



Collège STEE, Sciences et Technologies pour l'Energie et l'Environnement

Licence Physique-Chimie

Analyse des contaminants organiques HAP, PCB et pesticides organochlorés dans les sédiments de l'estuaire de l'Adour

Kévin Maurice

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 Laurent Lanceleur, Maître de conférences

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

Pour ce rapport, il est d'usage de remercier toutes les personnes qui ont participé au projet de prêt ou de loin.

Tout d'abord, je tiens à remercier M. Lanceleur Laurent pour m'avoir permis de participer et fait confiance lors de cette recherche, ainsi que de m'avoir donné toutes les informations nécessaires à son bon déroulement.

Ensuite, je tiens à remercier M^{me} Delbes Hannah pour m'avoir soutenu et accompagné tout le long du projet et notamment lors des manipulations.

De plus, je tiens à remercier M^{me} Miossec Carole pour nous avoir permis d'accéder au Laboratoire et nous avoir exposé les règles à respecter pour le bon déroulement des manipulations.

Il me semble tout aussi important de remercier M^{me} Hebert Julie et M. Burtin Matthieu pour ces bon moments passé ensemble au restaurant universitaire de la fac Montaury d'Anglet.

Table des matières

1. Introduction.....	1
2. Matériel et Méthodes.....	2
2.1. Présentation du site de l'Adour	
a. Description générale du site.....	2
b. Stratégie d'échantillonnage.....	3
c. Activités humaines autour du site d'échantillonnage.....	3
2.2. Les polluants organiques persistants analysés	
a. Les polychlorobiphényles (PCB).....	6
b. Les pesticides organochlorés (OCPs).....	8
c. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	10
2.3. Traitement des échantillons de sédiment	
a. Schéma des protocoles analytiques.....	12
b. Ajout d'étalon interne.....	13
c. Validation procédurale.....	14
2.4. Qualité et performance de l'analyse par GC-MS	
a. Matériel.....	14
b. Limite de détection et de quantification.....	15
3. Résultats : Niveaux de contamination actuels des sédiments de surface par les contaminants organiques.....	16
a. PCB.....	16
b. Pesticides organochlorés.....	16
c. HAP.....	17
4. Discussion.....	17
5. Conclusion.....	19
6. Bibliographie.....	20
7. Annexes.....	21

Liste des figures

Figure 1 : Carte de draguage de l'estuaire de l'Adour (sosla.wordpress.com)	2
Figure 2 : Plan des stations de prélèvement des sédiments de Surface dans l'estuaire de l'Adour	3
Figure 3 : Plan des sources de pollutions dans l'estuaire de l'Adour d'après les données BASOL	4
Figure 4 : Structure générale des PCB	6
Figure 5 : Schéma récapitulatif des mouvements des PCB dans l'environnement	7
Figure 6 : Structure du 4,4'-DDT, 4,4'-DDE et du 4,4'-DDD	9
Figure 7 : Structure de l'hexachlorocyclohexane	9
Figure 8 : Structure des 16 HAP de l'US-EPA	11
Figure 9 : Protocole de préparation d'échantillon validé par Mme Miossec Carole	12
Figure 10 : Histogramme des teneurs moyennes en $\Sigma 12$ PCB dans les stations de prélèvements	16
Figure 11 : Histogramme des teneurs moyennes en $\Sigma 18$ Pesticides dans les stations de prélèvements	16
Figure 12 : Histogramme des teneurs moyennes en $\Sigma 16$ HAP dans les stations de prélèvements	17
Figure 13 : Carte regroupent les stations de prélèvements et les sources potentielles de contaminants	17

Liste des tableaux

Tableau 1 : Sources de contaminations potentielle	4
Tableau 2 : Données de préparation de la gamme évaporé d'étalonnage	13
Tableau 3 : Limites de quantification et de détection en ng/g des HAP	15
Tableau 4 : Limites de détection et de quantification en ng/g des HAP, PCB, Pesticides organochlorés	15
Tableau 5 : Teneurs moyennes en HAP présentent un seuil de contamination dans la station 7	18

Présentation de l'IPREM : Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux

L'IPREM est une Unité Mixte de Recherche CNRS/UPPA qui regroupe 270 personnes et 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.

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, dont le bâtiment a été construit en 2007 au sein de la technopôle Helioparc, compte différentes antennes sur la côte Basque à Anglet, à l'IBEAS sur le campus de l'UPPA ainsi qu'à Mont de Marsan.

Les moyens humains nécessaires au programme MICROPOLIT s'appuieront sur une cinquantaine de personnels des différents laboratoires impliqués ainsi que sur le recrutement spécifiques de personnels techniques et de jeunes chercheurs (doctorants, post doctorants), tous dédiés à la réalisation du projet. Ce programme repose aussi sur des moyens lourds et performants existants au sein de la fédération de recherche MIRA de l'UPPA qui possède, à l'heure actuelle, des ressources en réseau avec des équipements performants, allant des moyens de terrain, de prélèvement et de stockage jusqu'aux systèmes d'analyse et de caractérisation.

Les recherches sont subventionnées pour 3 ans par les financeurs suivants:

→ fonds FEDER région Nouvelle Aquitaine (2,5 millions d'euros)

→ L'Agence de l'eau Adour Garonne (46 000 euros).

L'IPREM organise ses recherches autour de trois pôles de recherche dont les objectifs visent l'acquisition des nouvelles connaissances et/ou au développement des partenariats :

- **Pôle Physico-Chimie des Surfaces et Matériaux Polymères (PCM)**
Animateurs : Rémi Dedryvère & Maud Save
- **Pôle Chimie et Microbiologie de l'Environnement (CME)**
Animateurs : David Amouroux & Régis Grimaud
- **Pôle Chimie Analytique Physique et Théorique (CAPT)**
Animateurs : Olivier Donard & Isabelle Baraille

L'organigramme est disponible en annexe (**Annexe A**)

1. Introduction

Depuis le début du XIX^{ème} siècle, la société a connu un essor considérable notamment pour la ville de Bayonne par la croissance des activités urbaines, industrielles et agricoles que l'on peut retrouver tout le long de l'estuaire de l'Adour. Cette pression anthropique croissante est à l'origine du questionnement des acteurs en environnement du Pays Basque qui s'interrogent depuis les années 1990 sur la qualité de l'écosystème le long des rives de l'Adour. Cet estuaire représente un enjeu socio-économique important du fait que le port de Bayonne exporte les produits des bassins industriels et agro-alimentaires des Landes et des Pyrénées-Atlantiques comme le soufre (recueilli après épuration du gaz de Lacq), le pétrole brut extrait à Lacq, le maïs, les engrais, le bois. Le projet Micropolit a pour objectif d'établir un état des lieux des niveaux de concentration des contaminants réglementés et émergents notamment dans l'estuaire de l'Adour, une zone bordée d'activités professionnelles. Ce rapport de stage présente les résultats des analyses des sédiments de surfaces collectés dans des sites clés des rives de l'Adour afin de rechercher la présence et les sources de contaminants organiques choisis comme représentants des familles des polychlorobiphényles (PCB), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des pesticides organochlorés. L'évaluation du risque environnemental associé à la présence de ces composés nécessite une analyse chimique quantitative ainsi que la connaissance de leur origine vis-à-vis des zones contaminées historiquement. Cette étude consiste en une analyse quantitative et qualitative de composés organiques dans 60 sédiments intertidaux collectés lors de deux campagnes faites en Septembre 2017 (AD2) et en Février 2018 (AD3).

2. Matériel et méthodes

2.1. Présentation du site de l'Adour

a. Description générale du site

Situé dans le Sud Ouest de la France, l'estuaire de l'Adour est à l'interface entre les eaux salées de l'océan Atlantique et les eaux douces provenant du fleuve Adour, de la Nive et des Gaves réunis. Ces rivières traversent plusieurs grandes zones urbaines telles que les villes de Bagnères-de-Bigorre, Tarbes, Pau, Lacq, Dax, Bayonne, Anglet.

Le port de Bayonne connaît des activités industrielles et commerciales dont les principaux trafics sont constitués de bois (1^{er} port européen en 2010), maïs, engrais, produits sidérurgiques, produits chimiques, hydrocarbures, pétrole brut et soufre (<http://www.port.fr>), ce qui en fait le 9ème ports français (<http://www.agglo-cotebasque.fr>). L'entretien des voies de navigation par dragage des sédiments est donc une mission prioritaire de la Chambre de Commerce et d'Industrie Bayonne Pays Basque qui a la gestion du port.

Il faut savoir que l'estuaire de l'Adour est dragué fréquemment aux zones suivante (Fig.1)

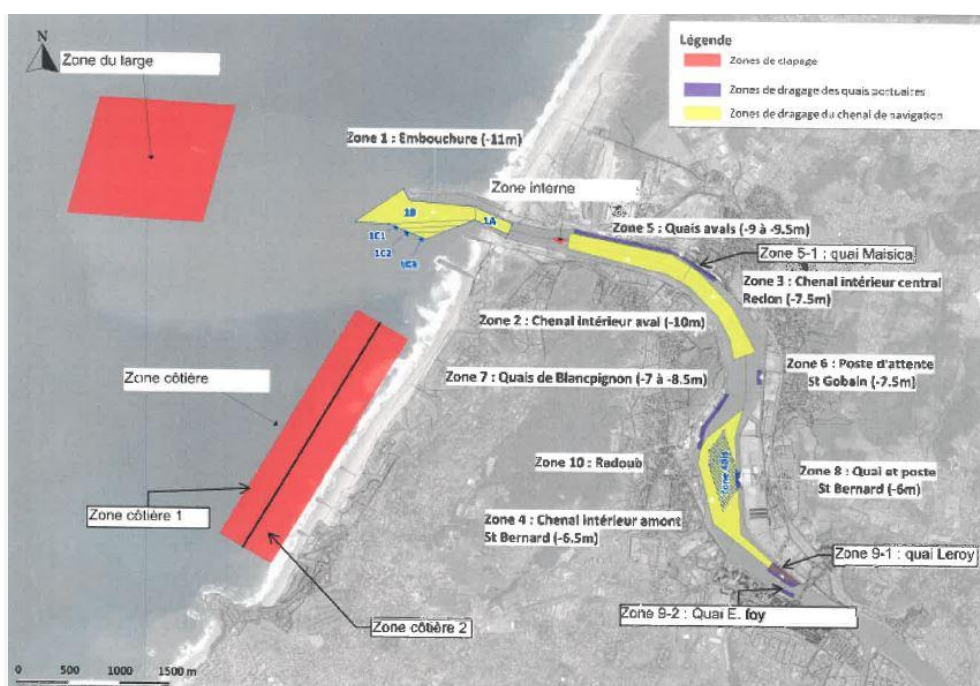


Figure 1 : Carte de dragage de l'estuaire de l'Adour (sosla.wordpress.com)

Le dragage d'entretien des voies navigables de l'estuaire de l'Adour a pour objectifs de maintenir une hauteur d'eau suffisante pour la libre circulation et la sécurité des navires dans l'estuaire et de préserver le trait de côte devant les plages d'Anglet en renflouant par clapage les plages avec le sable dragué. Un suivi de la qualité des sédiments est mené tous les 6 mois sur les zones à draguer (Fig.1). Cette surveillance est gérée par la CCI Bayonne Pays Basques, les résultats sont transférés au service Police de l'Eau qui a en charge le suivi et le contrôle des opérations de dragages.

b. Stratégie d'échantillonnage

Les premiers millimètres du sédiment de surface ont été prélevés dans la zone intertidale aux abords des berges de 10 sites de l'estuaire de l'Adour. Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une cuillère en plastique. Le sédiment a été placé dans une double poche plastique à fermeture zip et placé au frais et à l'abri de la lumière avant d'être congelé à -80°C puis lyophilisé et broyé à l'aide d'un broyeur planétaire au laboratoire. Pour chaque site, trois réplicats de sédiments ont été récoltés sur un périmètre de 10 m^2 . Les stations de prélèvement sont représentées (Fig.2).

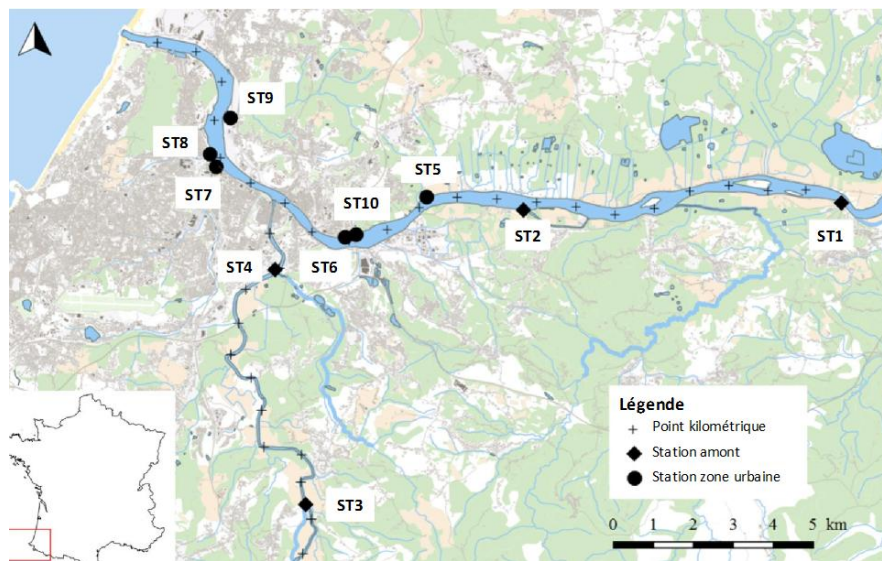


Figure 2 : Plan des stations de prélèvement des sédiments de Surface dans l'estuari de l'Adour

c. Activités humaines autour du site d'échantillonnage

De nombreuses activités humaines peuvent être la source de composés organiques rejetées dans le milieu aquatique et qui s'accumulent dans les sédiments.

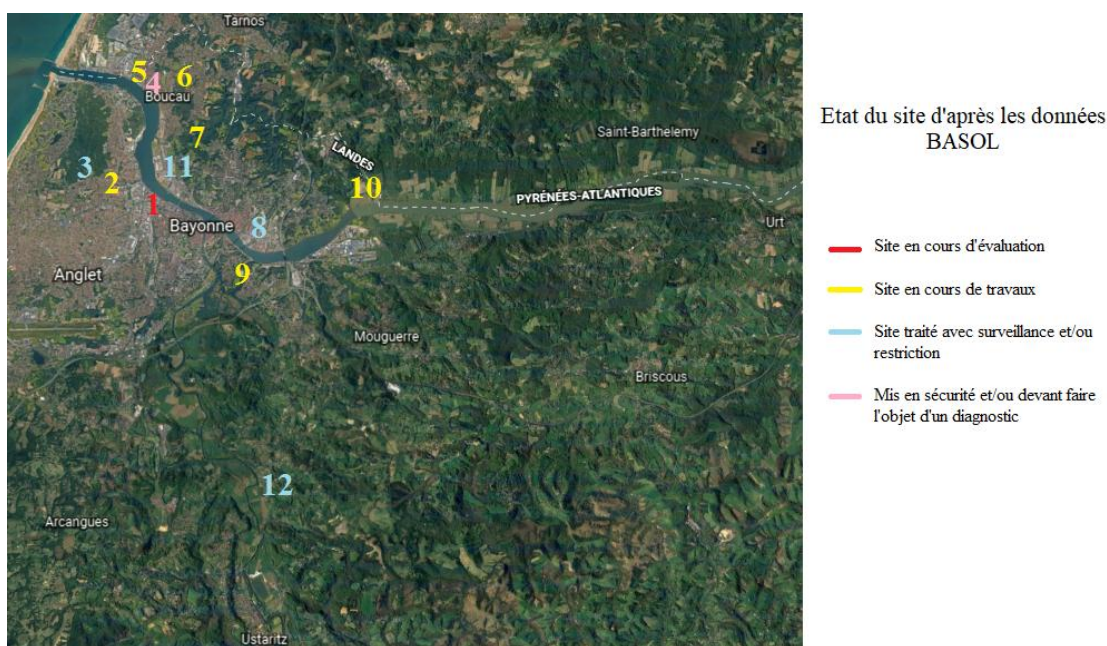


Figure 3 :Plan des sources de pollutions dans l'estuaire de l'Adour d'après les données BASOL

Tableau 1 : Sources de contaminations potentielle d'après les données BASOL

Commune + numéro du site	Activité	Pollution/traitement
Bayonne (1)	Ancienne usine à gaz CASTAGNET	Dans les sols et la nappe : HAP, cyanures, hydrocarbures
Anglet (2)	Construction de sous-ensemble d'avions.	Polluants présents dans la nappe : chrome, solvants halogénés. Traitement des eaux (rabattement de nappe, air stripping, physico-chimique). Surveillance : eaux souterraines (4 fois par an).
Anglet (3)	Anciennes Tanneries de Montbrun	Surveillance du site : eaux souterraines pour Chrome total, Cr-6 et NH4 (2 par an).
Boucau (4)	Station service le Grand Basque	Pollution des sols et de la nappe par hydrocarbures. Pollution accidentelle due au fonctionnement de l'installation.
Boucau (5)	Installation de lavage de citernes ferroviaires et routières.	Dans les sols ou les nappes : hydrocarbures, acide acétiques fluorures Surveillance : eaux souterraines pour le Ph, MES, COT, hydrocarbure, phénol, méthanol, acide acétique (2 fois

		par an).
Boucau (6)	Production d'engrais.	Polluants dans les sols ou les nappes : mercure, hydrocarbures, Ca, Mg Na, K, HCO ₃ , Cl, NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , SO ₄ , F, PO ₄ ; MTX, Radioactivité. Surveillance du site : eaux souterraines (2 fois par an). Mise en sécurité du site : reconditionnement des produits ou des déchets. Traitement de terres polluées : confinement.
Boucau (7)	Ancien dépôt d'hydrocarbures liquides. Avant exploitation d'imprégnation de traverse de chemin de fer par de la créosote.	Polluants dans les sols ou les nappes : HAP, hydrocarbure, BTEX. Surveillance du site : eaux souterraines pour hydrocarbures totaux, BTEX et HAP (2 fois par an). 2016 : Excavation des 3 zones sources en hydrocarbures totaux et en hydrocarbures aromatiques polycycliques.
Bayonne (8)	Ancienne usine de fabrication de cabines de douches (receveurs et parois) par extrusion de polystyrène PS, puis thermoformage et de montage d'équipement d'hydromassage, exploitée par la société LEDA. Station le Grand Basque	Polluants présents dans les sols et les nappes : HAP, Hydrocarbures, PCB.
Bayonne (9)	Décharge	Surveillance du site : suivi des eaux souterraines pour ph, DCO, DBO, résistivité, CO ₃ ²⁻ , HC ₃ ²⁻ , NO ₂ , NO ₃ , NTK, Cl, SO ₄ ²⁻ , métaux, fluorures, hydrocarbures totaux, phénols, cyanures et composés organo- halogénés (2 fois par an). Traitement des déchets ou des produits : confinement sur site.
Bayonne (10)	Ancienne décharge de Bacheforès	surveillance semestrielle des eaux souterraines par 3 piézomètres pour les paramètres : pH, DCO, DBO, Résistivité, CO ₃ , HCO ₃ , NO ₂ , NO ₃ , NTK, Cl, SO ₄ , Métaux, Fluorures, hydrocarbures totaux, Phénols, Cyanures libres et composés organohalogénés. (2 fois par an)
Bayonne (11)	Scierie avec traitement du bois DMBP (ex : DISPARNO)	Suivi des eaux souterraines : Permethrine, Propiconazole et hydrocarbures. (2 fois par an)
Villefranc (12)	Ancien atelier de retannage et de teinture	Surveillance semestrielle des eaux souterraines par 3 piézomètres dans lesquels on mesure les paramètres Chrome total, Chrome VI et ammonium (2 fois par an)

Tous ces sources de pollution présentent une nappe phréatique susceptible de se déverser dans l'Adour et dans la Nive (Fig.3)(Tabl.1).

2.2. Les polluants organiques persistants analysés

a. Les polychlorobiphényles (PCB)

Les PCB sont une famille de composés chimiques organochlorés provenant exclusivement de synthèse. Ils contiennent deux groupements phényles et peuvent être substitués par 1 à 10 atomes de chlore (Fig.4).

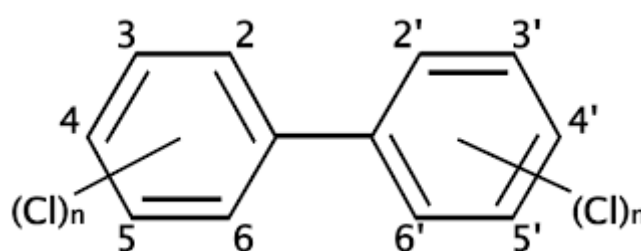


Figure 4 : Structure générale des PCB

Du fait du positionnement des atomes des chlore et du degré de chloration il existe 209 congénères.

Les PCB ont été pour la première fois synthétisés en 1881 par Schmidt et Shulz (Tanabe, 1988). La production a commencé en 1929, en raison de leur stabilité chimique et de par leur résistance au feu, leur faible conductivité électrique, leur forte résistance à la tension de rupture thermique, aux oxydants et autres produits chimiques d'après la PNUE (Programme des Nations unies pour l'environnement), du fait de leurs propriétés, les PCB ont été utilisés à diverses fins industrielles. La production et l'utilisation des PCB sont interdites depuis 1987 en France. La production cumulée est estimée à plus de 1,3 millions de tonnes entre 1930 et 1993 (Brievik, 2002). Du point de vue économique, entre 1955 et 1984 et en France, 60 000 tonnes ont été vendues au secteur des matériaux électriques (Gervason, 1987). Parmi ces 60 000 tonnes, 52 000 tonnes sont employées dans les transformateurs, 5 000 tonnes dans les condensateurs de puissance et 3 000 tonnes dans les « petits » condensateurs (électroménager, éclairage).

Les PCB sont introduits dans l'environnement de façon involontaire par exemple par l'incinération des déchets urbains, les fuites de transformateurs, ou encore directement via les sites de production ou plus récemment les sites de destruction (Léauté, 2010).

Les PCB ont une faible solubilité. Dans l'environnement ils se trouvent associés aux composés organiques du sol, des sédiments et des tissus biologiques. Leur dégradation dépend alors de leur degré de chloration, la persistance augmentant avec le degré de chloration. Leur temps de demi-vie varie ainsi de 10 jours à 1.5 ans (Ritter et al. 1996).

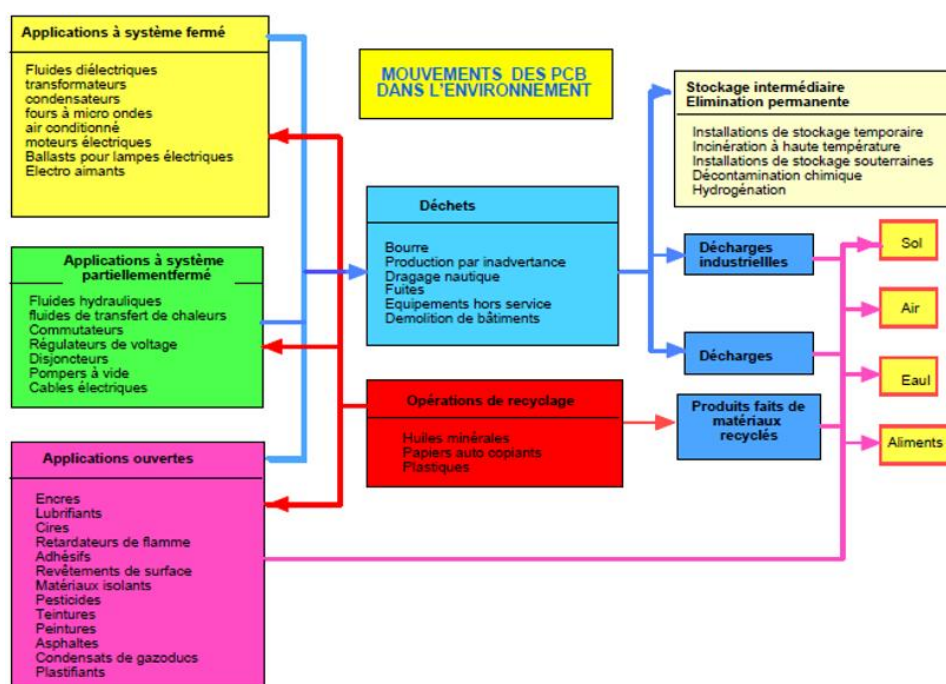


Figure 5 : Schéma récapitulatif des mouvements des PCB dans l'environnement

Malgré que leur production soit aujourd'hui arrêté dans la plupart des pays, ces composés sont encore actuellement présents dans l'environnement du fait de leur résistance à la dégradation. Un plan d'élimination des PCB a été mis en place dans le cadre du protocole de Stockholm, qui prévoit pour tous les pays signataires l'engagement à ne plus produire, ni utiliser de PCB d'ici 2025.

Les PCB se trouvent dans l'environnement, principalement dans les plantes, les organismes marins et les mammifères. Ils peuvent être transportés sur de longues distances. Les sédiments sont un puits à PCB du fait de leur hydrophobicité. Leur affinité pour les particules sera d'autant plus grande que la particule sera riche en éléments organiques (Tolossa et al., 1995).

L'alimentation constitue la principale source d'exposition aux PCB pour l'homme (90% de l'exposition totale). Les PCB sont surtout présents dans les produits d'origine animale : poissons, viande, œufs, produits laitiers.

En 2016, sur la base d'indications suffisantes de cancérogénicité chez l'Homme et chez l'animal, le CIRC a classé les PCB comme cancérogènes pour l'Homme (Groupe 1). Les PCB conduisent au développement de mélanomes malins. Ils seraient également liés à la survenue du lymphome non Hodgkinien et du cancer du sein.

Les PCB de type dioxine, avec un facteur de toxicité équivalente (TEF) selon l'OMS (PCB-77, PCB-81, PCB-105, PCB-114, PCB-118, PCB-123, PCB-126, PCB-169, PCB-156, PCB-157, PCB-167, PCB-189), sont considérés comme cancérogènes pour l'homme (Groupe 1) (INERIS, 2012).

b. Les pesticides organochlorés (OCPs)

Les OCPs sont des composés organiques issus de la chloration de différents hydrocarbures insaturés. Ils sont principalement utilisés dans l'agriculture, comme désherbant et pour lutter contre les insectes proliférants ainsi que les porteurs de maladie (moustiques). Les OCPs sont caractérisés par une faible solubilité dans l'eau, mais une solubilité élevée dans les solvants organiques. Ils se dégradent lentement dans l'environnement et ont tendance à s'accumuler dans les organismes (Lauzent, 2018). Cette famille regroupe un grand nombre de molécules, mais nous allons porter plus particulièrement un intérêt pour le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) qui lui forme une famille regroupant deux isomères et leurs métabolites ainsi que le lindane (γ -hexachlorocyclohexane). Ces composés sont toujours présents dans l'environnement (Covaci et al., 2005 ; Pikkarainen, 2007 ; Yasunaga et al., 2015 ; Milun et al., 2016). Par ailleurs, le lindane et l'HCB font partie des substances définies comme dangereuses et prioritaires dans le cadre de la Directive Cadre Eau (Parlement Européen et Conseil Union Européenne, 2008).

Le DDT est le premier pesticide à avoir été utilisés à grande échelle dans l'environnement et à avoir eu un impact négatif sur celui-ci. Il a notamment servi pendant la seconde guerre mondiale pour lutter contre le paludisme, le typhus et d'autres maladies apportées par les insectes. Il a été synthétisé pour la première fois en 1874 par Zeidler (Frédérique Léauté, 2010) mais ses propriétés insecticides n'ont été découvertes qu'en 1939 par le chimiste suisse Paul H. Muller (Sericano et al., 2014).

Le DDT technique n'est autre qu'un mélange contenant environ 85 % de 4,4'-DDT et de 15 % de 2,4'-DDT (ATSDR, 2002). Le DDT technique peut contenir jusqu'à 14 substances chimiques différentes (Nations Unies, 2002b) dont du DDE (dichlorodiphényldichloroéthylène) et du DDD (dichlorodiphényldichloroéthane) en impuretés. Le DDE a également été utilisé comme produit phytosanitaire et qu'un isomère du DDD a été utilisé lors de traitements anticancéreux (ATSDR, 2002). Ces deux dernières substances sont également des produits de dégradation du DDT (EFSA, 2006).

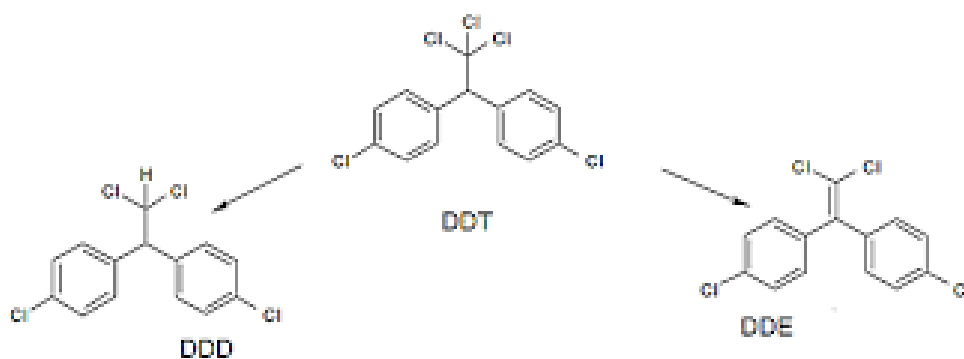


Figure 6 : Structure du 4,4'-DDT, 4,4'-DDE et du 4,4'-DDD

A partir des années 1940, on s'est aperçu que le DDT avait une tendance à s'accumuler dans l'environnement et à être toxique pour de nombreux organismes. Lors de la conférence de Stockholm sur les polluants organiques persistants, le DDT bien que cancérigène, n'a pas pu être ajouté à la liste des produits interdits car considéré comme trop important pour lutter contre la Malaria. Toutefois, 40 pays se sont engagés avec l'OMS et le PNUE afin de réduire sensiblement son utilisation. En France, le décret n°92-1074 du 2 octobre 1992 indique qu'il est interdit de mettre sur le marché, détenir en vue de la vente, céder à titre onéreux ou gratuit, acquérir ou utiliser des produits antisalissures contenant du DDT (INERIS, 2007a).

Le lindane (γ -HCH) ou l'hexachlorocyclohexane a été un insecticide fait d'hydrocarbure chlorés. Il a été synthétisé pour la première fois en 1824 par Michael Faraday mais ces propriétés d'insecticides n'ont été découvertes que 100 ans plus tard (Lauzent mathilde, 2018). Le HCH technique est un mélange d'isomères qui contient principalement cinq formes : α -, β -, γ -, δ - et ϵ -HCH (Stockholm Convention). Seul le Lindane (γ -HCH) a été utilisé, ces isomères étant considéré comme inactif.

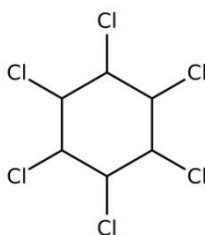


Figure 7 : Structure de l'hexachlorocyclohexane

Le lindane a été utilisé pour le traitement des sols notamment pour la culture du maïs, des semences comme les céréales et le traitement foliaire avec le maraichage ou les cultures arboricoles. Il a aussi été utilisé à usage domestique pour lutter contre les parasites tel que les mouches, tiques et autres. En 1951, il a été autorisé à être utilisé à des fin médicales notamment pour traiter de la gale et des poux. Ces dernières années la production mondiale en Lindane a fortement baissé.

En France, l'utilisation de HCH technique est interdite depuis 1988 tandis que le lindane est interdit sauf pour le traitement du bois et la formulation de produits antiparasitaires d'après le décret 92-1074 du 2 octobre 1992. Actuellement, dans le cadre de la Convention de Rotterdam, l'Union Européenne interdit l'importation de lindane pour usage phytopharmaceutique, mais certains pays dont la France autorisent son importation pour l'usage dans des biocides (INERIS, 2007).

c. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP ou hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des composés faits à base d'atomes de carbone et d'hydrogène formant au moins deux cycles benzéniques. Le nombre de HAP présent dans l'environnement est considérable puisque le nombre de cycles non substitués que l'on peut accoler est de 9. Malgré cette infinité d'HAP, seulement 16 d'entre eux font partis d'une liste de l'agence de protection environnementale américaine (Lauzent Mathilde, 2018). Ces 16 molécules se différencient selon leur masse. Il en résulte trois groupes ; -légers (2 à 3 cycles) avec le naphthalène et l'acénaphthylène, l'acénaphthène, le fluorène, l'anthracène et le phénanthrène, -intermédiaires (4cycles) avec le fluoranthène et le pyrène, -lourd (plus de 4 cycles) avec le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le dibenzo(ah)anthracène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(ghi)pérylène, et l'indéno(1,2,3, cd)pyrène. La genèse des HAP peut être d'origine pétrogéniques, diagenétiques mais principalement pyrolytiques. Le premier apport d'HAP d'origine pyrolytiques dans l'environnement était dû aux feux de forêt, ensuite il y a eu l'utilisation du charbon, du pétrole et du gaz naturel. Les HAP pyrolytiques sont issus de la combustion incomplète de la matière organique à haute température. Les HAP peuvent être d'origine naturelle avec les éruptions volcaniques. En France la majeure partie des HAP pyrolytiques est d'origine domestique avec l'utilisation de chaudières et du bois de chauffage. Le reste provient du transport routier avec les véhicules diesel.

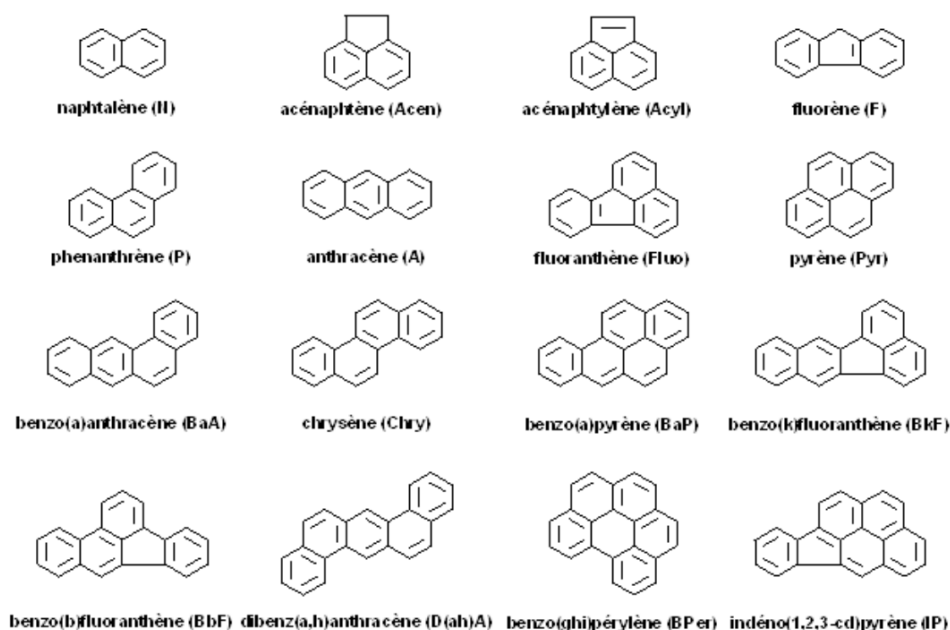


Figure 8 : Structure des 16 HAP de l'US-EPA

Les HAP ont des propriétés cancérogènes et notamment le benzo(a)pyrène, le benzo(a)anthracène, le benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène.

Le Benzo(a)pyrène est un des HAP les plus toxiques. En effet, il est reconnu comme cancérigène par l'IARC (International Association for Research on Cancer). La toxicité du benzo(a)pyrène est en partie directement liée au pouvoir cancérigène de l'un de ses métabolites, le Benzo(a)Pyrène-7,8-dihydrodiol-9,10-époxyde, qui se fixe au niveau de l'ADN des cellules et entraîne des mutations pouvant à terme aboutir au développement de cancer. De plus, HAP présentent un caractère mutagène dépendant de la structure chimique des métabolites formés. Ils peuvent aussi entraîner des risques d'infection dû à une diminution de la réponse du système immunitaire.

Dans le cadre de la Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE, le fluoranthène et le naphthalène ont été définis comme substances prioritaires pour la politique du domaine de l'eau. Tandis que l'anthracène, le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(g,h,i)peryène, le benzo(k)fluoranthène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène ont été définis comme substances prioritaires dangereuses. Plusieurs Normes de qualité environnementale ont été déterminées (Lauzent, 2018)

2.3. Traitement des échantillons de sédiment

a. Schéma des protocoles analytiques

Pour chacun de nos échantillon le protocole mis en place par M^{me} Miossec Carole a été scrupuleusement suivi. Chacune des manipulations ont été réalisées en respectant les règles de laboratoire dont on a été informés.

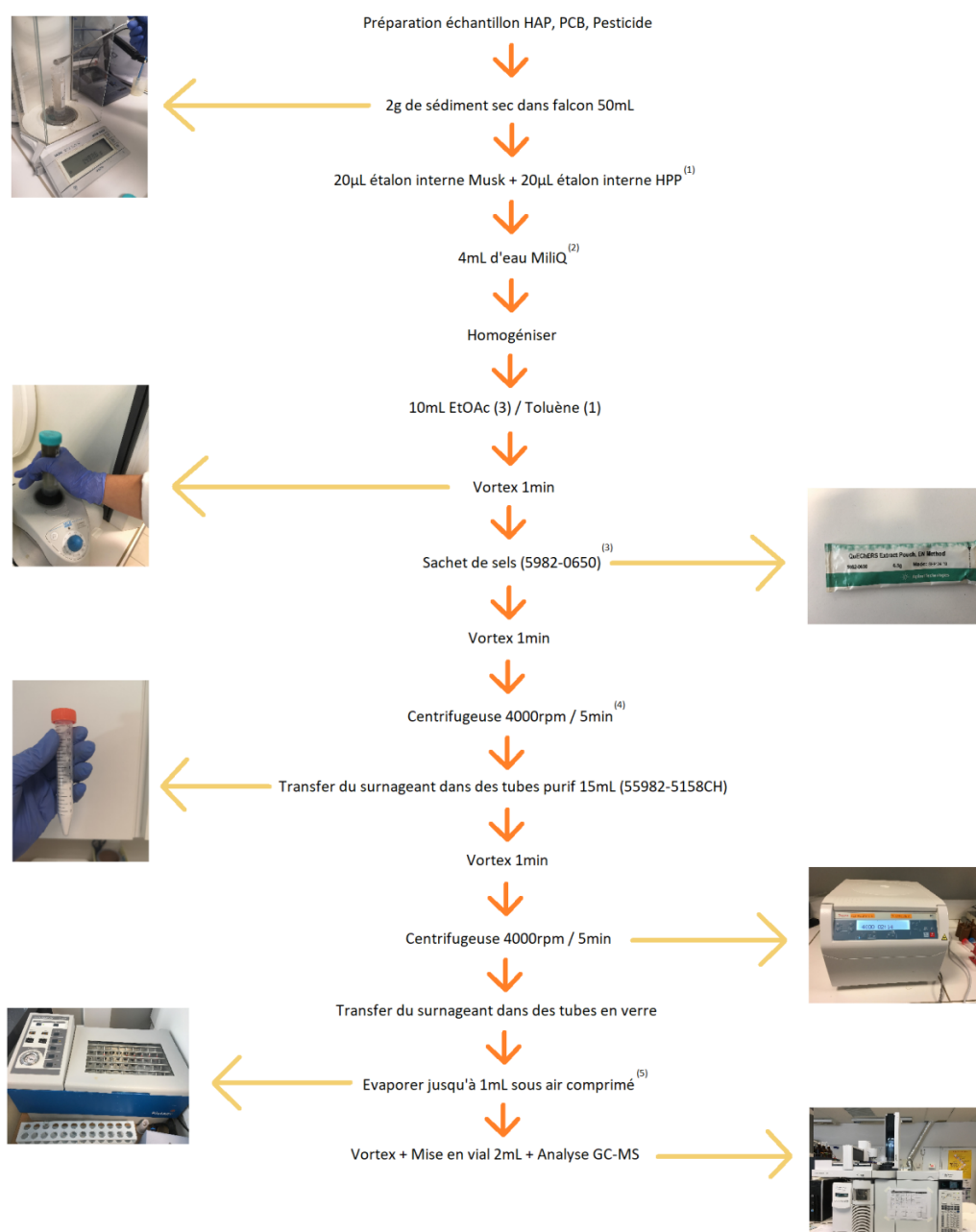


Figure 9 : Protocole de préparation d'échantillon validé par Mme Miossec Carole

(1) Etalon interne HPP : Acénaphthène d10 ; Naphtalène d8 et Pérylène d12 pour les HAP ; Etalon interne OCPs et PCB : Atrazine d5

(2) est une eau ultrapure, purifiée par un système de filtres/résines/membranes à dialyse/UVc

- (3) sels facilitant l'extraction des polluants de la phase solide à la phase liquide
- (4) permet de séparer les composés en fonction de leur différence de densité
- (5) évaporer jusqu'à obtenir un volume d'échantillon équivalent à 1mL d'eau

Le point à risque de cette manipulation était lors de l'ajout du sachet de sels (5982-0650) car en effet celui-ci a tendance à se cristalliser lorsqu'il rentre en contact avec la solution présente dans le tube. Pour éviter que cela se produise nous avons dû homogénéiser le plus vite possible et énergiquement juste après l'ajout des sels.

Lors d'analyses dans le domaine environnemental, les composés ciblés sont présents à l'état de traces, il est primordial de pouvoir dissocier les quantités réellement présentes dans un échantillon de celles pouvant être apportées par le milieu extérieur, lors de la manipulation d'un échantillon donné. C'est pourquoi, afin de vérifier l'absence de contamination ou tout au moins de quantifier cette dernière, des blancs protocoles sont réalisés lors de chaque manipulation. Ces blancs protocoles suivent toutes les étapes de préparation des échantillons. La quantité retrouvée dans les blancs est ensuite soustraite aux concentrations trouvées dans nos échantillons. (Lauzent Mathilde, 2018).

La gamme instrumentale évaporée mise en place nous permet de savoir si la méthode de détection utilisée est la bonne selon le temps de rétention attendu et à quel moment sort réellement le pic. Il nous permet donc de corriger les erreurs instrumentales mais également de discuter sur les pertes associées à l'étape d'évaporation.

Tableau 2 : Données de préparation de la gamme évaporé d'étalonnage

	H0	H1	H10	H50	H100	H500
C(échantillon) ppb (vial)	0	2	20	100	200	1000
Ei à 10ppm (µL)	20	20	20	20	20	20
Mix HAP à 10ppm (µL)	-	-	-	10	20	100
Mix HAP à 100ppm (µL)	-	20	200	-	-	-
Mix PCB à 2ppm (µL)	-	-	10	50	100	500
Mix PCB à 100ppm (µL)	-	20	-	-	-	-
Mix Pesticides à 10ppm (µL)	-	-	2	10	20	100
Mix Pesticides à 100ppm (µL)	-	20	-	-	-	-
EtOAc/Tolu (75/25) (µL)	5980	5920	5768	5910	5840	5280

Lors du tracage de la courbe d'étalonnage interne, celle-ci n'était pas linéaire pour les HAP, du fait que la réponse par le GC-MS n'était pas suffisante pour la gamme H500 (Tabl.2). Pour avoir une linéaire plus juste, il a été nécessaire de ne pas la prendre en compte.

b. Ajout d'étalons internes

Lors d'un étalonnage, il arrive que la réponse du détecteur, dans notre cas, le spectromètre de masse ne soit pas parfaitement proportionnelle à la concentration des molécules que l'on veut analyser sur la gamme de concentration choisie. Le dosage par étalonnage interne est une technique visant à ajouter en quantité parfaitement connue et unique dans toutes nos gammes

et nos échantillons une molécule servant de référence durant les phases de l'analyse. Au lieu d'être fait de façon absolue à partir d'une droite traduisant l'évolution des valeurs de l'aire d'une molécule analysée en fonction de la concentration de cette molécule (étalonnage externe), il se fait de façon relative par rapport à cette molécule de référence. L'étalon interne ou molécule de référence ne doit pas être présent de base dans les échantillons, il doit être distinguable des analytes ciblés (masse molaire légèrement différente), et avoir des propriétés physico-chimiques proches. Les étalons internes utilisés lors de la partie manipulation sont des composés deutérés.

c. Validation procédurale

Pour la validation des données, il a fallu démontrer que le protocole suivi pouvait permettre de trouver des valeurs plus ou moins juste des molécules recherchées. Pour cela, l'utilisation du standard de référence 1944 du NIST provenant de New York- New Jersey a été nécessaire. Il suffit ensuite de comparer les valeurs trouvées avec les valeurs indiquées et certifié par le NIST. Par souci de temps, c'est valeurs n'ont pû être traité. Néanmoins la validité de ce protocole a été prouvé par M^{me} Miossec Carole (Miossec Carole, 2018).

De plus, il a été nécessaire de réaliser des ajouts dosés. Les ajouts dosés sont utiles lorsqu'il est difficile d'extraire la substance que l'on veut analyser de la matrice. La méthode consiste à analyser la matrice avec des supplémentation ou ajouts de molécules connues (étalon interne).

2.4. Qualité et performance

a. Matériel

Afin d'éviter toute pollution lors des manipulations, il a fallu s'assurer de la propreté du matériel utilisé. Pour ceci, les verreries telles que les béchers ou éprouvettes graduées ont été rincées trois fois à l'eau chaude, puis ensuite trois fois avec de l'acétone. Pour ce qui est des tubes à essai servant à la phase d'évaporation, ils ont été rincés trois fois à l'eau chaude et ont été remplis d'acétone puis ensuite placés dans un bain à ultrasons pendant vingt-quatre minutes avant d'être pyrolysés.

Les molécules ont été séparées par chromatographie gazeuse et analysées par spectrométrie de masse à l'aide d'un GC-MS (Agilent 7890A et 5875C) (**Annexe E**) dont une maintenance est nécessaire. Elle a été réalisée par M^{me} Miossec Carole responsable du laboratoire. Avant le début des manipulations, le septum se trouvant dans l'injecteur est changé afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de perte de pression à ce niveau de la partie GC. Le liner qui sert de filtre pour éviter que de trop grosses particules soient injectés dans la colonne est lui aussi changé. La colonne capillaire quant à elle peut être coupée pour éviter la présence de substance d'ancienne analyses ou même qu'elle soit bouchée. Afin d'avoir des temps de rétention équivalents aux analyses faites précédemment, un échantillon de référence dont on connaît les temps de rétention exact est analysé en fin de maintenance. Après l'analyse de 40 échantillons, il est nécessaire de nettoyer le liner.

Lors des manipulations, la colonne utilisé est HP 5MS de 0.25mm de diamètre et de 0.25µm d'épaisseur de film et la température du four était de 110°C.

b. Limite de détection et de quantification

La limite de détection (LD) est la plus petite concentration fournissant un signal significativement différent du blanc ; c'est la plus petite quantité d'analyte pouvant être détectée dans l'échantillon par le GC-MS sachant que celui-ci a subi une extraction et une purification. La LD nous permet de déterminer la fiabilité d'une valeur de concentration. Elle est égale à 3 fois l'écart-type des concentrations de nos blancs.

La limite de quantification d'une méthode est la concentration minimale qui peut être quantifiée de façon fiable à l'aide d'une méthode. Elle est égale à 10 fois l'écart-type des concentrations de nos blancs.

Les limites de quantification et de détection sont indiquées ci-dessous (Tabl.4)

Tableau 3 : Limites de détection et de quantification en ng/g des HAP, PCB, Pesticides organochlorés

HAP	LD ng.g ⁻¹	LQ ng.g ⁻¹	PCB	LD ng.g ⁻¹	LQ ng.g ⁻¹
Naphtalène	3,23	10,78	PCB 18	0,18	0,59
Acenaphthylene	0,80	2,66	PCB28+31	0,22	0,75
Fluorene	2,08	6,94	PCB 52	1,22	4,06
Phenanthrene	3,59	11,97	PCB 44	1,34	4,47
Anthracene	1,47	4,90	PCB 101	0,29	0,97
Fluoranthene	0,70	2,34	PCB 149	0,17	0,57
Pyrene	0,79	2,63	PCB 118	0,57	1,91
Chrysene	0,23	0,78	PCB 153	0,29	0,96
Benzo[a]anthracene	0,15	0,50	PCB 138	0,80	2,66
Benzo[b]fluoranthene	1,67	5,58	PCB 180	0,86	2,86
Benzo[k]fluoranthene	1,31	4,36	PCB 194	2,66	8,88
Benzo[a]pyrene	2,25	7,49			
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	1,06	3,53			
Dibenzo[a,h]anth	0,82	2,73			
Benzo[g,h,i]perylene	0,79	2,65			

Pesticide	LD ng.g ⁻¹	LQ ng.g ⁻¹
Aldrin	2,70	9,00
Alpha BHC	12,45	41,51
Beta BHC	1,34	4,46
Delta BHC	184,11	613,70
Dieldrine	5,93	19,76
Alpha Endosulfan	9,11	30,35
Bêta Endosulfan	13,86	46,18
Endosulfan Sulfate	16,45	54,83
Endrin	13,42	44,73
Endrin Aldehyde	0,44	1,45
Endrin Ketone	179,27	597,56
Gamma BHC	16,58	55,28
Heptachlor	15,56	51,88
Heptachlor Epoxide	0,77	2,58
Methoxychlor	49,00	163,34
4,4'-DDD	20,40	68,00
4,4'-DDE	1,05	3,49
4,4'-DDT	72,91	243,04

3. Résultats : Niveaux de contamination actuels des sédiments de surface par les contaminants organiques

a. PCB

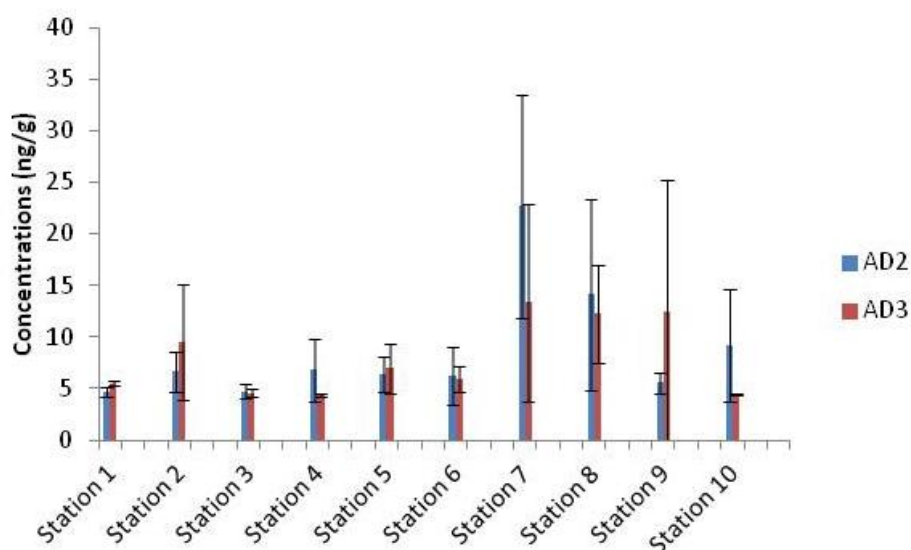


Figure 10 : Histogramme des teneurs moyennes en $\Sigma 12\text{PCB}$ dans les stations de prélèvements

D'après la (Fig.10), la teneur moyenne en $\Sigma 12\text{PCB}$ dans la station 7 ($23 \pm 11 \text{ ng.g}^{-1}$) campagne 2 est la plus importante. On peut remarquer que les teneurs dans les stations 7, 8 et 9 sont assez similaires pour la campagne 3 entre 12 ng.g^{-1} et 13 ng.g^{-1} . En ce qui concerne les autres stations, les teneurs moyennes sont comprises entre 4,5 et 9 ng.g^{-1} .

b. Pesticides organochlorés

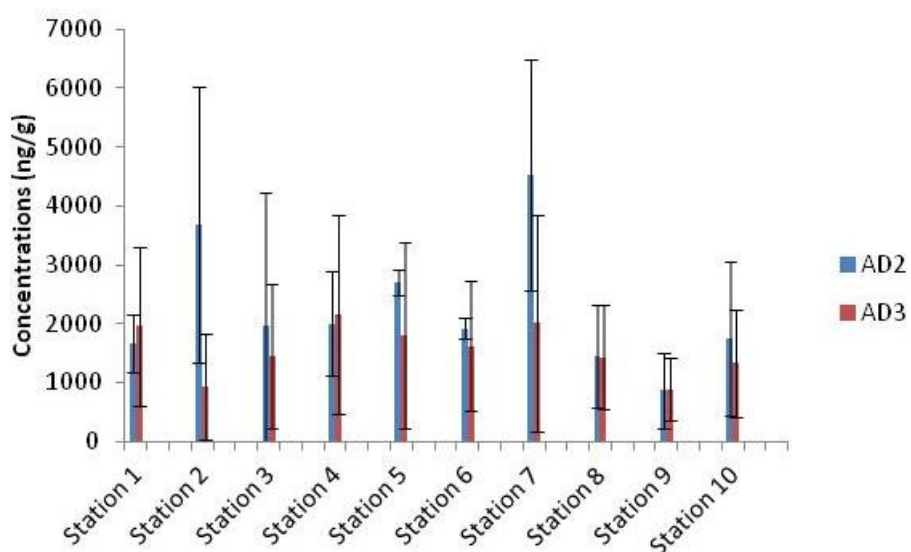


Figure 11 : Histogramme des teneurs moyennes en $\Sigma 18\text{Pesticides}$ dans les stations de prélèvements

Les teneurs moyennes en $\Sigma 18$ Pesticides sont comprises entre 900 et 200 ng.g^{-1} pour la plupart des stations sauf pour les stations 2 ($3677 \pm 2348 \text{ ng.g}^{-1}$) et 7 ($4526 \pm 1951 \text{ ng.g}^{-1}$) de la campagne 2. (Fig.11)

c. HAP

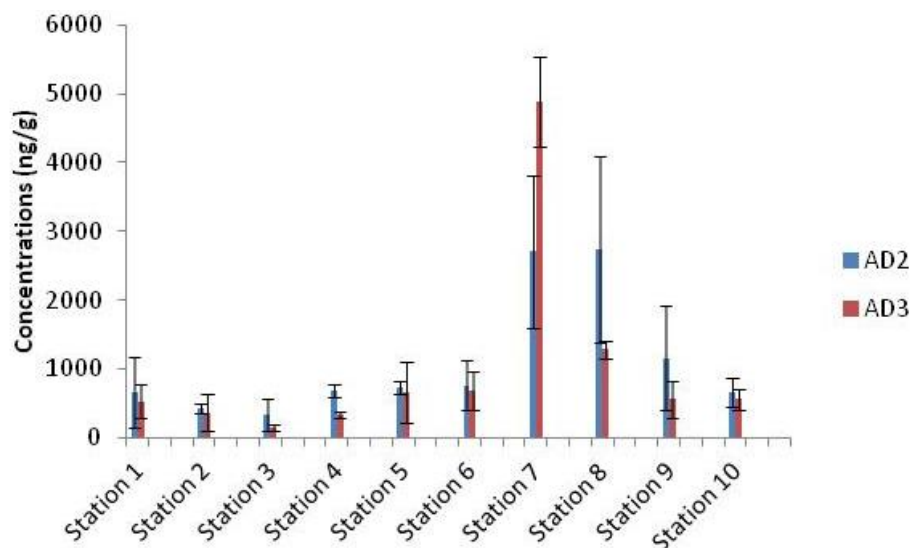


Figure 12 : Histogramme des teneurs moyennes en $\Sigma 16$ HAP dans les stations de prélèvements

D'après la (Fig.12) la teneur moyenne en $\Sigma 16$ HAP est nettement plus importante pour la campagne 3, station 7 ($4886 \pm 600 \text{ ng.g}^{-1}$) ainsi que pour les stations 7 ($2708 \pm 1109 \text{ ng.g}^{-1}$) et 8 ($2745 \pm 1457 \text{ ng.g}^{-1}$) de la campagne 2 puis dans une moindre mesure pour la station 8 ($1279 \pm 138 \text{ ng.g}^{-1}$) campagne 3. En ce qui concerne les autres stations, la teneur moyenne en $\Sigma 16$ HAP les teneurs moyennes sont comprises entre 337 et 763 ng.g^{-1} .

4. Discussion

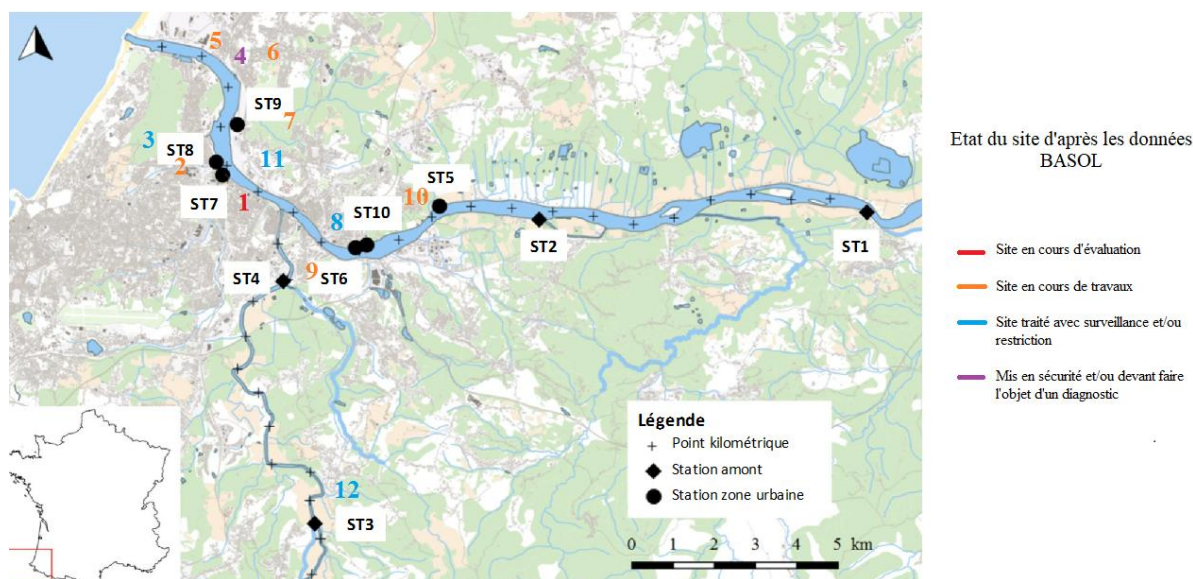


Figure 13 : Carte regroupant les stations de prélèvements et les sources potentielles de contaminants

On peut voir que les stations 7 et 8 sont placées à proximité des sources 1, 2,7 et 11. Les fortes concentrations en HAP peuvent être expliquées par la source 1 étant l'Ancienne usine à gaz CASTAGNET qui fait actuellement l'objet d'une évaluation dans les sols et la nappe en HAP, cyanures, hydrocarbures, ainsi que la source 7 étant un ancien dépôt d'hydrocarbures liquides. Le seuil N1 en $\Sigma 16\text{HAP}$ est à 7550 ng.g^{-1} (INERIS) et aucune des stations dépassant ce seuil, la contamination en HAP dans l'estuaire salin de l'Adour ne peut être avéré. Cependant pour certaine molécule d'HAP, le seuil est dépassé (Tabl.5)

Tableau 4 : Teneurs moyennes en HAP présentant un seuil de contamination dans la station 7

	Teneurs Mesurés (ng.g^{-1})	N1 (ng.g^{-1})	N2 (ng.g^{-1})
Acénaphylène	63 ± 30	40	340
Phénanthrène	360 ± 80	240	870
Fluorène	34 ± 7	20	280
Fuoranthène	960 ± 120	600	2850
Anthracène	109 ± 17	85	590
Pyrène	777 ± 156	500	1500
Chrysène	393 ± 62	380	1590
Benzo(a)anthracène	501 ± 78	260	930
Benzo(b)fluorène	569 ± 220	400	900
Benzo(k)fluorène	262 ± 148	200	400
Dibenzo(a,h)anthracène	98 ± 48	60	160

En ce qui concerne les PCB, le seul N1 en $\Sigma 7 \text{ PCB}$ (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB138, PCB153, PCB 180) est à 80 ng.g^{-1} (INERIS) et aucune des stations dépassant ce seuil bien que 11 PCB ont été analysés et que, la contamination en PCB dans l'estuaire salin de l'Adour ne peut être avéré.

Pour les pesticides organochlorés, il n'existe pas de seuils de concentration. Cependant il existe des données du SEQ-eau (Système d'évaluation de la qualité de l'eau) pour les MES. La station 7 campagne 2 a une teneur moyenne en somme de 4,4'-DDT, 4,4'-DDE et 4,4'-DDD de $(84,52 \pm 38 \text{ ng.g}^{-1})$ supérieure à $32,91 \text{ ng.g}^{-1}$ donc se plaçant au-dessus de la première valeur seuil SEQ-eau. Une contamination en ces trois composés peut être avéré pour cette station.

Les teneurs en contaminants analysés sont caractérisé par leur hydrophobicité du fait d'un log Kow important (**Annexe B, C et D**). Ils ont donc la capacité de se piéger dans le sédiment et d'avoir un temps de résidence plus important dans le sédiment que dans l'eau. Le remaniement du sédiment par draguage ou crue favorise le relargage des particules dans l'eau.

Afin de justifier au mieux ces résultats, des rendements d'extraction et de quantification peuvent être effectués.

5. Conclusion

L'estuaire de L'Adour est bordé par de nombreux domaines d'activités, tels que l'industrie, l'agriculture, et la vie citadine qui sont susceptibles de rejeter en grande quantité des composés organiques comme les dérivés halogénés dans les écosystèmes aquatiques. Pour contrôler cet afflux de particules, des suivies environnementaux et des réglementations sont nécessaires notamment pour les PCB, OCP et PBDE, considérés comme persistants, bioaccumulables, toxiques et mobiles. Les données ont permis de voir la présence de ces particules dans les matières en suspensions ainsi que de renseigner les niveaux et profils historiques de contamination en polluants dans des MES.

Le stage m'a permis de découvrir le travail de laboratoire avec des manipulations strictes et précises. Les recherches et les réflexions effectuées pour mener ce projet m'ont été très enrichissantes. Le stage à avant tout était le fils conducteur de ma poursuite d'études, en effet, ce stage m'ayant énormément plu je tends à poursuivre mes études dans le domaine de l'environnement et plus particulièrement dans sa dépollution.

6. Bibliographie

Brievik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M. and Jones K.C., 2007. Toward a global historical emission inventory for selected PCB congeners- a mass balance approach 3, an update. *Science of Total Environment*, vol. 377, 296-307pp.

Carole Miossec, Laurent Lanceleur and Mathilde Monperrus 2018, Adaptation and validation of QuEChERS method for the simultaneous analysis of priority and emerging pollutants in sediments by gas chromatography—mass spectrometry, vol. 98, no. 8, 695–708pp.

Covaci, A., Gheorghe, A., Voorspoels, S., Maervoet, J., Steen Redeker, E., Blust, R., Schepens, P., 2005. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): Analytical aspects and depth profiles. *Environ. Int.*, vol. 31, 367-375pp.

Frédérique Léauté, 2010. Biogéochimie des contaminants organiques HAP, PCB et pesticides organochlorés dans les sédiments de l'étang de Thau, 40p.

Gervason, 1987. PCB : leurs propriétés et leurs applications dans l'électronique. *Rev. Gén. Electricité*, vol. 8, 5-11 pp.

L. Ritter, K.R. Solomon, J. Forget 1996. LES POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS. Programme international sur la sécurité des substances chimiques (PISSC), 56p.

Lucicleide, R.D.S., Márcia, M.C.F., 2003. *Quím. Nova* vol.26 no.3

Mathilde. L., 2018. Etude de l'écodynamique des polluants organiques persistants et des micropolluants halogénés d'intérêt émergent dans les milieux aquatiques.

Milun, V., Lušić, J., Despalatović, M., 2016. Polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and trace metals in cultured and harvested bivalves from the eastern Adriatic coast (Croatia). *Chemosphere* 153, 18-27pp.

Pikkarainen, A.L., 2007. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Baltic Sea sediments and bivalves. *Chemosphere*, vol. 68, 17-24pp.

Ritter, R., Scheringer, M., MacLeod, M., Schenker, U., Hungerbühler, K., 2009. A multi-individual pharmacokinetic model framework for interpreting time trends of persistent chemicals in human populations: application to a postban situation. *Environ Health Perspect.*, vol. 74, 82-88pp.

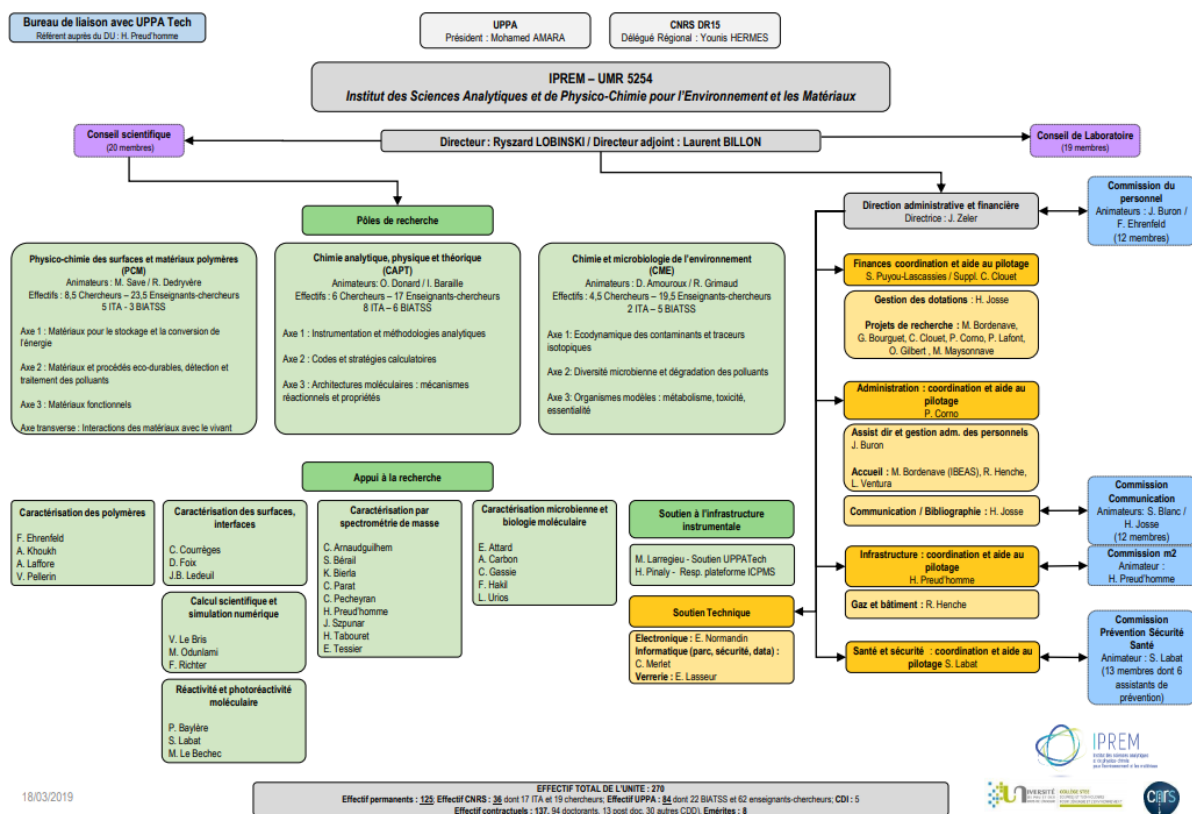
Sverko, E., Tomy, G.T., Reiner, E.J., Li, Y.F., McCarry, B.E., Arnot, J.A., Law, R.J., Hites, R.A., 2011. Dechlorane plus and related compounds in the environment: A review. *Environ. Sci. Technol.*, vol.45, 5088-5098pp.

Tanabe, S., 1988. PCB problems in the future: Foresight from current knowledge. *Environ. Pollut.*, vol.50, 5-28pp.

Yasunaga, G., Fujise, Y., Zenitani, R., Tanabe, S., Kato, H., 2015. Spatial and temporal variation of PCBs and organochlorine pesticides in the Antarctic minke whales, *Balaenoptera bonaerensis*, in the period 1987-2005. *Chemosphere* vol.126, 11-17pp.

7. Annexes

Annexe A : Histogramme IPREM



Annexe B : Propriétés physico-chimique des HAP (INERIS, 2005b)

Nom	Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹) à 25 °C	log Kow	log Koc
Naphtalène	32	3,3	3,15
Acénaphthylène	3,93	4,07	1,4
Acénaphthène	3,42	3,98	3,66
Fluorène	1,9	6,58	6,2
Phénanthrène	1	4,45	4,15
Anthracène	0,07	4,45	4,15
Fluoranthène	0,27	4,9	4,58
Pyrène	0,16	4,88	4,58
Benzo(a)anthracène	0,0057	5,61	5,3
Chrysène	0,06	5,16	5,3
Benzo(b)fluoranthène	0,001	6,04	5,74
Benzo(k)fluoranthène	0,0008	6,06	5,74
Benzo(a)pyrène	0,0038	6,06	6,74
Dibenzo(ah)anthracène	0,0005	6,84	6,52
Benzo(ghi)pérylène	insoluble	6,5	6,2
Indéno(1,2,3,cd)pyrène	0,0008	6,58	6,2

Annexe C : Propriétés physico-chimique des PCB (Lucicleide Ribeiro da Silva)

Tabela 2. Descriptores utilizados na modelagem e os valores previstos e experimentais* de log K_{OW}

PCB	Estrutura**	W	¹ χ	³ χ _C	⁴ χ _{PC}	³ χ _C ^V	log K _{OW}	PCB	Estrutura**	W	¹ χ	³ χ _C	⁴ χ _{PC}	³ χ _C ^V	log K _{OW}
1	(2)	240	6,38	0,54	1,44	0,32	4,62(4,56)	54	(2,2',6,6')	394	7,61	1,17	2,77	0,78	6,17(5,94)
2	(3)	246	6,36	0,62	1,29	0,36	4,67(4,72)	61	(2,3,4,5)	412	7,61	1,12	3,23	0,74	6,24(6,39)
3	(4)	252	6,36	0,62	1,35	0,36	4,69(4,69)	70	(2,3',4',5)	426	7,58	1,30	2,88	0,83	6,35(6,39)
4	(2,2')	287	6,79	0,74	1,94	0,47	5,14(5,02)	77	(3,3',4,4')	440	7,58	1,28	3,12	0,82	6,40(6,52)
5	(2,3)	291	6,79	0,73	2,07	0,46	5,16(5,20)	80	(3,3',5,5')	426	7,54	1,49	2,19	0,92	6,37(6,58)
7	(2,4)	298	6,77	0,83	1,78	0,51	5,19(5,15)	87	(2,2',3,4,5')	486	8,00	1,42	3,53	0,94	6,85(6,58)
9	(2,5)	293	6,77	0,83	1,79	0,51	5,18(5,18)	101	(2,2',4,5,5')	488	7,99	1,50	3,33	0,99	6,89(6,85)
11	(3,3')	301	6,75	0,91	1,64	0,55	5,24(5,34)	116	(2,3,4,5,6)	470	8,04	1,24	3,81	0,86	6,73(6,85)
15	(4,4')	315	6,75	0,91	1,76	0,55	5,29(5,28)	128	(2,2',3,3',4,4')	569	8,43	1,51	4,41	1,04	7,41(7,44)
18	(2,2',5)	346	7,18	1,03	2,30	0,66	5,71(5,64)	153	(2,2',4,4',5,5')	573	8,40	1,69	4,00	1,13	7,49(7,44)
28	(2,4,4')	368	7,17	1,12	2,19	0,70	5,80(5,74)	185	(2,2',3,4,5,5',6)	628	8,84	1,73	4,67	1,20	7,91(7,93)
29	(2,4,5)	354	7,18	1,01	2,47	0,65	5,74(5,77)	194	(2,2',3,3',4,4',5,5')	738	9,25	1,90	5,53	1,32	8,58(8,68)
31	(2,4',5)	362	7,17	1,12	2,20	0,7	5,79(5,77)	202	(2,2',3,3',5,5',6,6')	702	9,25	1,94	5,19	1,35	8,48(8,42)
37	(3,4,4')	374	7,17	1,09	2,44	0,68	5,84(5,90)	206	(2,2',3,3',4,4',5,5',6)	820	9,68	2,02	6,11	1,43	9,11(9,14)
52	(2,2',5,5')	412	7,58	1,32	2,65	0,85	6,30(6,26)	209	(2,2',3,3',4,4',5,5',6,6')	907	10,11	2,15	6,70	1,54	9,64(9,60)

*Entre parêntesis estão os valores experimentais¹¹ de log K_{OW}; ** notação conforme Figura 1

Annexe D : Propriétés physico-chimique de 8 pesticides Sources : chemspider, Sverko et al., 2011 ; Bergman et al., 2012 ; Venkatesan and Halden, 2014 ; Haglund et al., 2016

Structure	Acronyme	Noms	Formule chimique	CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Log K _{ow}
	HCB	Hexachlorobenzène	C ₆ Cl ₆	118-74-1	284,782	5,73
	γ-HCH	(1R,2S,3r,4R,5S,6r)-1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane	C ₆ H ₆ Cl ₆	58-89-9	290,830	4,14
	2,4'-DDT	1-Chloro-2-[2,2,2-trichloro-1-(4-chlorophényl)éthyl]benzène	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	789-02-6	354,486	6,79
	4,4'-DDT	1,1'-(2,2,2-Trichloro-1,1-éthanediy)bis(4-chlorobenzène)	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	50-29-3	354,486	6,91
	2,4'-DDE	1-Chloro-2-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophényl)vinyl]benzène	C ₁₄ H ₉ Cl ₄	3424-82-6	318,025	6,00
	4,4'-DDE	1,1'-(2,2-Dichloro-1,1-éthenediy)bis(4-chlorobenzène)	C ₁₄ H ₉ Cl ₄	72-55-9	318,025	6,51
	2,4'-DDD	1-Chloro-2-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophényl)éthyl]benzène	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₄	53-19-0	320,041	5,87
	4,4'-DDD	1,1'-(2,2-Dichloro-1,1-éthanediy)bis(4-chlorobenzène)	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₄	72-54-8	320,041	6,02

Annexe E : Photo du GC-MS (Agilent 7890A et 5875C) prise au laboratoire



Résumé

L'estuaire de l'Adour est bordé par des activités humaines dont industrielles. Le but de ce projet de stage est de suivre la contamination en HAP (Hydrocarbure Aromatique Polycyclique), PCB (PolyChloroBiphényles) et OCP (Organochlorine Pesticides) qui sont des PoP (Polluants organiques Persistants). Ce sont 60 échantillons qui ont été analysés dans le laboratoire de l'IPREM du Collège STEE, Sciences et Technologies pour l'énergie et l'environnement, prenant en compte les 10 sites d'études, les 2 répliques ainsi que les deux campagnes AD2 (Septembre 2017) et AD3 (Février 2018). Pour préparer ces échantillons un protocole validé par l'ingénieur M^{me} Miossec Carole a scrupuleusement été suivi et réalisé dans les règles de laboratoire. L'analyse de ces composés s'est effectuée à l'aide du GC-MS (chromatography-mass spectrometry) Agilent 7890A et 5875C.

Après le traitement des résultats, il ressort une teneur moyenne en HAP importante, notamment pour la station 7 se trouvant à proximité de deux sources de contamination potentielles dont une fait déjà l'objet d'une évaluation qui semble être justifiée.

De plus, une teneur moyenne en OCPs a été observée également pour la station 7 mais ne peut être expliquée par une source connue autour de cette station.

En ce qui concerne les PCB des teneurs moyennes ont été mesurées mais ne dépassent pas de seuil de contamination.

Abstract

The Adour estuary is bordered by human activities whose industrial activities. The objective of this project is to follow the contamination of HAP (polycyclic aromatic hydrocarbon), PCB (PolyChloroBisphenyl) and OCP (Organochlorine Pesticide) that are PoP (Pollutants organics Persistants). 60 samples were analyzed in the sciences and technologies for energy and environment IPREM laboratory of Collège STEE, taking into account the 10 sites of studies, the 2 replicates as well as the two campaigns AD2 (in September 2017) et AD3 (in February 2018). To prepare the samples, a protocol validated by Mrs MIOSSEC Carole was followed with accuracy in laboratory rules. The analysis of these compounds was realised by the GS-MS (Chromatography-mass spectrometry) Agilent 7890A and 5875C.

After the treatment of the results, it shows an important average content in HAP, especially for the station 7 which is located near of two potential origins whose one already doing the object of the justified evaluation.

Moreover, an OCPs average content was observed in the station 7 but it can't be explicated by known origin around this station.

Regarding the average content in PCB measures are under the contamination threshold.