

Collège STEE
Université de Pau et des Pays de l'Adour
Licence Physique-Chimie

Analyse de composés organiques, muscs, filtres solaires et carbamazépine par GC-MS, application aux sédiments de l'estuaire de l'Adour

Hannah DELBES

Stage effectué du 1 avril au 29 mai 2019 à

L'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)

Sous la direction scientifique de Mr LANCELEUR Laurent

Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil

Le Programme de Recherche MICROPOLIT « état et évolution de la qualité du milieu littoral Sud Aquitain » est cofinancé par l'Union Européenne avec le Fonds Européen de Développement Régional et par l'Agence de l'eau Adour Garonne



REMERCIEMENTS

Tout d'abord , j'adresse mes remerciements à mon maitre de stage, Mr LANCELEUR Laurent, pour le temps qu'il m'a accordé, ses conseils, son aide et son partage de connaissance qu'il a pu me transmettre. Grâce aussi à sa confiance j'ai pu m'accomplir totalement dans mes missions.

Je tiens également à remercier Carol Miossec et Tiphaine pour m'avoir bien accueillie et aidé à comprendre le fonctionnement du laboratoire.

Je tiens à remercier vivement Kevin Maurice, pour m'avoir accompagné, soutenue et supportée tout au long de ce stage, qui s'est passé dans la joie et la bonne humeur.

SOMMAIRE

AVANT PROPOS	1
INTRODUCTION	3
MATERIEL ET METHODE	7
1-Sites d'échantillonnages.....	7
2-Protocole d'analyse	7
3-Calibration procédurale.....	8
4-Corrections des éventuelles contaminations.....	10
5-Matériel.....	10
RESULTATS ET DISCUSSION	11
1-Limite de détection et de quantification.....	11
2-Présence des contaminants dans les sédiments.....	12
3-Interprétations des résultats.....	15
CONCLUSION	16
BIBLIOGRAPHIE	17
ANNEXE	19
RESUME	23
ABSTRACT	23

Liste des tableaux

Tableau 1: Calibration instrumentale évaporée	9
Tableau 2: temps de rétention.....	11
Tableau 3: Limite de détection et de quantification.....	12
Tableau 4: contaminants majoritairement présents dans les stations 6 et 7	15

Liste des figures

Figure 1: Organigramme IPREM.....	1
Figure 2 : Activité industrielle le long de l'estuaire de l'Adour.....	3
Figure 3: Localisation des zones de dragage et clapage de l'estuaire de l'Adour (sosla.wordpress)	4
Figure 5: sites d'échantillonnages	7
Figure 6: Description de la méthode QuEChERS (Miossec 2018).....	8
Figure 7: droite d'étalonnage d'un composé X	9
Figure 8: GC/MS	10
Figure 9: concentrations muscs recensées pour chaque station	13
Figure 10: concentrations solaires recensées pour chaque station.....	14
Figure 11: concentrations carbamazépine recensées pour chaque station.....	14

AVANT PROPOS

IPREM (Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux) est une Unité Mixte de Recherche CNRS/UPPA.

L'IPREM regroupe plus de 200 personnes qui s'intéressent au développement de connaissances fondamentales en physico-chimie, chimie analytique et microbiologie, en relation avec des applications concernant la structure du vivant, la gestion de l'environnement et les propriétés fonctionnelles de différentes classes de matériaux.

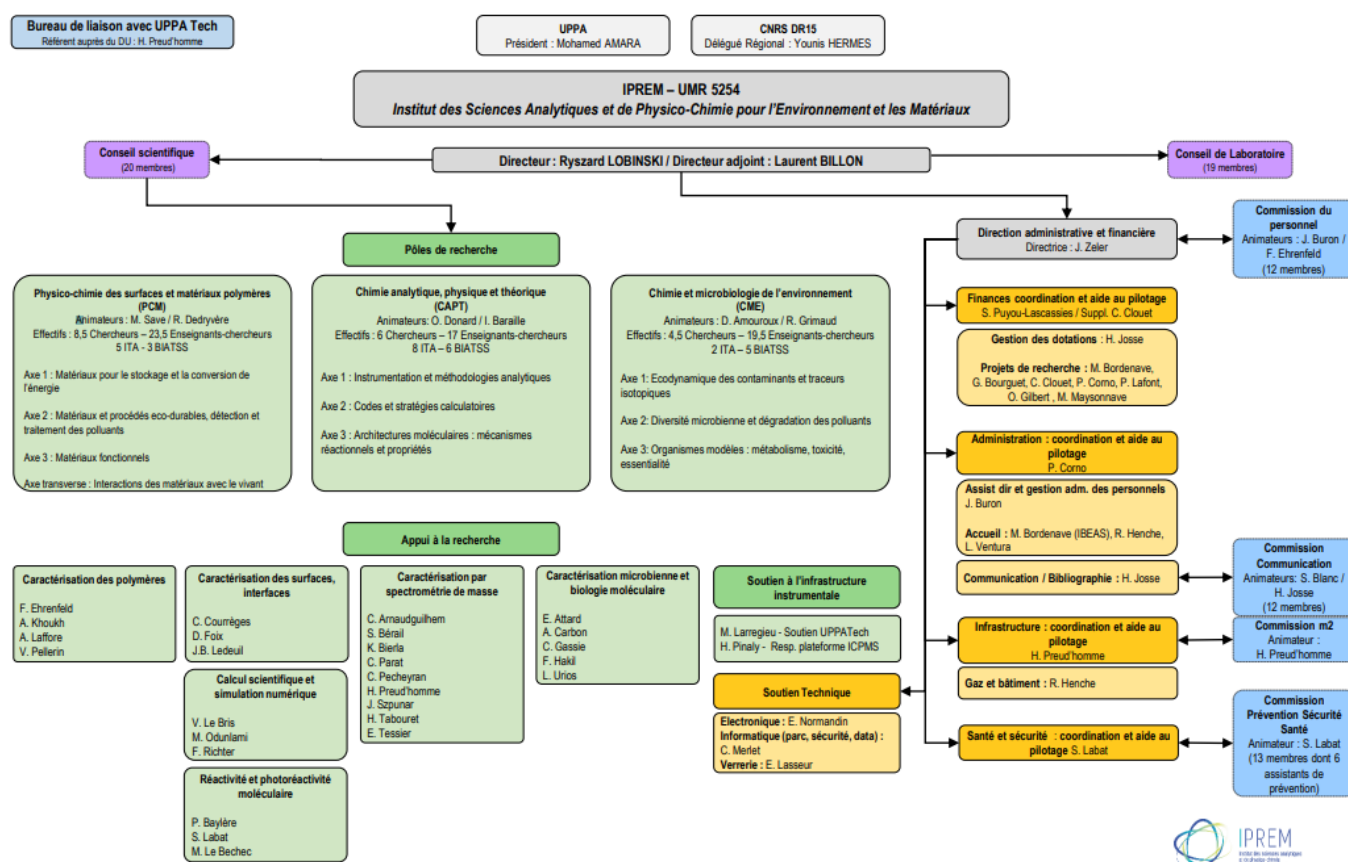


Figure 1: Organigramme IPREM

Ses compétences sont basées autour de stratégies analytiques, de la modélisation, d'approches physico-chimiques, d'études fines de structures et de réactivité, d'élaboration, caractérisation et mise en œuvre à différentes échelles. Elles permettent d'afficher une position originale dans le domaine des applications dans de nombreux secteurs industriels tant au niveau national qu'international.

L'IPREM compte différents labos de recherche ; sur la côte Basque à Anglet, à hélioparc (Pau) ainsi qu'à Mont de Marsan.

Cet institut de recherche a plusieurs programmes de recherche comme celui de Micropolit, qui vise à faire des recherches sur l'état et l'évolution de la qualité du littoral sud-aquain, notamment sur le suivi de l'eau de l'Adour.

INTRODUCTION

L'estuaire de l'Adour a une activité biologique et humaine très intense. Il est caractérisé par une embouchure fortement industrialisée et urbanisée ce qui en fait un enjeu socio-économique important pour cette région (tourisme, pêche en estuaire et côtière, activités industrielles et portuaires concentrées sur le bas estuaire).

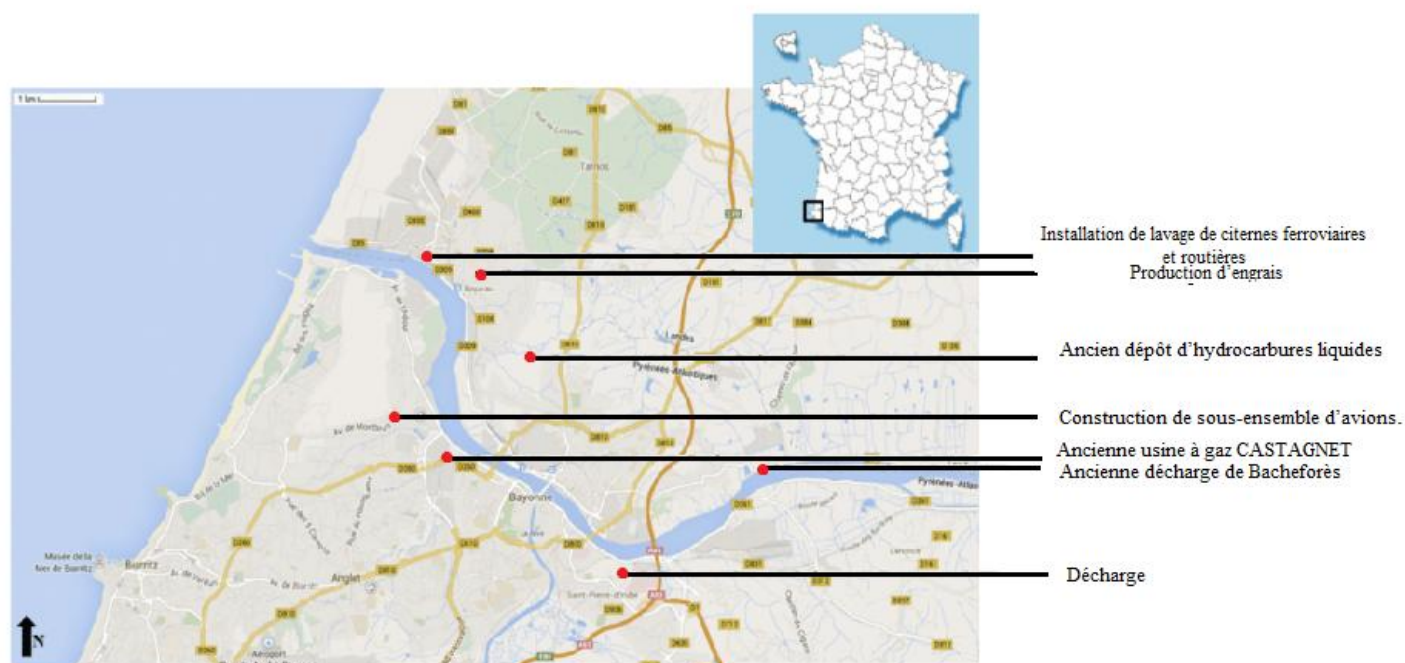


Figure 2 : Activité industrielle le long de l'estuaire de l'Adour

A cela s'ajoute des dragages réguliers, provoquant la remobilisation des polluants adsorbés sur les sédiments. De ce fait, la préservation de l'écosystème en terme de qualité des eaux devient un enjeu important à surveiller pour éviter un risque trop sérieux de pollution.



Figure 3: Localisation des zones de dragage et clapage de l'estuaire de l'Adour (sosla.wordpress)

Le dragage d'entretien des voies navigables de l'estuaire de l'Adour a pour objectif de maintenir une hauteur d'eau suffisante pour la libre circulation et la sécurité des navires dans la partie estuarienne.

Le clapage côtier contribue à freiner le phénomène d'érosion du littoral anglois par un réensablement des plages d'Anglet

La directive cadre sur l'eau (DCE) est une directive européenne du Parlement européen qui établit un cadre pour une politique globale communautaire dans le domaine de l'eau. En 2000 elle a établi une liste de substances prioritaires dont certaines sont considérées comme dangereuses, et plus récemment une liste sur les substances émergentes qui sont des substances identifiées comme à risque. Les muscs, les filtres solaires, les produits pharmaceutiques font parties des contaminants émergents.

Les muscs et les filtres UV (sunscreen) sont utilisés dans toutes sortes de produits de tous les jours, comme par exemple le parfum, le maquillage, les produits d'hygiène personnelle (shampooing, savon et dentifrice) ou encore les produits ménagers (détergents). Partout dans le monde, ces produits sont utilisés en grande quantité. La carbamazépine quant à lui fait parti des produits pharmaceutiques. Pour la plupart de ces substances, elles ne sont pas traitées par les stations de traitement des eaux usées (STEU) donc directement déversées dans le milieu aquatique.

Les muscs :

Les muscs sont utilisés dans les produits de soin personnel, ménagers... Ce sont des composés aromatiques et volatiles, c'est pourquoi ils sont présents dans ces produits afin de leur apporter toutes sortes d'odeurs agréables pour les consommateurs (par exemple le Galaxolide a l'odeur ronde et fruitée d'une mûre).

Il existe des muscs synthétiques qui sont beaucoup moins coûteux que les muscs naturels, c'est pourquoi aujourd'hui on les trouve dans beaucoup de produits. Les muscs synthétiques enveloppent trois grands groupes chimiques, les muscs nitrés, les muscs polycycliques et les muscs macrocycliques. La production de muscs nitrés est en déclin en Europe depuis plusieurs années du fait de leurs préoccupations toxicologiques (Ospar 2004), par exemple le musc Ambrette est interdit en Europe depuis 1995.

Les muscs synthétiques sont des substances chimiques persistantes, du fait de leur usage important dans les produits. Ils sont retrouvés dans l'environnement, en particulier dans les milieux aquatiques (Eschke 2004, Leonards and de Boer 2004, Bester et al. 1998), mais aussi dans l'atmosphère (Peters 2003). Une étude a été faite par Greenpeace concernant les substances chimiques des eaux de pluie au Pays bas, qui a montré la présence de composés musqués dans tous les échantillons répartis régionalement (Peters 2003).

Ils peuvent aussi se concentrer dans les tissus vivants, de ce fait contaminer le sang humain et le lait maternel (Rimkus and Wolf 1996, Peters 2004). Certains muscs nitrés et muscs polycycliques sont suspectés d'être capables d'interférer avec le système hormonal chez les poissons (Schreurs et al. 2004), les amphibiens (Dietrich and Hitzfeld 2004) et les mammifères (Bitsch et al. 2002, Schreurs et al. 2002). De plus le musc Xylène est une substance suspectée d'être cancérigène pour l'homme, et considérée comme perturbateur endocrinien tout comme le musc Cétone, le Galaxolide et la Tonalide. Sachant que ce sont les muscs utilisés le plus abondamment, en effet ils constituent 95 % du marché européen des muscs synthétiques (OSPAR 2004). Les produits utilisant les muscs ne fournissent pas d'information concernant la présence de ceux-ci et à quelle concentration. Pour donner un ordre de grandeur, « le mâle » de Jean Paul Gaultier qui est un parfum pour homme, contient 64 428 mg/kg, soit 6,4% de muscs synthétiques (Greenpeace, 2005).

Les filtres solaires :

Il existe deux familles de filtres UV, les chimiques et les minéraux. Cette étude est portée sur les filtres chimiques, qui sont des composés organiques absorbant la lumière ultraviolette à la place de la peau. Ils sont utilisés principalement dans les écrans solaires.

En raison d'une augmentation de rayonnement UV et des préventions associées aux cancers de la peau, la consommation en crème solaire ne fait que croître, il y a donc une augmentation de rejet de ces molécules dans les eaux usées et de surface, et une forte exposition à ces produits sur l'Homme. Ceci n'est pas une bonne nouvelle puisqu'ils représentent un danger aussi bien pour l'Homme que pour l'environnement. En effet certains ont des effets allergisants, en particuliers les benzophénones (Rhodes et al. 2007). Des effets endocriniens, comme le Benzophénone-3 (BP3 / Oxybenzone), de l'Homosalate (HMS), du 4-Méthyl-Benzylidène Camphor (4MBC), de l'Octyl-Methoxycinnamate (OMC / EHMC /

Octinoxate) et de l'Octyl-Dimethyl (PABA) qui ont des activités oestrogéniques in vitro et in vivo (Margaret Schlumpf 2001). De plus une étude révèle la présence de filtres UV dans le lait maternel de femmes utilisant des cosmétiques qui en contiennent (Margret Schlumpf et al. 2008).

Les filtres UV ont la capacité de s'accumuler dans le milieu aquatique, on ne sait pas grand-chose sur le devenir de ces contaminants dans l'environnement, ce qui en fait des substances préoccupantes (Karl Fent, et al. 2008). De plus ils s'accumuleraient chez les animaux aquatiques, sachant qu'ils affecteraient la fertilité et la reproduction chez les poissons (Christen et al. 2011)

La carbamazépine :

Les produits pharmaceutiques sont aussi reconnus pour causer une pollution de l'environnement et menacer les écosystèmes aquatiques. Cette pollution est liée principalement à une importante utilisation pour l'Homme comme pour les animaux, de plus cette utilisation croît dans les pays riches.

La contamination des milieux aquatiques par les médicaments à usage humain est constituée principalement par les rejets d'eaux des STEU (Annexe1), puisqu'aujourd'hui il y a beaucoup de substances pharmaceutiques qui ne sont pas traitées (carbamazépine, diclofénac, sulfonamides...) (Annexe1)

En ce qui concerne les médicaments vétérinaires, ils sont introduits dans l'environnement via les déjections des animaux ou encore par épandage de fumier et de lisier. Ils se retrouvent ensuite dans les milieux aquatiques via le ruissellement et l'infiltration des eaux dans les sols. (Annexe1)

La Carbamazépine fait partie des médicaments non traités par les STEU, en effet moins de 10% sont éliminés (Metcalf et al 2003). La carbamazépine est un principe actif utilisée dans le traitement de l'épilepsie, des troubles bipolaires et de la douleur.

Le but de cette étude est alors de savoir si ces substances émergentes sont présentes tout au long de l'estuaire de l'Adour, si oui d'où provient cette contamination.

Lors de cette étude il a fallu analyser 9 muscs synthétiques; La Tonalide (AHTN), le Galaxolide (HHCB), Traseolide (ATII), Musc Mosken (MM), Celestolide (ADBI), Phantolide (AHMI), Musc ambrette (MA), Musk Cétone (MK) et Musc Xylène (MX). (Annexe 2), 6 filtres UV, Benzilidène Camphor (3-BC), Benzophénone-3, 3-(4'-Méthylbenzylidène) Camphor (4-MBC), OD-PABA, 2-Ethylexyl 4-Methoxycinnamate (EHMC) et l'Octocrilène (OC) qui sont les principaux filtres UV utilisés dans les cosmétiques. (Annexe 3) ainsi que la carbamazépine (annexe 4).

Matériel et Méthode

1) Sites d'échantillonnage :

Dans le cadre de cette étude, un suivi des sédiments de l'estuaire a été réalisé sur trois saisons différentes de l'année: AD1 juin 2017, AD2 septembre 2017 et AD3 février 2018.

Ce suivi comprend 10 stations, situées dans des zones stratégiques de l'estuaire de l'Adour qui sont représentées dans la figure 2.

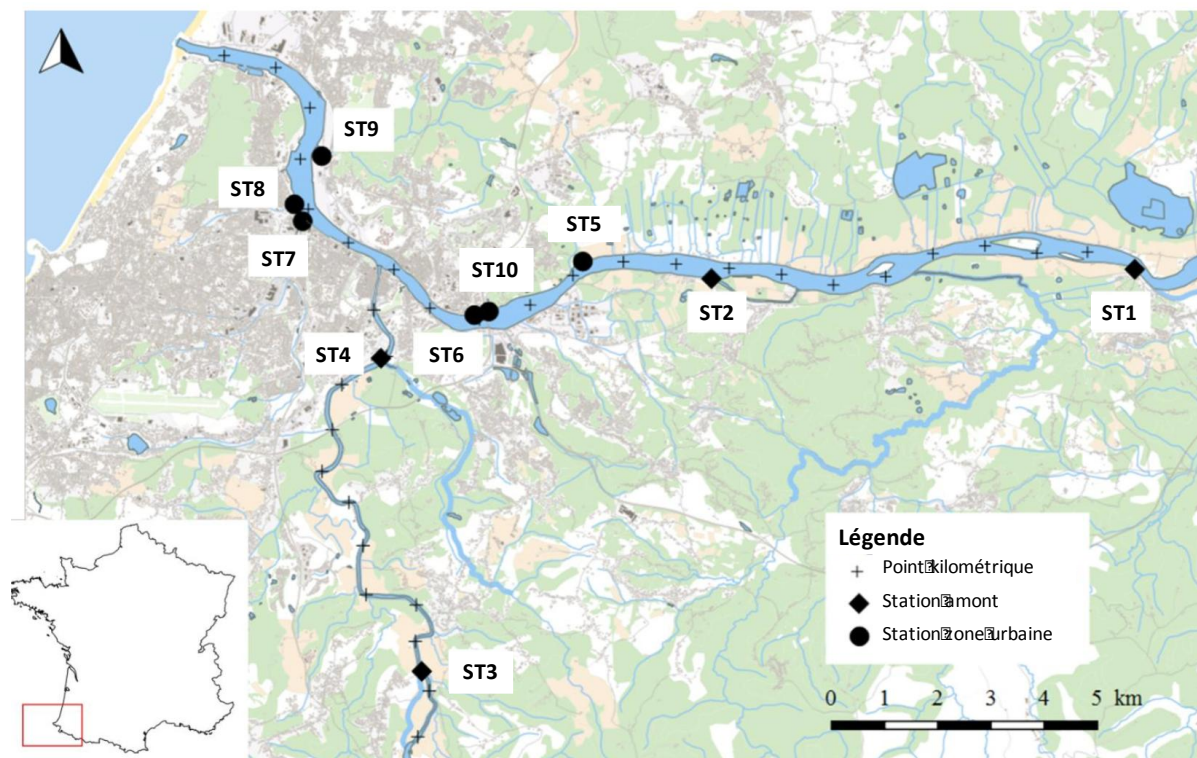


Figure 4: sites d'échantillonnages

Les sédiments ont été prélevés en surface (les premiers millimètres) à trois endroits différents sur une surface de 10 m² à l'aide d'une cuillère en plastique. Par la suite les sédiments ont été lyophilisés¹, broyés² puis conservé à -20°C dans des poches plastiques.

Au total il y a donc 90 échantillons.

1 échantillon s'écrit de la manière suivante : Mission (saison) . n° du site . Réplicat du site
Exemples : AD1.1.1, AD1.1.2 , , AD3.10 .2, AD3.10 .3

2) Protocole d'analyse :

La méthode QuEChERS est utilisée pour l'analyse des HAP, PCB, Muscs, filtres UV et carbamazépine qui sont en surface de sédiments (figure 3) (Miossec 2018)

¹ Sublimation à -60°C puis déshydratation

² Broyé à l'aide d'un broyeur planétaire

Dans un tube de 50mL en polypropylène, 2g de sédiments lyophilisés sont pesés. Les standards internes (Carbamazépine d10, MX d15, Benzophénone d10, naphtalene-d8, acenaphthene-d10, perylene-d12, atrazine-d5) y sont ajoutés à une concentration de 100ng/g de chaque, 4mL d'eau extra pure est ajoutée puis le tube est mélangé manuellement. 10mL d'un mélange de solvant acétate d'éthyle, Toluene (75/25) est ajouté puis mélangé et vortexé durant 1min. Ensuite un mélange de sel citrate tampon y est ajouté puis directement mélangé et vortexé pendant 1 min. Le tube est ensuite placé dans une centrifugeuse pendant 5min à 4000 rpm. Puis, le surnageant est transféré dans un tube purif de 15mL contenant 1200mg de MgSO₄, 400 mg de PSA et 400mg de C18EC. Le tube est vortexé puis centrifugé dans les

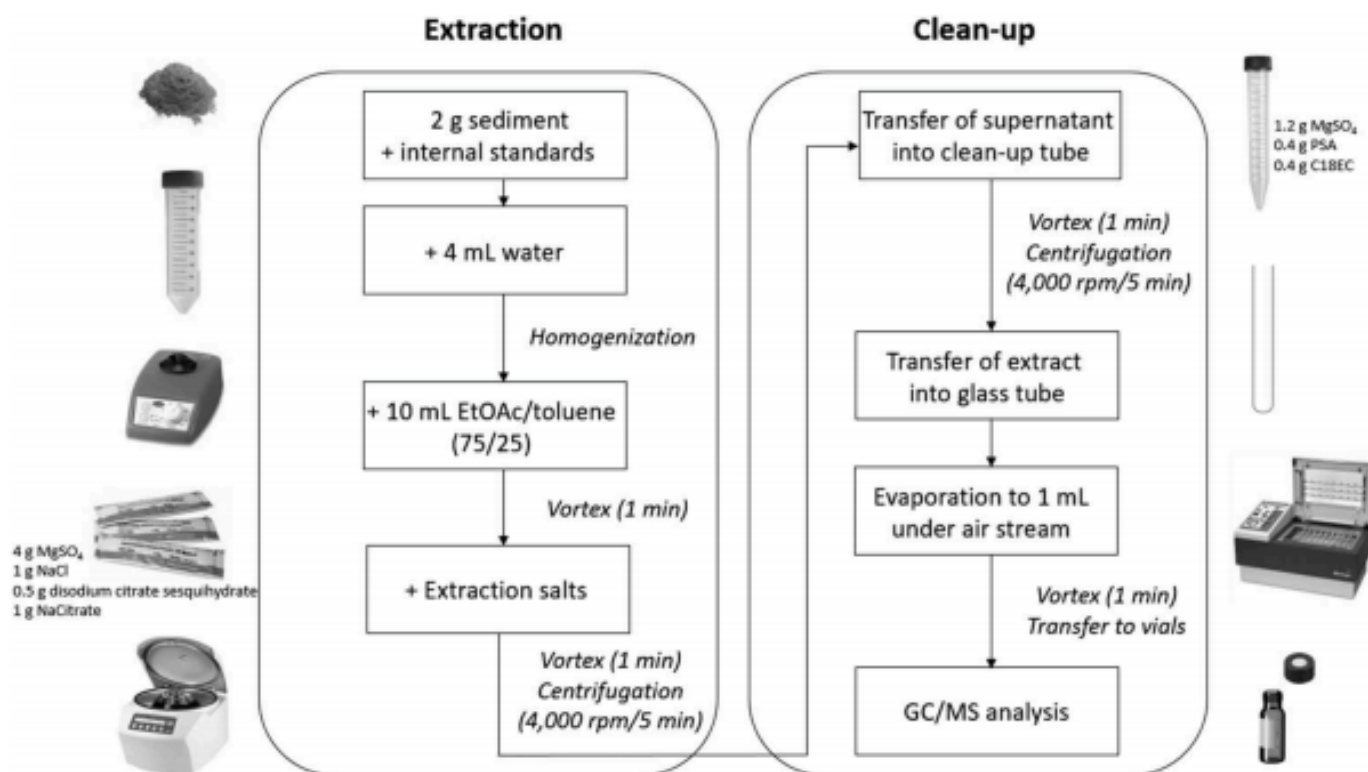


Figure 5: Description de la méthode QuEChERS (Miossec 2018)

mêmes conditions que précédemment. Le surnageant est placé dans un tube à essais qui sera évaporé jusqu'à approximativement 1mL à l'aide du TurboVap LV puis vortexé pendant 1min et transféré dans un vial GC.

3) Calibration procédurale :

La calibration procédurale comprend l'étape d'évaporation qui permet d'établir des équations de droites linéaires obtenues grâce aux aires de chaque composé analysé en fonction de leurs concentrations (figure 4). Ainsi, il sera possible de déduire les concentrations des composés dans les sédiments de manière plus juste. Chaque aire sera divisée par l'aire de l'étalon interne.

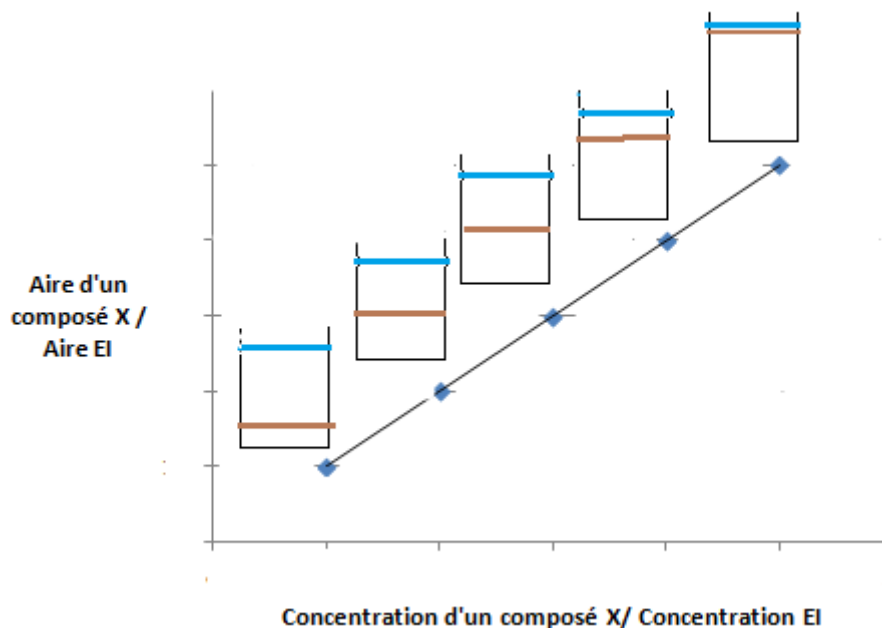


Figure 6: droite d'étalonnage d'un composé X

On utilise la méthode de l'étalonnage interne des échantillons car certaines analyses peuvent présenter une mauvaise répétabilité du fait qu'on utilise des composés semi-volatiles, ainsi leur évaporation risque de faire varier de manière significative leurs concentrations. Le but de l'étalon interne est alors de corriger les résultats en faisant le rapport des concentrations des molécules à analyser par l'étalon interne. L'étalon interne doit alors avoir une structure et un comportement proche d'une substance d'une famille à étudier.

Dans un vial 10µL de Benzophénone-d10 à 1000mg/L qui fait office d'étalon interne pour les filtres solaires, 100µL de Mx-D15 à 100mg/L pour les muscs, puis 100µL de Carbamazépine-d10 à 100mg/L pour la Carbamazépine enfin 790µL d'Isopropanol.

Cette calibration est préparée suivant le tableau 1.

Tableau 1: Calibration instrumentale évaporée

Nom échantillon	M0	M1	M10	M50	M100	M200
C(échantillon) ppb (vial)	0	2	20	100	200	400
à prélever Ei à 10ppm (µL)	20	20	20	20	20	20
à prélever Mix ³ à 1ppm (µL)	0	2	20	100	200	400
à prélever EtOAc/Tolu (75/25) (µL)	5980	5978	5960	5880	5780	5580

³ Mélange des contaminants à analyser, à 10ppm

4) Corrections des éventuelles contaminations

La gamme procédurale (blanc) suit le même traitement que les échantillons contenant du sédiment, la seule différence c'est qu'ils ne contiennent pas de sédiments. Cette calibration va permettre d'enlever à nos analyses le surplus de contaminants étudiés dû à l'analyse du GC/MS.

5) Matériel

Le GC/MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) permet d'identifier, quantifier précisément de nombreuses substances présentes en faibles quantités.

Le GC/MS utilisé lors de cette étude est un Agilent Technologie 7890A.



Figure 7: GC/MS

Le chromatographe en phase gazeuse (GC) est muni d'une colonne capillaire, HP-5MS de trente mètres, 0.25 millimètres de diamètre et le film qui recouvre la colonne possède une épaisseur de 0.25 micromètre. Cette colonne permet de séparer les molécules dans l'échantillon suivant leurs propriétés chimiques à température contrôlée (110°C). Le temps de rétention (TR) est le temps que les molécules prennent pour sortir du chromatographe en phase gazeuse (Tableau 2).

La spectrométrie de masse (MS) sert à identifier les divers composants dans leur spectre de masse sachant qu'ils ont un spectre de masse quasi unique ce qui permet donc de les identifier.

Tableau 2: temps de rétention

	TR (min)
Carbamazépine	18,21
ADBI	10,72
AHMI	11,11
MA	11,78
ATII	11,90
HHCB	12,00
AHTN	12,08
MX	12,08
MM	12,33
MK	13,33
3-BC	12,84
Benzophénone 3	13,97
4-MBC	14,34
OD-PABA	16,88
EHMC	17,57
OC	22,49

Pour pouvoir identifier le pic qui correspond bien à un des composants à analyser, il a fallu :

- Régler le logiciel d'intégration (Enhanced Data Analysis) en mode scan et SIM (Single Ion Mode), ce qui permet à la fois de balayer un large spectre de masse et de permettre une acquisition plus fine sur certaines masses (i.e. m/z).
- Préparer des « ajouts dosés ». Ce sont des échantillons qui suivent le même protocole que les échantillons de sédiments, il a fallu en plus rajouter du mix dans les trois répliques de deux sédiments (AD1.6.1 et AD1.1.1).

RESULTATS ET DISCUSSION

1) Limite de détection et de quantification

La limite de détection (LD) est calculée par :

$$LD = 3 \times \text{écart type}$$

La limite de détection est la plus petite concentration pouvant être détectée par le GC/MS, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites par la méthode.

La limite de quantification (LQ) est calculée par :

$$LQ = 10 \times \text{écart type}$$

La limite de détection est la plus petite concentration pouvant être détectée par le GC/MS, mais quantifiée dans les conditions expérimentales décrites par la méthode.

Tableau 3: Limite de détection et de quantification

	LD (ng/g)	LQ (ng/g)
Carbamazépine	1,67	5,56
ADBI	0,02	0,07
AHMI	0,02	0,07
MA	3,11	10,38
ATII	0,04	0,14
HHCB	0,37	1,25
AHTN	0,30	1,01
MX	0,21	0,69
MM	0,02	0,07
MK	0,16	0,54
3-BC	6,31	21,03
Benzophénone 3	2,73	9,09
4-MBC	0,13	0,44
OD-PABA	16,18	53,93
EHMC	0,13	0,44
OC	0,08	0,27

Par la suite les valeurs en dessous de la limite de détection seront remplacées par la valeur égale à la moitié de la limite de détection en question.

Les limites de détections pour les muscs sont inférieures à 0.4 ng/g excepté pour MA qui est de 3,11. Pour les filtres solaires elles sont comprises entre 0.08 ng/g et 16.18 ng/g.

2) Présence des contaminants dans les sédiments

ATII, MK, Benzophénone 3 et OD-PABA ont des valeurs en dessous de la limite de détection, ils ne sont donc pas présents dans les sédiments.

➤ Les muscs :

Les muscs présents dans les sédiments sont les suivants : ADBI (A), AHMI (B), MA (C), HHCB (D), AHTN (E), MX (F), MM (G), et HHCB-LACTONE (H).

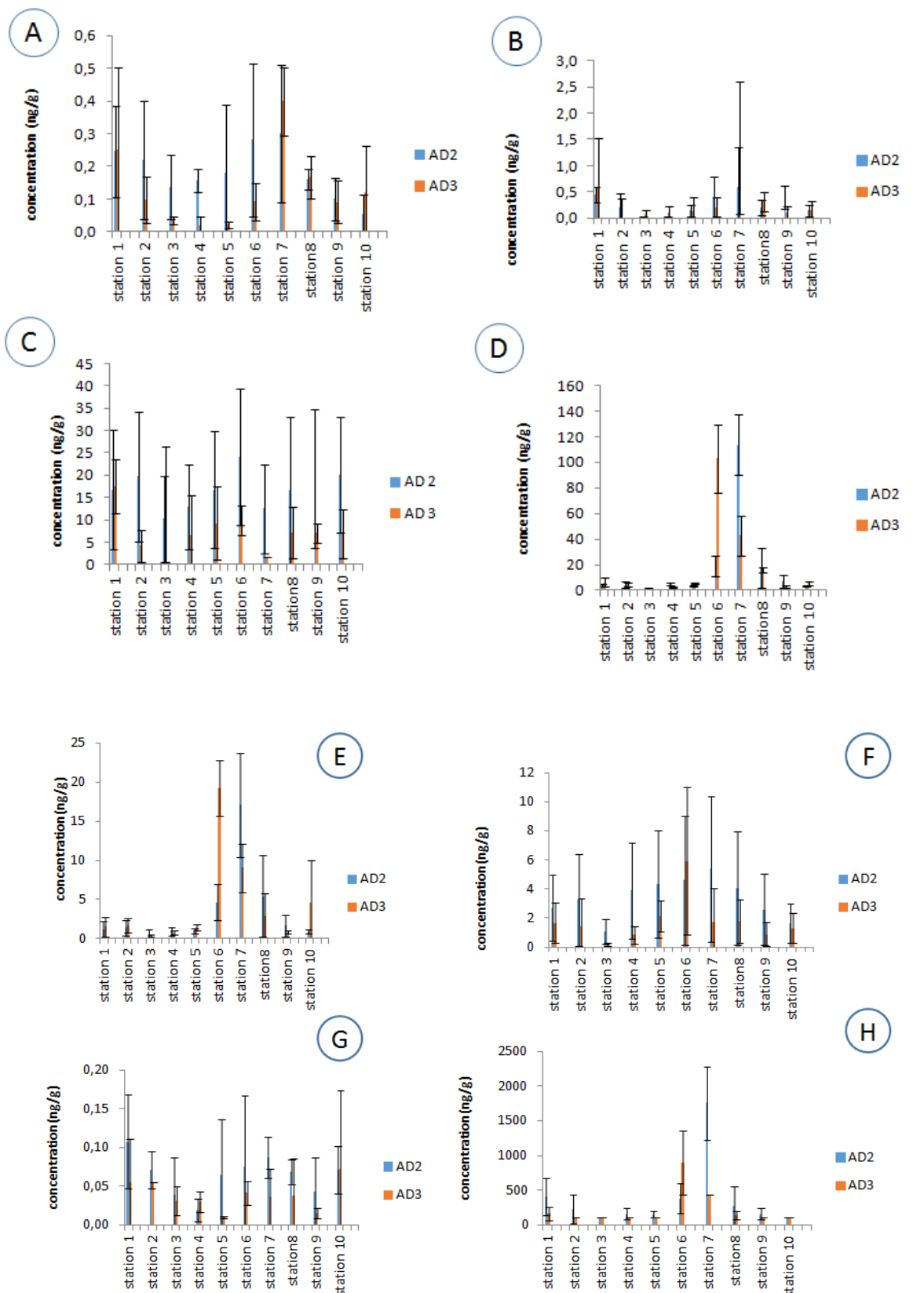


Figure 8: concentrations muscs recensées pour chaque station

➤ Les filtres solaires :

Les filtres solaires présents dans les sédiments sont les suivants : 3-BC (I), 4-MBC (J), EHMC (K) et OC (L).

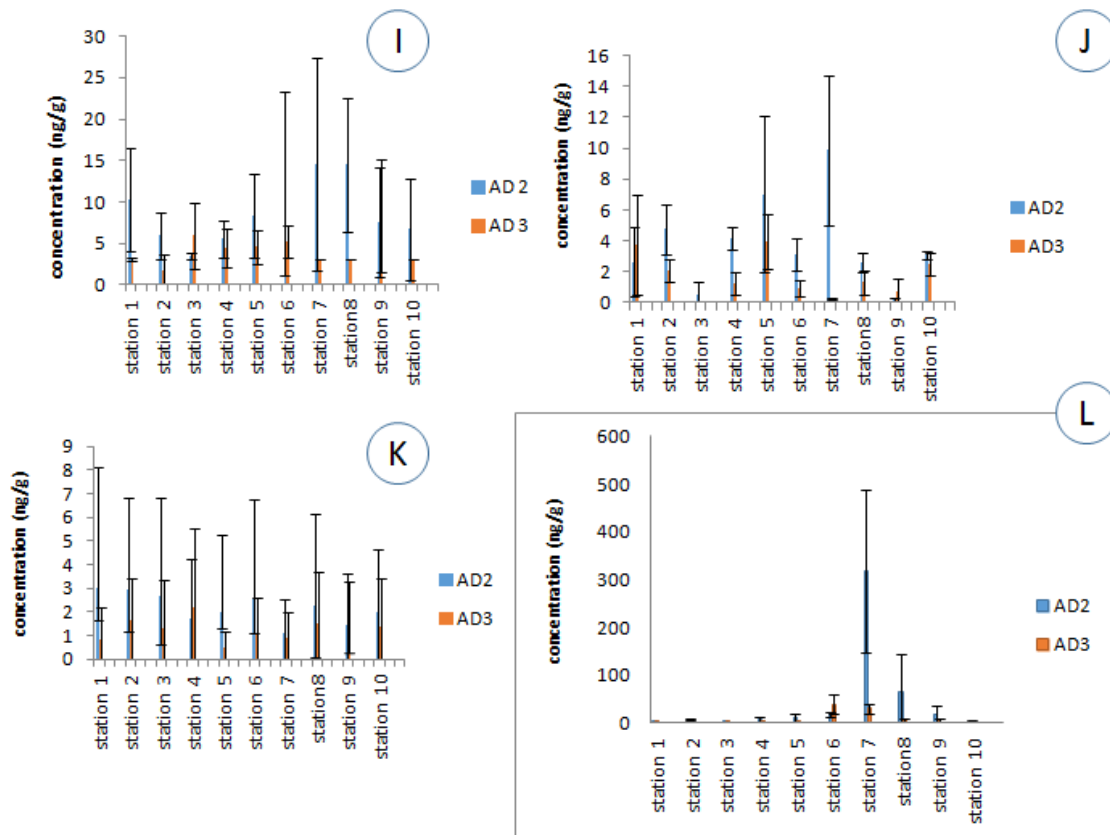


Figure 9: concentrations solaires recensées pour chaque station

➤ Carbamazépine :

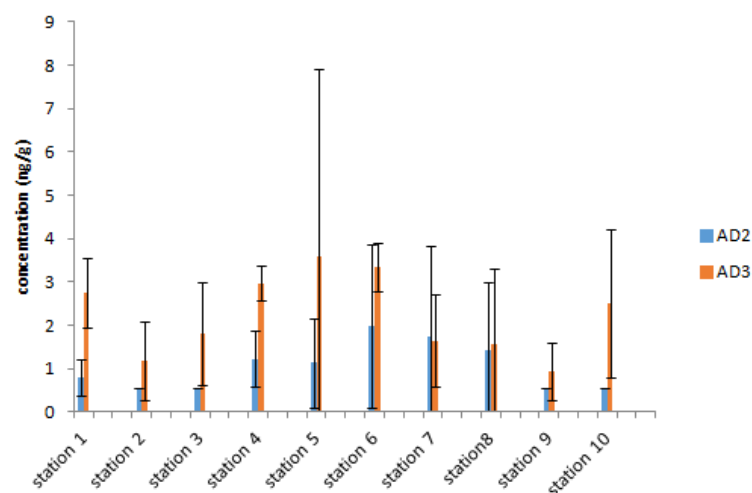


Figure 10: concentrations carbamazépine recensées pour chaque station

3) Interprétations des résultats

La plupart de ces molécules sont majoritairement concentrées dans les stations 6 et 7, qui sont situées à la sortie de station d'épuration.

- Station 6 : STEV de saint Frédéric, capacité nominale est de 55 000 Equivalent-Habitants (Agglomération côte basque-Adour).
- Station 7 : STEV du pont de l'Aveugle, capacité nominale de traitement de 110 000 Equivalent-Habitants (Agglomération côte basque-Adour).

Etant donné que la population double durant la saison estivale, les stations d'épurations sont vite saturées, ne traitant donc pas certaines molécules. En effet d'après le tableau 4, les composés organiques sont plus présents dans les sédiments en septembre qu'en février.

Tableau 4: contaminants majoritairement présents dans les stations 6 et 7

		teneur moyenne AD2 (ng/g)		teneur moyenne AD3 (ng/g)	
		station 6	station 7	station 6	station 7
Muscs	HHCB-LACTONE	378 ± 215	1752 ± 532	891 ± 463	388 ± 77
	HHCB	18 ± 8	114 ± 23	103 ± 26	43 ± 15
	AHTN	6 ± 2	17 ± 7	19 ± 3	9 ± 3
Filtres solaires	OC	17 ± 5	318 ± 170	40 ± 20	31 ± 10

Le HHCB-LACTONE ressort fortement car c'est un produit de dégradation du HHCB qui fait partie avec le AHTN, des muscs synthétiques des plus utilisés. On note tout de même, la présence de musc Ambrette dans les sédiments tout le long de l'estuaire, malgré son interdiction en 1995.

L'Octocrylène (OC) est un filtre solaire principalement utilisé dans les crèmes solaires car son spectre couvre la plupart des rayons UVB et quelques UVA. Il est la molécule qui ressort le plus de sa famille, suivi du 3-BC. Sachant que 3-BC depuis 2011 ne peut plus être utilisé en France en tant que filtre ultraviolet (UV) dans les produits cosmétiques (Rapport-Parlement-Loi, 2014). Le 4-MBC apparaît aussi dans les sédiments, il reste utilisé dans les limites fixées par la réglementation cosmétique (126) soit 4% (Rapport-Parlement-Loi, 2014).

INERIS propose une valeur guide de qualité pour la présence de carbamazépine dans les sédiments (eau marine) qui est de 2.5 ng/g. Dans cette étude, la carbamazépine ressort à des concentrations entourant cette valeur.

CONCLUSION

Cette étude montre que des contaminants organiques sont présents dans les sédiments de l'Adour avec des concentrations plus ou moins fortes. Pratiquement toutes les substances des familles analysées sont perceptibles, sauf ATII, MK, Benzophénone 3 et OD-PABA qui n'ont pas été détectées.

Les stations 6 et 7 sont les stations principalement affectées par ces molécules, qui sont situées en amont de stations d'épurations qui ont une forte capacité nominale par habitants. Ainsi, l'efficacité des stations d'épuration est un facteur déterminant quant aux concentrations de muscs, filtres solaires et produits pharmaceutiques retrouvées dans des sédiments de l'estuaire de l'Adour. Quant au dragage et clapage régulier de l'estuaire on peut craindre une accumulation de ces molécules sur les plages d'Anglet. Comme elles sont identifiées comme substances émergentes, il n'existe pas de seuil pour définir la qualité des sédiments, cependant il ne faut pas négliger qu'il y a en leurs présences des risques aussi bien pour l'Homme que pour l'environnement.

Il pourrait y avoir plusieurs alternatives pour y remédier, comme une campagne de sensibilisation du consommateur afin de limiter leurs consommations ou encore un meilleur traitement des eaux domestiques afin de limiter leurs rejets.

Ce stage a été très enrichissant pour moi car il m'a permis de découvrir le monde de la recherche concernant la qualité des eaux. Dans un premier j'ai découvert en toute autonomie, les phases de manipulation qui je crois me seront bien utiles pour la suite de mon parcours. Et ensuite j'ai dû faire des recherches sur les contaminants étudiés dans des articles scientifiques, car bien souvent je ne les connaissais pas. En dernier, il a fallu interpréter les résultats, c'est ce qui a été le plus compliqué pour moi. Je peux dire que ce stage m'a conforté dans l'idée de faire mon master sur l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

ONEMA-INERIS (2008) LES SUBSTANCES EMERGENTES DANS L'ENVIRONNEMENT. Note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle

Peters RJB (2005) Phthalates and artificial musks in perfumes, TNO Environment and Geosciences, Report R&I-A 2005-011(<http://www.greenpeace.org/tnoperfumereport>)

Rimkus GG, Wolf M (1996) Polycyclic musk fragrances in human adipose tissue and human milk. *Chemosphere* 33(10): 2033-2043

Schreurs RHMM, Legler J, Artola-Garicano E, Sinnige TL, Lanser PH, Seinen W, van der Burg B (2004) In vitro and in vivo antiestrogenic effects of polycyclic musks in zebrafish. *Environmental Science and Technology* 38(4): 997-1002

Dietrich DR, Hitzfeld BC (2004) Bioaccumulation and ecotoxicity of synthetic musks in the aquatic environment. Chapter in: G.G. Rimkus (ed) *Synthetic musk fragrances in the environment*, Springer-Verlag, Berlin

Rhodes M, Bucher J, Peckham J, Kissling G, Hejtmancik M, Chhabra R (2007) Derivative spectrophotometric analysis of benzophenone (as an impurity) in phenytoin. *Chemistry Central Journal* 2011:585

Greenpeace International Campagne Toxiques (2005), Une enquête sur la composition chimique de 36 eaux de toilette et eaux de parfum

Schlumpf M, Kypkec K (2008) Endocrine Active UV Filters: Developmental Toxicity and Exposure Through Breast Milk

Schlumpf M, Cotton B, Conscience M, Haller V, Steinmann B, and Lichtensteiger W (2001) In Vitro and in Vivo Estrogenicity of UV Screens

Karl F (2008) UV Filters in the Aquatic Environment Induce Hormonal Effects and Affect Fertility and Reproduction in Fish

Christen V, Zucchi S, Fent K.(2011) Effects of the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) on expression of genes involved in hormonal pathways in fathead minnows (*Pimephales promelas*) and link to vitellogenin induction and histology.

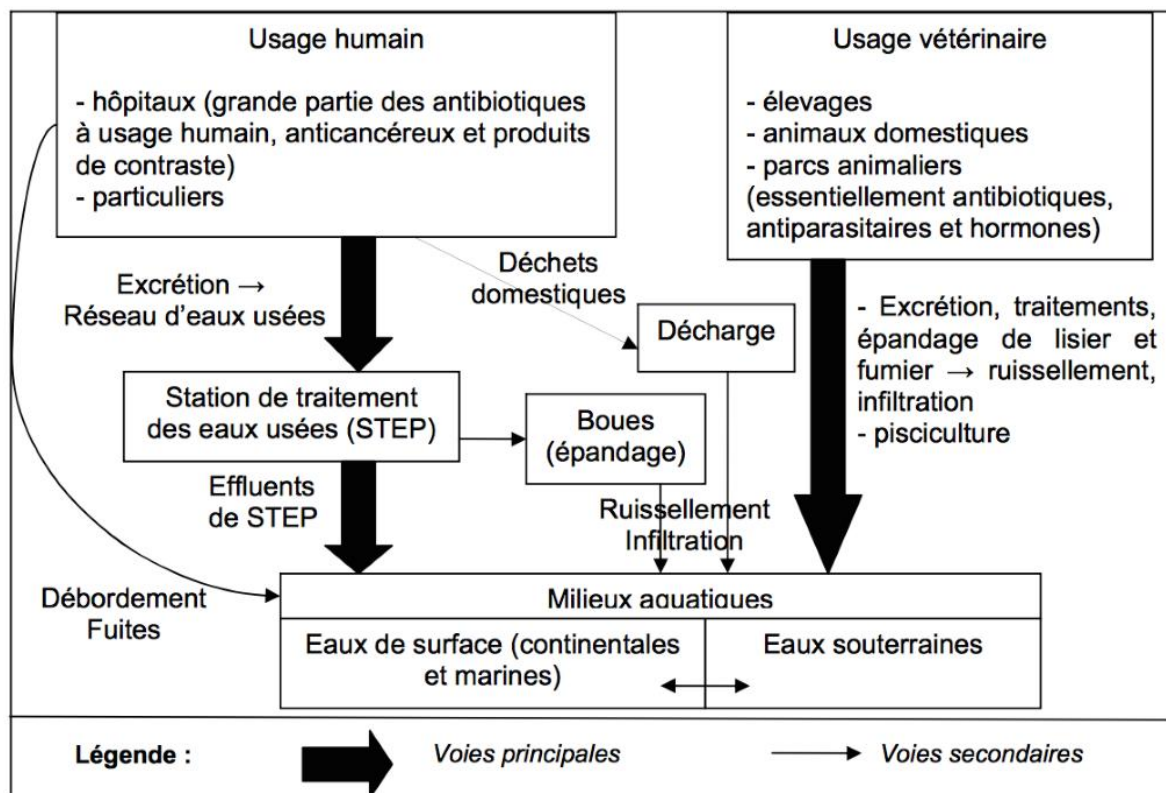
Togola A., Budzinski H., (2006). Pharmaceuticals in aquatic environment: study of a marine coastal system (Cortiou rocky inlet, Mediterranean sea) SETAC Europe, 15th Annual meeting, May 2006.

BOCALY M (2010) Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques.

Rapport-Parlement-Loi (2014) Rapport au Parlement relatif aux perturbateurs endocriniens

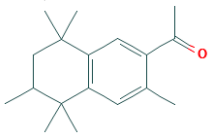
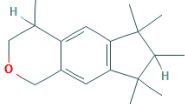
Miossec C, Lanceleur I, Monperrus M (2018) Adaptation and validation of QuEChERS method for the simultaneous analysis of priority and emerging pollutants in sediments by gas chromatography—mass spectrometry

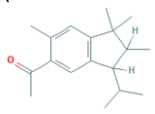
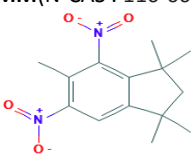
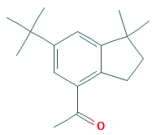
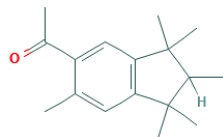
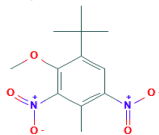
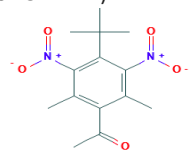
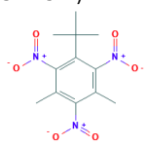
ANNEXE :



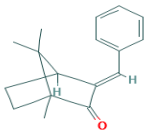
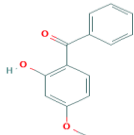
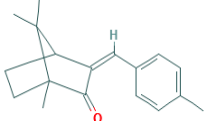
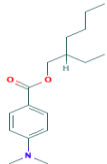
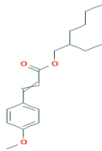
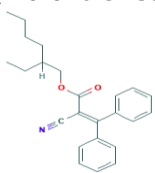
Annexe 1: Voies de contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques (Bocaly. 2010)

Annexe 2: Liste de substances musquées quantifiées lors de l'étude

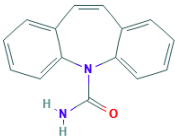
AHTN (N°CAS : 1506-02-1) 	• Masse molaire (g/mol) 258,4 • Log Kow 5,7
HHCB (N°CAS : 1222-05-5) 	• Masse molaire (g/mol) 258,4

	Log Kow 5,9
ATII (N°CAS : 68140-48-7) 	- Masse molaire (g/mol) 258,4 - Log Kow 6,31
MM (N°CAS : 116-66-5) 	- Masse molaire (g/mol) 278,1 - Log Kow 5,8
ADBI (N°CAS : 13171-00-1) 	- Masse molaire (g/mol) 244 - Log Kow 5,7
AHMI (N°CAS : 15323-35-0) 	- Masse molaire (g/mol) 244,4 - Log Kow 6,7
MA (N°CAS : 83-66-9) 	- Masse molaire (g/mol) 268,3 - Log Kow 3,7
MK (N°CAS : 81-14-1) 	- Masse molaire (g/mol) 294,3 - Log Kow 4,3
MX (N°CAS : 81-15-2) 	- Masse molaire (g/mol) 297,3 - Log Kow 4,9

Annexe 3 : Liste des substances filtres solaires quantifiées lors de l'étude

3-BC (N°CAS : 15087-24-8) 	- Masse molaire (g/mol) 240,3 - Log Kow 5,7
Benzophenone-3 (N°CAS : 131-57-7) 	- Masse molaire (g/mol) 228,2 - Log Kow 3,79
4-MBC (N°CAS : 36861-47-9) 	- Masse molaire (g/mol) 254,4 - Log Kow 4,95
OD-PABA (N°CAS : 21254-02-9) 	- Masse molaire (g/mol) 277,4 - Log Kow 5,4
EHMC (N°CAS : 5466-77-3) 	- Masse molaire (g/mol) 290,4 - Log Kow 5,8
OC (N°CAS : 6197-30-4) 	- Masse molaire (g/mol) 361,5 - Log Kow 6,88

Annexe 4 : Carbamazépine quantifiées lors de l'étude

Carbamazépine (N°CAS : 298-46-4) 	• Masse molaire (g/mol) 236.3 • Log Kow 2,45
--	--

RESUME

L'estuaire de l'Adour a une activité biologique et humaine très intense, se qui en fait un enjeu socio-économique important pour la région nouvelle Aquitaine. Cette étude est portée sur la présence ou l'absence de contaminants organiques (muscs, filtres solaire et carbamazépine) dans les sédiments de l'estuaire de l'Adour. Les sédiments ont été extraits à des endroits stratégiques (stations) propices à la contamination. Au total, 90 échantillons provenant de 10 stations différentes répertoriés dans le temps et dans l'espace ont été analysé via un GC/MS. Pour ce faire, ils ont été préparés suivant la méthode QuEChERS validé par Carole Miossec. Seulement 60 de ces échantillons ont été discutés. L'analyse de ces sédiments montre que les substances étudiées sont présentent en plus forte concentration dans des stations situées en amont de station de traitement des eaux usées.

ABSTRACT

The Adour estuary has a very intense biological and human activity, which makes it an important socio-economic issue for the new Aquitaine region. This study focuses on the presence or absence of organic contaminants (musks, solar filters and carbamazepine) in the sediments of the Adour estuary. Sediments were extracted at strategic locations (stations) that were propitious for contamination. A total 90 specimens from 10 differents stations were analyzed via a GC/MS. They were prepared using the QuEChERS method validated by Carole Miossec. Only 60 of these samples were discussed. Analysis of these sediments shows that the substances studied are present in higher concentrations in plants upstream of wastewater treatment plants.