

Non Filtrée

Filtrée  
( $<0,45 \mu\text{m}$ )

Impact MES

Influence  
 $\text{NO}_3^-$ , MOD

Eau d'Entrée de STEU  
(Avant traitements  
primaires)

Non Filtrée

Filtrée  
( $<0,45 \mu\text{m}$ )

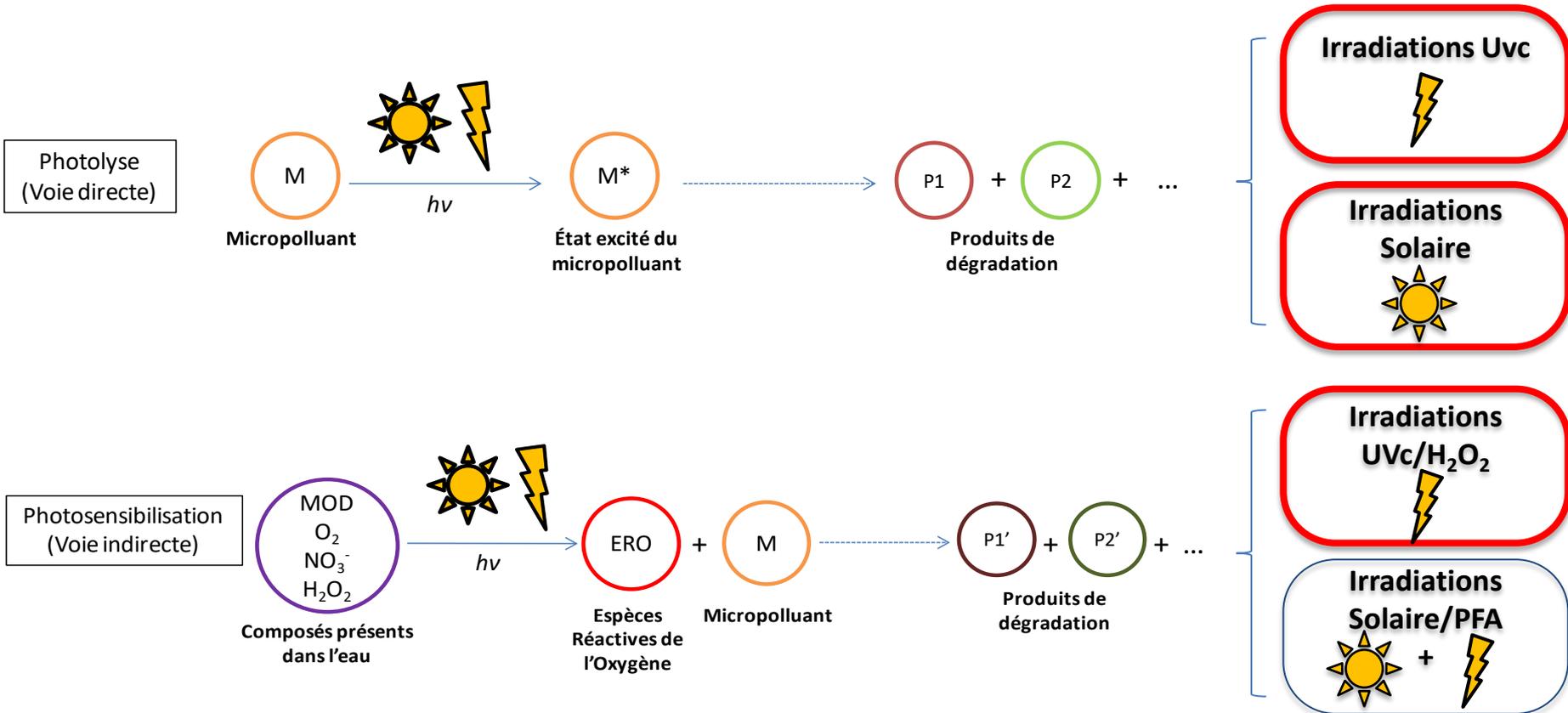
Non Filtrée et  
Autoclavée

Rôle bactéries

5

# Traitements tertiaires et devenir dans le milieu récepteur

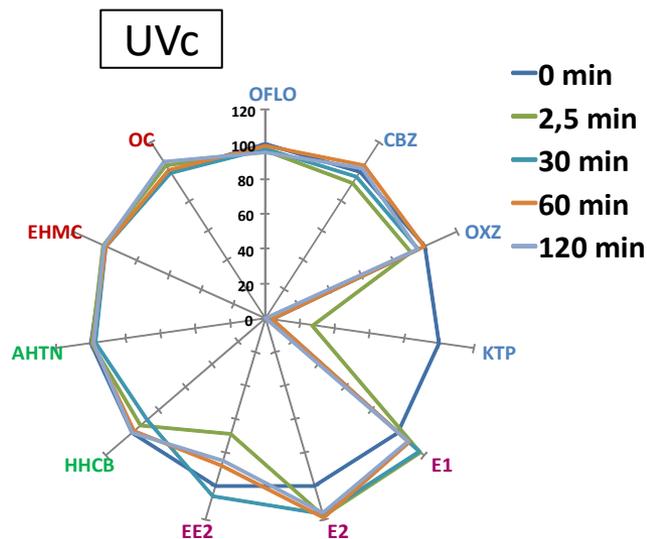
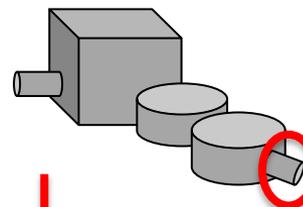
## 4 conditions de traitements photochimiques



# Traitements tertiaires et capacité de résilience du milieu récepteur

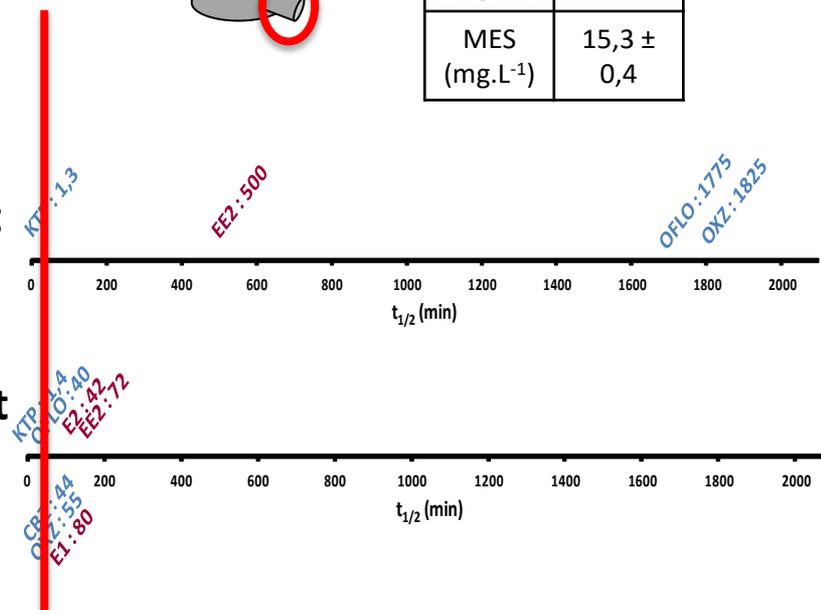
## Exemple de résultat: Eau sortie STEP

	Eau de Sortie
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol.L <sup>-1</sup> )	242,5 ± 24,5
COD (mg.L <sup>-1</sup> )	3,9 ± 0,3
MES (mg.L <sup>-1</sup> )	15,3 ± 0,4



Traitement UVC

Traitement UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

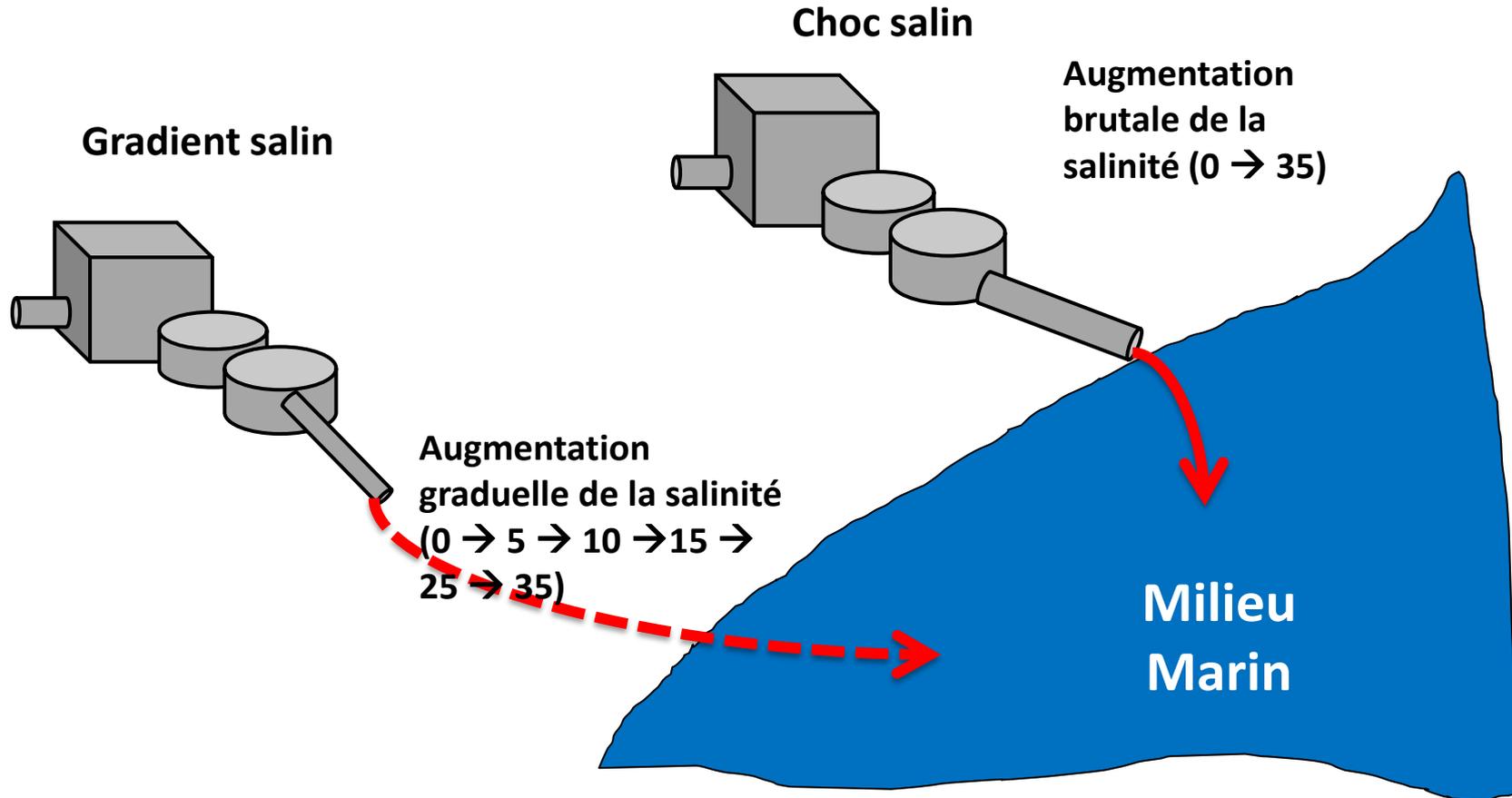


**Temps de traitement réel en STEP = 1 - 2 min**

- **KTP** est photodégradé par les UVC
- Traitement inactif pour tous les autres micropolluants testés
- traitement UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plus efficace
- traitements tertiaires ont très peu d'impact sur les micropolluants

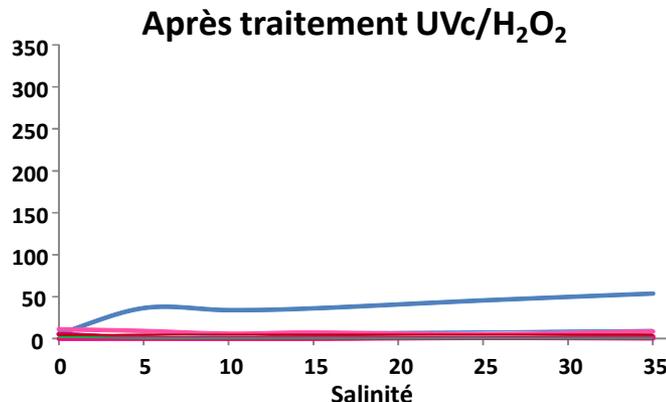
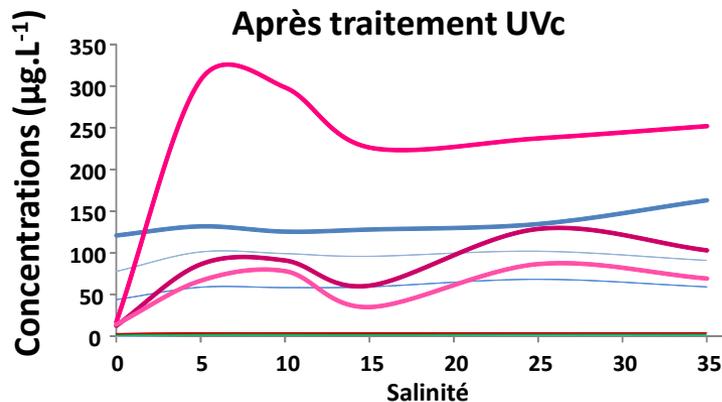
# Traitements tertiaires et capacité de résilience du milieu récepteur

## *Simulations de rejet dans le milieu naturel*

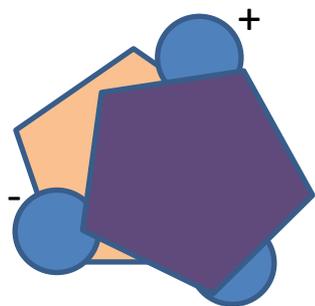


# Traitements tertiaires et capacité de résilience du milieu récepteur

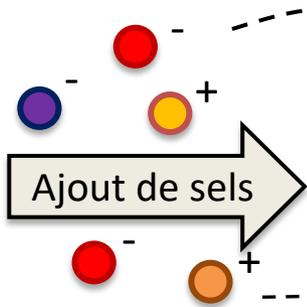
## Rejet en estuaire après traitements tertiaires



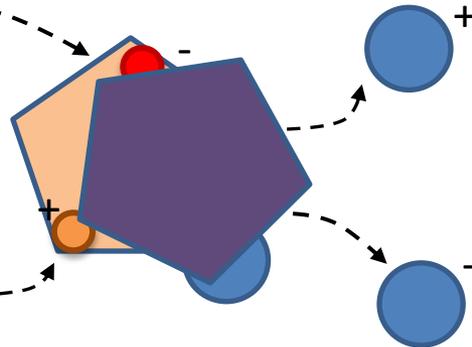
Micropolluant adsorbé sur les particules



Compétition ionique



Désorption du micropolluant



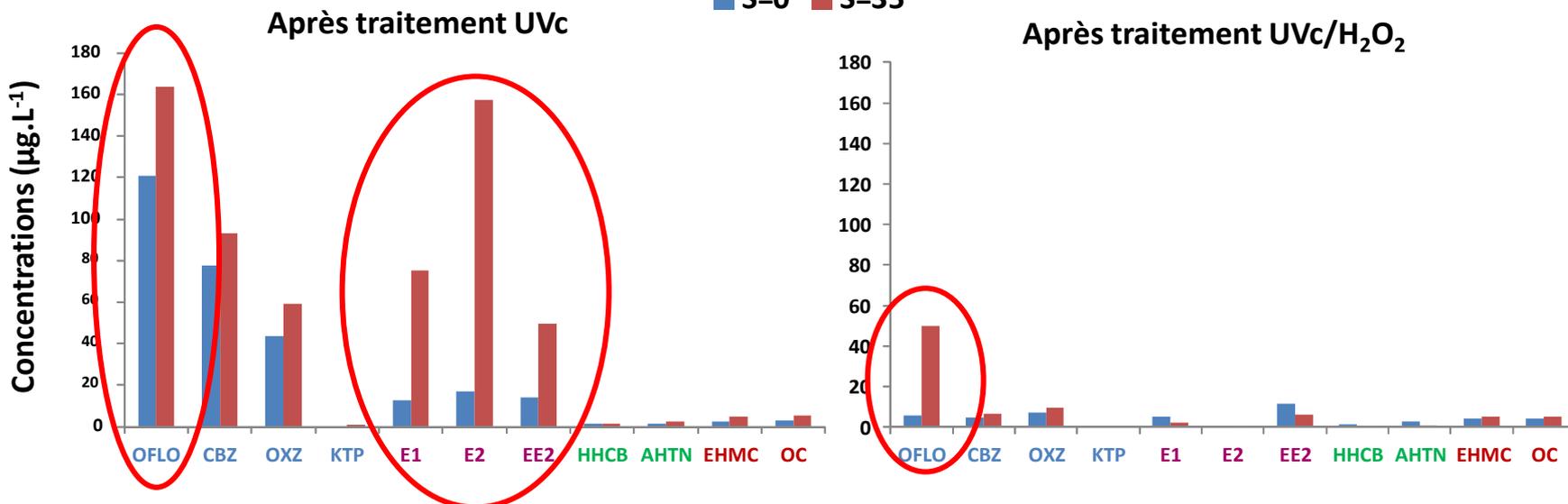
Ou  
restructuration des molécules en milieu salin  
→ < pores des filtres

# Traitements tertiaires et devenir dans le milieu récepteur

Rejet en milieu marin après traitements tertiaires



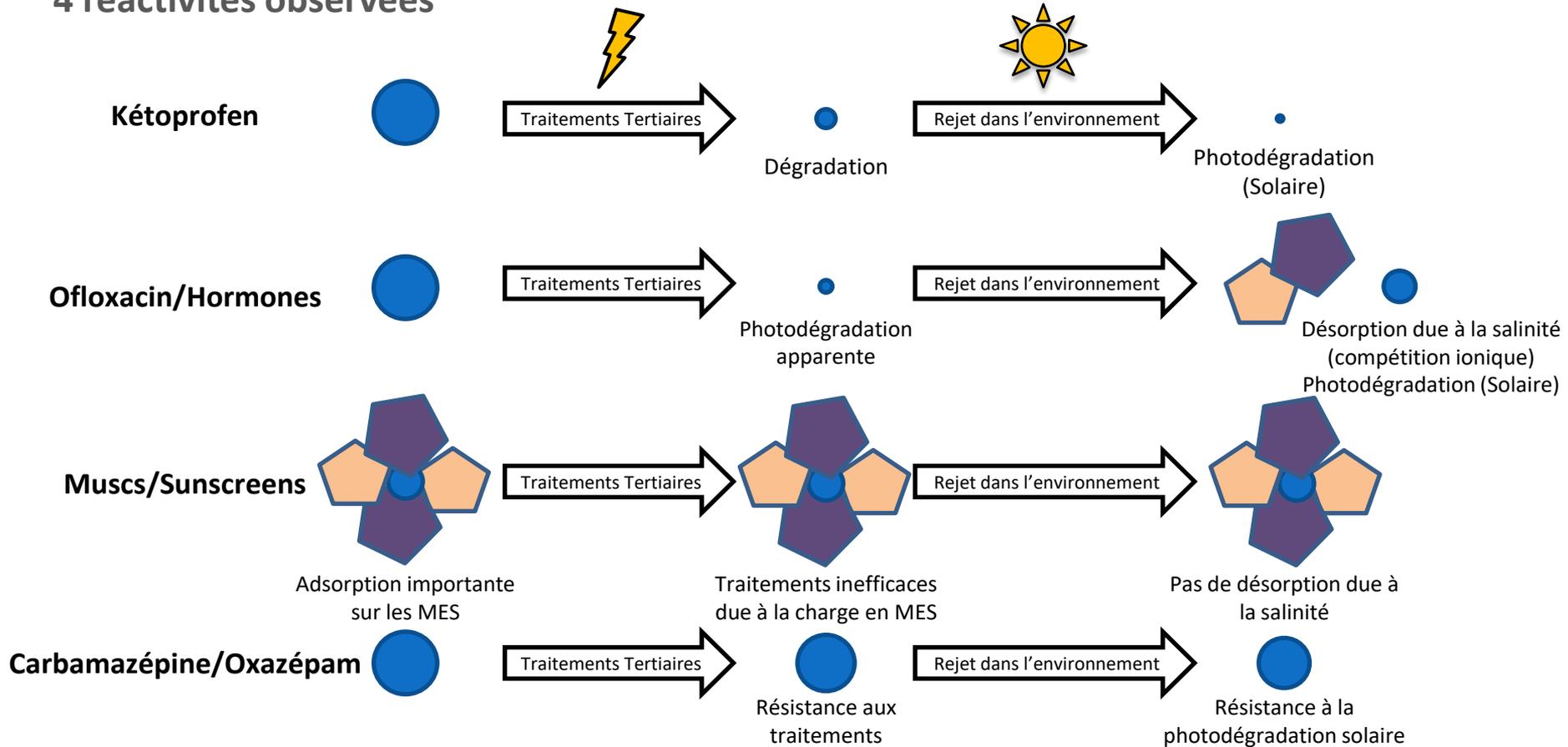
■ S=0 ■ S=35



- Désorption de **OFLO** et des **hormones**
- **Muscs** et **sunscreens** fortement adsorbés
- Traitement UVc insuffisant pour dégrader **E1** et **E2**
- Traitement UVc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efficace pour dégrader les polluants (exception de **OFLO** qui semble plus résistante)

# Traitements tertiaires et devenir dans le milieu récepteur

## 4 réactivités observées





Merci à toute l'équipe...