

# RÉSUMÉS DES POSTERS – GRUTTEE 2024



## GRUTTEE 2024

15<sup>E</sup> CONGRÈS INTERNATIONAL

22-24 MAI 2024 HAUT CARRÉ DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX



université  
de BORDEAUX

EPOC

affinisep



AOTEN 1970



---

# Détection rapide de molécules pharmaceutiques dans l'eau basée sur une biopuce à molécules d'ADN uniques

Clément Salvagnac<sup>\*1</sup>, Laurence Salomé<sup>†1</sup>, Vincent Ecochard<sup>1</sup>, Catherine Tardin<sup>1</sup>, Jean-Marc Escudier<sup>2</sup>, and Sandra Serres<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut de pharmacologie et de biologie structurale – Université Toulouse III - Paul Sabatier, Centre National de la Recherche Scientifique – France

<sup>2</sup>Synthèse et Physico-Chimie de Molécules d'Intérêt Biologique – Institut de Chimie de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Institut de Chimie - CNRS Chimie, Centre National de la Recherche Scientifique – France

## Résumé

La présence de résidus de médicaments dans les milieux aquatiques est une préoccupation sociétale croissante qui interroge sur leurs effets sur l'environnement et la santé humaine. Cette question s'inscrit dans le cadre plus global de la contamination des eaux par les micropolluants susceptibles d'avoir des effets toxiques à des doses du ng/L au µg/L. Plusieurs pharmaceutiques ont été ou sont inscrits sur la liste de vigilance et il faut s'attendre à ce que des normes de qualité soient fixées dans le futur. Pour accompagner cette évolution des mesures de protection des ressources naturelles, de nouvelles méthodes de détection permettant un suivi sensible et rapide de la qualité de l'eau sont nécessaires. Des approches directes basées sur les nanotechnologies doivent permettre de relever ce défi (1).

Après avoir développé avec succès une biopuce pour la parallélisation massive d'analyses des changements de conformation de l'ADN au niveau de la molécule individuelle par vidéomicroscopie couplée à l'analyse d'images (technique de Tethered Particle Motion, TPM) (2), nous avons exploré son potentiel comme biocapteur de substances dans les eaux de surface (3). Ici, nous démontrons que combinée à un anticorps, et après greffage sur l'ADN d'une molécule cible modifiée chimiquement, notre méthode permet la détection spécifique et rapide de carbamazépine par un test de compétition directe en une seule étape. La réponse est trouvée dépendante de la concentration. Avant optimisation, la limite de détection est d'environ 100 nM et la réponse obtenue dans un délai de 30 minutes après injection de l'analyte dans la biopuce.

Transposable à un large éventail de molécules (médicaments, pesticides, toxines, ...), cette solution est générique et pourra déboucher sur une plateforme large spectre pour une surveillance efficace et abordable des eaux.

## Références :

(1) DNA nanobiosensors for the monitoring of water quality. Soukarié D., Ecochard V.

---

\*Intervenant

†Auteur correspondant: Laurence.Salome@ipbs.fr

and Salomé L. **Int. J. Hyg. Environ. Health** 226:113485 (2020)

(2) High-throughput single-molecule analysis of DNA-protein interactions by Tethered Particle Motion. Plénat T.\*, Tardin C.\*, Rousseau P. and Salomé L. **Nucleic Acids Res.** 40, e89 (2012)

(3) Single-molecule sensing of DNA intercalating drugs in water. Serres S., Tardin C. and Salomé L. **Anal. Chem.** 92(12):8151-8158 (2020)

**Mots-Clés:** biocapteur, anticorps, micropolluant, résidus de médicaments

---

# Impact environnemental des analyses au laboratoire : vers un changement des pratiques ? Application à l'analyse de composés pharmaceutiques dans les eaux de STEP

Emilie Caupos\*<sup>†1</sup>, Lila Boudahmane<sup>1</sup>, and Amin Hammami<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains – Ecole des Ponts ParisTech, Université  
Paris-Est Créteil Val-de-Marne - Paris 12 – France

<sup>2</sup>Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne - Faculté des sciences et technologie – Université Paris-Est  
Créteil Val-de-Marne - Paris 12 – France

## Résumé

Impact environnemental des analyses au laboratoire :  
vers un changement des pratiques ?  
Application à l'analyse de composés pharmaceutiques dans les eaux de STEP  
Emilie CAUPOSa, Amin HAMMAMIa, Lila BOUDAHMANEa

aLeesu, Université Paris-Est Créteil, Créteil, France.

*Auteur correspondant : emilie.caupos@u-pec.fr*

Mots-clés : impact environnemental, changement des pratiques, analyses LC-MS, pharmaceutiques.

### 1. Contexte

Depuis de nombreuses années, la société est alertée par les scientifiques du GIEC sur les causes du changement climatique et les conséquences qui en découlent, touchant tous les pays et en particulier les moins développés. En parallèle, les Nations Unies ont adopté en 2015 (1) des objectifs de développement durable avec différents défis pour améliorer et protéger la planète en équilibrant les aspects sociaux, économiques et environnementaux. Il est primordial aujourd'hui de s'intéresser à nos activités au quotidien et de s'interroger sur les impacts que peuvent avoir les activités de recherche.

Le groupement de recherche Labos 1Point5 (2) a été créé dans le but d'évaluer les impacts de la recherche avec l'objectif de mieux comprendre et réduire l'impact des activités de recherche scientifique sur l'environnement, et en particulier sur le climat. Il regroupe 269 laboratoires membres et 1094 laboratoires effectuent leur bilan carbone via leur application. Dans le milieu analytique, des interrogations sont également menées en évaluant

---

\*Intervenant

<sup>†</sup>Auteur correspondant: minitxu8@hotmail.com

les méthodes via des critères " verts ", la Green Analytical Chemistry (GAC), au niveau européen (3). Différentes approches peuvent être utilisées, les index National Environmental Methods Index (NEMI), les analyses de décision multicritères (MCDA) ou encore des systèmes métriques comme Analytical Eco-Scale. Dernièrement, Pena-Pereira et al. (2020, 2022, (4,5)) ont proposé un système de calcul basé sur les différents critères de GAC, complet, facilement interprétable et libre d'accès, Analytical GREENness (AGREE, figure 1) et AGREEprep (pour la préparation d'échantillons).

Figure 1 : l'approche Analytical GREENness.

Nous avons donc choisi d'évaluer l'impact des analyses menées au laboratoire en appliquant ces principes sur une méthode d'analyse de composés pharmaceutiques dans les eaux urbaines. Dans un premier temps, une évaluation à l'aide de l'approche AGREE sera effectuée pour cette méthode. Ensuite, différentes modifications seront réalisées en particulier durant les étapes de préparation puis réévaluées. Une attention sera portée quant à la comparaison des critères de qualité des méthodes. Ce travail sera une piste pour effectuer des changements de pratique au laboratoire afin de diminuer l'impact environnemental des analyses.

## 2. Préparation d'échantillon et analyse

Les analyses de composés organiques dans des matrices environnementales et bien souvent à l'état de traces, nécessitent différentes étapes de traitement de l'échantillon en amont de l'analyse en elle-même. Les approches d'évaluation de méthodes montrent que plus il y a d'étapes de traitement et de volumes et consommables utilisés, plus l'impact sera important. Après prélèvement, l'échantillon sera filtré (sur filtre GF/F) puis une extraction classique sur cartouches OASIS HLB sera effectuée.

Dans un second temps, des modifications seront alors réalisées au niveau de la méthode SPE comme le changement de solvants, la diminution des volumes, l'utilisation de nouvelles cartouches. L'injection directe d'échantillon avec ou sans évapoconcentration sera également comparée. Les analyses seront menées sur des blancs, des échantillons réels et des échantillons dopés à différentes concentrations.

Les analyses seront réalisées par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (ULPC-MS/MS). Des modifications pourront être effectuées sur la méthode d'analyse comme la diminution des volumes d'essais ou le changement de solvant pour un moins toxique (ex. éthanol).

## 3. Evaluation de l'impact

Tout d'abord, la méthode classique sera évaluée en utilisant l'approche AGREE. Un score sera alors attribué. Elle sera réévaluée théoriquement avec la diminution seule des volumes.

Ensuite chacune des méthodes modifiées (SPE modifiée, analyse directe et concentration) sera évaluée avec la méthode AGREE ou AGREEprep selon les 12 critères de GAC (figure 2).

Figure 2 : représentation graphique des fonctions utilisées dans AGREE pour convertir les scores entre 0-1 (4).

Enfin, des critères de validation de méthodes seront déterminés tels que la justesse, linéarité, la répétabilité, les limites de détection afin de comparer chacune d'entre elles. Les rendements de méthodes ainsi que les effets matrices seront également étudiés pour chaque méthode.

Ces différentes données permettront d'identifier les avantages/inconvénients de ces procédures analytiques ainsi que d'évaluer l'applicabilité de tels changements de pratique pour mener des analyses environnementales plus respectueuses de l'environnement. Les expérimentations sont en phase de démarrage et l'ensemble des résultats est attendu pour mi-mai.

Références :

(1) [https://www.undp.org/fr/sustainable-development-goals#:~:text=de%20d%C3%A9veloppement%20durable%20,Les%20Objectifs%20de%20d%C3%A9veloppement%20durable%20\(ODD\)%2C%20%C3%A9galeme%20nomm%](https://www.undp.org/fr/sustainable-development-goals#:~:text=de%20d%C3%A9veloppement%20durable%20,Les%20Objectifs%20de%20d%C3%A9veloppement%20durable%20(ODD)%2C%20%C3%A9galeme%20nomm%)

(2) <https://labos1point5.org/>

(3) S. Armenta, S. Garrigues, M. de la Guardia. TrAC, Trends Anal. Chem., 2008, 27, 497-511.

(4) F. Pena-Pereira, W. Wojnowski and M. Tobiszewski, Anal. Chem., 2020, 92, 10076-10082.

(5) W. Wojnowski, M. Tobiszewski, F. Pena-Pereira, E. Psillakis, TrAC, Trends Anal. Chem., 2022, 149, 116553

**Mots-Clés:** impact environnemental, changement des pratiques, analyses LC, MS, pharmaceutiques

---

# Modélisation de l'adsorption du polyacrylate de sodium sur le kaolin : solutions analytiques et numériques

Mohamed Bey Zekkoub\*†<sup>1</sup>

<sup>1</sup>EDF LHSV – École des Ponts and EDF R – France

## Résumé

Le polyacrylate de sodium est parmi les poly-électrolytes utilisés dans l'industrie, notamment comme agent dispersant et chélateur dans de nombreux détergents. Lorsqu'il est rejeté dans une rivière, généralement à de faibles concentrations (nano à microgrammes par litre), le polyacrylate de sodium peut être adsorbé à la surface des particules solides minérales en suspension qui peuvent se trouver dans la colonne d'eau. Le devenir du polyacrylate de sodium dans l'environnement aquatique sera déterminé par sa capacité à être adsorbé sur les particules de sédiments en suspension, à être transporté avec les particules de sédiments par le courant, à être érodé du fond de la rivière ou à être déposé sur le lit de la rivière. Dans ce contexte, une modélisation précise de l'adsorption nécessite une compréhension des processus d'équilibre et de la cinétique.

Il existe plusieurs modèles mathématiques pour décrire l'état d'équilibre, les plus fréquemment utilisées étant les modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich. Aux faibles concentrations d'adsorbant, l'équilibre peut généralement être décrit par une loi linéaire proposée par Henry. Différents modèles ont été appliqués pour décrire la cinétique d'adsorption sur les particules de sédiments, tels que le modèle du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre. La comparaison entre les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre a été largement étudiée dans la littérature afin de déterminer quel modèle fournit la meilleure description de la cinétique d'adsorption d'un soluté pour une masse donnée d'adsorbant.

L'objectif de ce travail est de proposer un modèle mathématique capable de décrire efficacement la cinétique d'adsorption et les processus d'équilibre du polyacrylate de sodium sur les particules de sédiments en suspension. Le kaolin est l'un des principaux composants des particules de sédiments que l'on trouve couramment dans les colonnes d'eau dans des rivières. Dans ce contexte, des systèmes kaolin/polyacrylate de sodium ont été sélectionnés pour valider le modèle proposé. Des expériences en laboratoire ont été menées pour étudier la cinétique et l'équilibre d'adsorption de ce système. Les solutions analytiques et numériques sont déterminées pour des valeurs de concentration d'adsorbant constantes et variables dans le temps. Des comparaisons de ces solutions avec les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été effectuées. Il en résulte que le modèle proposé parvient à décrire correctement les mesures expérimentales, comme montré dans la Figure 1. Ce modèle pourra donc être utilisé comme outil de prédiction pour évaluer le devenir environnemental de ce polymère dans le milieu aquatique.

**Mots-Clés:** Adsorption, Polyacrylate de sodium, Kaolin, Modélisation.

---

\*Intervenant

†Auteur correspondant: mohamed.bey-zekkoub@edf.fr

## Suivi de la photodégradation de la carbamazépine par spectrométrie de masse haute résolution (LC-QTOF)

Solenne REVERBEL<sup>a</sup>, Marie-Hélène DEVIER<sup>a</sup>, Oriane YVIN<sup>a</sup>, Valentin DUPRAZ<sup>a</sup>, Emmanuel GENESTE<sup>a</sup>, Karyn LE MENACH<sup>a</sup>, Patrick PARDON<sup>a</sup>, Aurélien TRIVELLA<sup>b</sup>, Marwa BRAHIM<sup>b</sup>, Patrick MAZELLIER<sup>b</sup>, Hélène BUDZINSKI<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, UMR 5805 EPOC, LPTC, F-33600 Pessac, France

<sup>b</sup>IUT de Périgueux, CNRS, Bordeaux INP, UMR 5805 EPOC, LPTC, F-24000 Périgueux, France

Auteur correspondant : [helene.budzinski@u-bordeaux.fr](mailto:helene.budzinski@u-bordeaux.fr)

**Mots-clés** : photodégradation, carbamazépine, spectrométrie de masse haute résolution, produits de transformation

### 1. Introduction

Actuellement, la consommation de substances pharmaceutiques tels que les antiépileptiques, les régulateurs d'humeur, les anxiolytiques est importante en France [1]. Bien qu'essentiels pour le traitement de certaines pathologies, ces derniers et leurs métabolites, sont acheminés, après consommation, dans les eaux de surface via les rejets des stations de traitement des eaux usées (STEU) [2]. Lors de l'épuration des eaux usées, les substances pharmaceutiques peuvent se transformer en produits de transformation (PT) via des réactions biologiques et abiotiques. La photodégradation solaire, par exemple, est un processus majeur de formation de PT dans les milieux aquatiques. De plus, certains PT peuvent s'avérer plus persistants et/ou plus toxiques que la molécule mère dont ils sont issus [3]. Dans ce contexte, cette étude vise à (1) étudier la dégradation d'un antiépileptique, la carbamazépine, sous irradiation solaire simulée dans un effluent de STEU et la formation de PT sélectionnés par LC/MS/MS (QQQ), et (2) à identifier les PT générés par photodégradation en utilisant la spectrométrie à haute résolution couplée à la chromatographie en phase liquide (LC-HRMS) avec des analyses en mode ciblé, non ciblé et suspect.

### 2. Matériel et méthodes

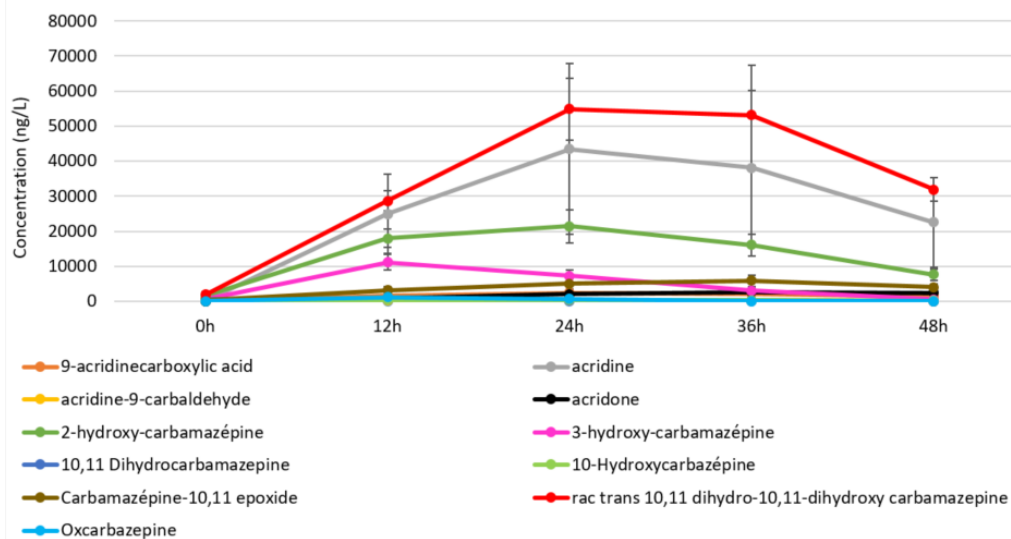
Pour les expériences d'irradiation solaire simulée, un effluent de STEU a été dopé à 1 mg.L<sup>-1</sup> en carbamazépine, puis aliquoté dans 15 flacons de 15 mL. Ces derniers ont été exposés pendant 48h dans un appareil à arc xénon permettant de simuler le rayonnement solaire (SUNTEST CPS, Atlas). Avant irradiation (T0), 3 flacons d'effluent dopé ont été prélevés. Ensuite, 3 flacons d'effluent ont été retirés de l'appareil à intervalles réguliers (T12, T24, T36, T48). La carbamazépine ainsi que 11 de ses PT ont été quantifiés par étalonnage interne en LC-MS/MS. Ensuite, afin d'identifier des PT potentiels générés par photodégradation de la carbamazépine, deux aliquotes (T0, T48) ont été analysées par LC-MS/QTOF selon 2 modes d'acquisitions : en MS Full Scan et en AutoMSMS liste- Data Dependent Acquisition (fragmentation de 21 PTs potentiels identifiés en MS Full Scan). Les données ont été traitées avec la suite logicielle Agilent. L'identification des PTs a été effectuée par recherche de correspondance avec les bases de données internes au laboratoire. Celles-ci contiennent des PTs connus de la carbamazépine et des PTs générés théoriquement par une macro excel basée sur le modèle *in silico* de biodégradation (EAWAG-BBD) de l'EAWAG (Institut fédéral suisse des sciences et technologies aquatiques) [4].

### 3. Résultats et Discussion

Après 48h d'irradiation solaire simulée, une diminution d'environ 80% de la concentration initiale en carbamazépine a été observée dans l'effluent. Celle-ci peut s'expliquer par des processus de photodégradation directe et indirecte liée à la présence de matière organique dissoute dans cette matrice.



En parallèle de la dégradation de la carbamazépine, une augmentation de la concentration de certains PTs comme l'acridine ou la rac trans-10,11-dihydro-10,11-dihydroxy carbamazépine a été observée (Figure 1). La présence de certains PT à T0 peut s'expliquer par la présence d'impuretés dans les cristaux de carbamazépine utilisés pour les expériences de photodégradation. La concentration de ces impuretés est comprise entre 13 et 2755 ng/L selon les composés.



**Figure 1 : Cinétique d'apparition des 11 PTs de la carbamazépine analysés en LC-MS/MS**

A l'issue de l'analyse en mode non ciblé (MS Full Scan) des aliquotes T0 et T48 par LC-QTOF, 21 PT potentiels générés après 48h de photodégradation ont été détectés et identifiés avec un niveau 4 après comparaison avec les bases de données [5]. Parmi les 21 PT, 15 sont issus de la littérature (*i.e* 2-hydroxy-carbamazépine) et 6 PT (*i.e* CAR\_226) proviennent de la macro excel. Afin d'obtenir des informations supplémentaires (spectres MS<sup>2</sup>) et d'améliorer l'identification de ces composés, les 21 PT potentiels détectés précédemment ont été recherchés par AutoMSMS liste. Durant celle-ci, les ions précurseurs des 21 PTs détectés en mode non ciblé ont été fragmentés. Ainsi, des spectres de fragmentation ont été obtenus pour 14 des 21 PTs recherchés. 7 PTs n'ont pas été fragmentés. Cela peut s'expliquer par différentes raisons (méthode de fragmentation, composés ne se fragmentant pas). L'identité de 8 PTs, tels que la 10-hydroxycarbamazépine, a été confirmée au niveau 1 de Schymanski après comparaison avec les temps de rétention, masses, spectres MS<sup>2</sup> des standards analytiques. De plus, parmi les 14 PTs fragmentés, 6 PTs n'ont pas pu être identifiés avec un niveau de confiance plus élevé malgré l'obtention de spectres MS<sup>2</sup> faute de standards analytiques disponibles. Une tentative d'identification de ces PTs inconnus a été réalisée à l'aide d'outils informatiques tels MetFrag, MassBank et MzCloud afin de proposer des structures potentielles de ces PTs inconnus. Ces résultats seront également présentés.

Cette étude a permis d'étudier la photodégradation de la carbamazépine et d'observer la formation de PTs à la fois référencés et non référencés dans la littérature par irradiation solaire simulée. Ainsi, ces PTs détectés en laboratoire pourront être générés par photodégradation dans les eaux de surface. Afin de préserver les écosystèmes aquatiques, il apparaît donc nécessaire de suivre à la fois de façon quantitative et qualitative les PTs.

## Références

[1] Assurance Maladie – Medic'AM 2022. Disponible en ligne : <https://assurance-maladie.ameli.fr/etudes-et-donnees/medicaments-classe-atc-medicam>.

[2] Singh, R. R.; Lai, A.; Krier, J.; Kondić, T.; Diderich, P.; Schymanski, E. L. Occurrence and Distribution of Pharmaceuticals and Their Transformation Products in Luxembourgish Surface Waters. *ACS Environ. Au* 2021, 1 (1), 58–70. <https://doi.org/10.1021/acsenvironau.1c00008>.

[3] Sinclair, C.J., Boxall, B.A.A., Fenner, K., Kolpin, D., Maund, J.S. When synthetic Chemicals Degrade in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 2004, 369A-375A.

[4] Jeon, J.; Stravs, M.; EAWAG. Microsoft Excel® macro for in-silico prediction of transformation products.

[5] Schymanski E. L., Jeon, Junho., Gulde, Rebekka., Fenner, Kathrin., Ruff, Matthias., Singer, H.P., Hollender, Juliane. (2014). Identifying Small Molecules via High Resolution Mass Spectrometry: Communicating Confidence. *Environmental Science & Technology*, 48 (4), 2097-2098. <https://doi.org/10.1021/es5002105>.

***Remerciements** : Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet TRANSPRO, financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-18-CE04-0006) et du projet ETRAC, financé par la Région Aquitaine. Les auteurs remercient également la Région Nouvelle Aquitaine et le CPER A2E, projet cofinancé par l'Union européenne et la Région Aquitaine, pour leur soutien financier. L'Europe s'engage en Nouvelle Aquitaine avec le fonds européen de développement régional (FEDER).*

---

# Échantillonneurs passifs à base de disques SPE pour l'analyse de 22 herbicides acides chlorés dans l'eau

Michel Arotçaréna - Affinisep

## Résumé

L'échantillonnage passif permet de surveiller les contaminants dans l'eau (eau de surface, eau souterraine, eau côtière...) pendant une période courte (moins de 7 jours) ou plus longue (une durée moyenne de déploiement d'un mois) au cours de laquelle aucune énergie, aucun entretien ni aucun contrôle n'est nécessaire. Une moyenne de la concentration des contaminants collectés est ensuite mesurée en laboratoire.

Les échantillonneurs passifs intégratifs basés sur des disques SPE sont une alternative aux échantillonneurs passifs à base de poudre (de type POCIS). Une grande famille de sorbants pouvant être utilisés comme échantillonneur passif est disponible tels que HLB, SAX, SCX, C18, C18Polar, RPS, DVB (alias SDB), chélateurs, le choix du sorbant étant lié au type de molécules à capturer et à analyser. L'utilisation de disques SPE pour les échantillonneurs passifs permet, par rapport à ceux à base de poudre, une absorption homogène des contaminants sur toute la surface exposée des disques, et une manipulation plus aisée lors du traitement.

Les herbicides à base d'acides chlorés sont une famille de molécules utilisées, parfois de manière intensive, comme désherbants dans l'agriculture. Ces contaminants sont susceptibles de se retrouver dans l'eau (rivières, lacs, etc.) et certains d'entre eux, comme le 2,4-D, ont des effets nocifs avérés sur la santé.

Ce poster décrit l'utilisation de disques SPE de type SAX comme échantillonneurs passifs pour capturer et analyser 22 herbicides acides chlorés dans l'eau (2,4 D, Clopyralid, Picloram, Dicamba, Triclopy...). L'expérience a été réalisée *in vitro* avec un dispositif simulant les conditions réelles sur une période de 9 jours. L'analyse des herbicides a été réalisée par LC-MS/MS et a démontré la rétention des herbicides sur les disques SPE et a permis de déterminer les taux d'échantillonnage (Rs).

**Mots-Clés:** Disque SPE, Echantillonneur passif, Herbicide acide chloré, LC, MS/MS

---

# Méthodes d'échantillonnage passif par POCIS et de préparation des échantillons par SPE pour l'analyse de PFAS dans les eaux de rivière et du robinet

Michel Arotçaréna - Affinisep

## Résumé

### 1. Introduction

Les composés perfluorés (PFAS) sont une famille de molécules composées de chaînes fluorocarbonées de longueur variable et d'un groupe fonctionnel tel qu'un acide carboxylique ou sulfonique. Ils sont largement utilisés depuis les années 1950 dans de nombreux produits, tels que les mousses anti-incendie, les revêtements anti-adhérents et hydrophobes, ou encore les surfactants. Leur composition les rend particulièrement résistants aux produits chimiques et ils ont donc tendance à s'accumuler dans les organismes et dans l'environnement. Les composés perfluorés ont fait l'objet d'une attention accrue ces dernières années en raison de leurs effets néfastes présumés sur la santé humaine. L'extraction en phase solide (SPE) basée sur des polymères s'est avérée efficace pour l'analyse des PFAS, car elle peut être utilisée pour la concentration et la quantification, ou comme outil d'échantillonnage passif tel que le POCIS (Polar organic Chemical Integrative Sampler).

### 2. Echantillonneurs passifs

Dans ce travail, une liste de 13 PFAS a été analysée par échantillonnage passif en utilisant AFFINIMIP® POCIS PFAS dans l'eau de rivière. L'expérience a été réalisée sur une période de 7 jours et la méthode d'analyse était la LC-MSMS. De très bons résultats ont été obtenus dans l'eau de rivière, la linéarité de l'adsorption pour les 13 composés ayant été démontrée sur une période de 7 jours. Les taux d'échantillonnage (Rs) calculés étaient compris entre 0,083 et 0,223 L/jour.

### 3. Analyse d'un prélèvement ponctuel

Le format de la cartouche a également été démontré pour l'analyse des traces. 500 ml d'eau du robinet ont été dopés avec 10 PFAS à 24ng/L, puis passés à travers une cartouche SPE polymère pour concentrer les PFAS avant l'analyse LC-MSMS. Pour cette étude, la procédure SPE a été testée à la fois manuellement et avec un automate. Pendant l'analyse, une colonne de retard a été utilisée pour éviter la contamination des PFAS provenant du dispositif HPLC et atteindre des limites de détection basses. De très bons résultats ont été obtenus dans l'eau du robinet avec des rendements de récupération allant de 88 % à 102 %. La reproductibilité moyenne de la méthode (écart-type relatif obtenu sur huit échantillons) était de 4,3 % (avec un maximum de 12 % pour le SPFO).

**Mots-Clés:** PFAS, Prélèvement ponctuel, Echantillon passif, POCIS, LC, MS/MS

## **Contamination du milieu aquatique par les PFAS : Problématique et étude d'une source de contamination**

Quentin Dubois<sup>a</sup>, Hélène Budzinski<sup>a</sup>, Patrick Pardon<sup>a</sup>, Eric Michel<sup>b</sup>, Hugo Carronnier<sup>c</sup>, Pierre Labadie<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Université de Bordeaux, Bordeaux, France*

<sup>b</sup>*EMMAH, INRAE, Avignon Université, Avignon, France*

<sup>c</sup>*Valgo, 75008 Paris, France*

*Auteur correspondant : pierre.labadie@cnr.fr*

**Mots-clés :** Contamination, PFAS, TOP, Transfert, Sols.

### **1. Introduction**

Les substances poly ou perfluoroalkylés (PFAS) sont une classe de molécule comprenant plus de 4 000 composés, avec des propriétés spécifiques. Elles sont utilisées, entre autres, pour leurs capacités tensioactives remarquables ainsi que leurs grandes stabilités thermiques et chimiques. Ces propriétés font que les PFAS sont utilisés dans de nombreux domaines industriels [1]. L'usage intensif de ces composés a entraîné leur dissémination dans l'environnement et au début des années 2000, l'omniprésence des PFAS a été mise en évidence. Ces molécules ont, notamment, été détectées dans des régions reculées du globe où l'activité anthropique est faible [2]. L'eau étant l'un des principaux vecteurs de la dispersion des composés fluorés dans l'environnement, il sera proposé dans cette intervention de s'intéresser i) aux problématiques qu'engendrent les PFAS dans le milieu aquatique et ii) de se pencher sur un cas d'étude d'une contamination issue d'un milieu aéroportuaire et de montrer son influence sur le milieu aquatique environnant. L'intervention proposée serait sous forme de poster.

### **2. Problématique des PFAS dans le milieu aquatique**

#### **2.1 Persistance, Mobilité, Toxicité et bioaccumulation**

Les PFAS sont surnommés les « polluants éternels », ce surnom provient de la stabilité extrême de certains PFAS dans l'environnement (pas de processus de dégradation connu dans le milieu naturel). Cette caractéristique est provoquée en grande partie par la présence des liaisons Carbone-Fluor (C-F), cette liaison est l'une des plus stables qui existe dans la chimie organique [3]. Elle est en partie responsable des propriétés surprenantes que possèdent les PFAS, le squelette de la molécule étant constitué d'un enchaînement de ces liaisons. Cette structure va fournir à la molécule une grande stabilité chimique et thermique.

Les PFAS ont une toxicité avérée et l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) a publié en 2015 un compte-rendu des effets toxiques avérés et potentiels des composés fluorés. Ils ont par exemple des effets néfastes sur le développement de l'embryon, un effet immuno-toxique et hépatotoxique[4]. Le PFOA a des effets immunodépresseurs reconnus, cette caractéristique peut poser problème dans le cadre de l'utilisation de vaccins [5], [6]. Les PFAS ont également un potentiel de bioaccumulation élevé, ils vont se bioaccumuler dans la flore [7] comme dans la faune [8]. Le potentiel de bioaccumulation dépend des molécules, de l'âge de l'organisme, son sexe ainsi que son espèce.

La mobilité du composé dans les compartiments environnementaux va dépendre de deux facteurs, principalement la longueur de la chaîne carbonée et la nature du groupement fonctionnel. Les composés avec des chaînes longues (> 6 ou >8 atomes de carbone selon les familles) ont tendance à avoir une mobilité

réduite dans les sols (zones saturées et non saturées) [9]. Les PFAS sont à même d'interagir avec les différents éléments des compartiments environnementaux comme la matière organique naturelle (MON) ou les phases minérales (argiles, oxydes, etc...) [10]. Les interactions entre la MON, ou les phases minérales, et les PFAS sont réalisées par des interactions hydrophobes, liées à la présence de la chaîne fluorée, ou par des phénomènes électrostatique, liés à la présence du groupement fonctionnel sur les PFAS. Les différents mécanismes d'interactions sont résumés dans la Figure 1[11].

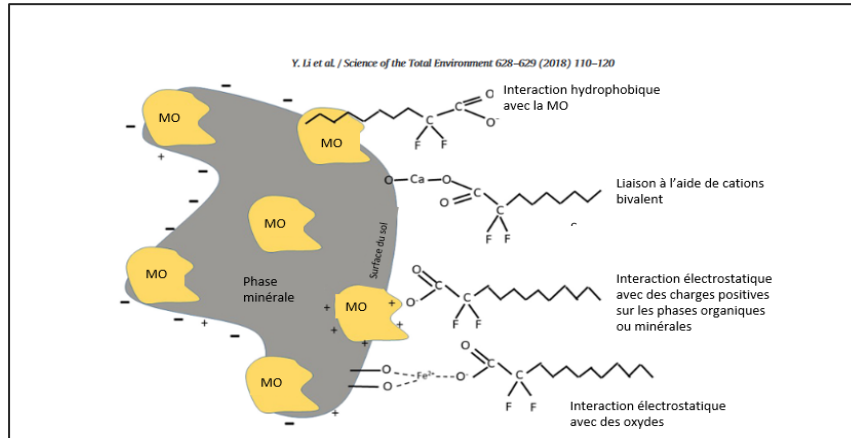


Figure 1 : Exemple des interactions existantes entre une phase minérale/organique et des PFAS (inspiré de Li et al. 2018)

### 3. Cas d'étude : Contamination en milieu aéroportuaire

Les sites d'entraînements à la lutte anti-incendie sont reconnus comme étant des points d'émissions et de diffusion de composés poly- et perfluorés[12-15]. Dans ces travaux, il a été réalisé un état des lieux d'une de ces zones se situant dans un milieu aéroportuaire désaffecté depuis la fin des années 90. L'étude de la contamination a été spatialisée sur l'ensemble de l'ancien site d'entraînement ; 10 points de prélèvements ont ainsi été sélectionnés et, sur chacun de ces points, jusqu'à 4 horizons de sols ont été échantillonnés (0 à 110 cm de profondeur). L'objectif de ces travaux est donc d'appréhender la contamination sur l'ensemble du site et observer si une migration des PFAS prend place sur ce site d'entraînement.

Pour l'ensemble des échantillons, des analyses ciblées ont permis de mettre en avant la présence de composés communément quantifiés sur ce type de site, notamment le PFOS (min –max : <0.3 - 1380ng/g) et le 6 :2 FTAB (<0.6– 3500ng/g) à des concentrations élevées. La contamination est étendue à l'ensemble des horizons étudiés, bien que les profils de contamination varient en fonctions des points de prélèvements. Une migration des PFAS dans les sols a ainsi été mise en avant sur l'ensemble du site, certains niveaux de contamination atteignant des concentrations totales en PFAS de 1 000ng/g dans l'horizon le plus profond. Cette migration est due aux lessivages des sols par les eaux de pluie. Ces eaux peuvent contaminer ainsi le milieu aquatique environnant comme démontré par deux études indépendantes. La première a montré que la nappe phréatique se situant sous l'aéroport est contaminée en PFAS avec des concentrations de l'ordre de 20µg/L et la seconde qu'un cours d'eau sortant de l'aéroport est contaminé avec des concentrations en 6 :2 FTAB de l'ordre de 1 600ng/L[16].

En plus des analyses ciblées, l'utilisation des méthodes Total Oxidisable Precursor assay (TOP)[17] et/ou direct Total Oxidisable Precursor assay (dTOP) [18] permettent une meilleure appréhension de la contamination en précurseurs d'acides perfluorés (Pré-PFAAS) non analysés. Le TOP permet de mettre en avant la présence de Pré-PFAAS non analysés dans les échantillons et révèlent ainsi une contamination non caractérisée à l'échelle moléculaire et due à des composés non identifiés. Ceci montre que la contamination des milieux aqueux pourrait être sous-estimée si l'on ne tient compte que des composés que l'on dose en

routine et met également en avant la présence d'un réservoir caché de potentiel PFAAs dans les années à venir.

## Références :

- [1] J. Glüge *et al.*, « An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) », *Environ. Sci.: Processes Impacts*, vol. 22, n° 12, p. 2345-2373, 2020, doi: 10.1039/D0EM00291G.
- [2] D. Muir *et al.*, « Levels and trends of poly- and perfluoroalkyl substances in the Arctic environment – An update », *Emerging Contaminants*, vol. 5, p. 240-271, 2019, doi: 10.1016/j.emcon.2019.06.002.
- [3] M. P. Krafft et J. G. Riess, « Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability—Part one », *Chemosphere*, vol. 129, p. 4-19, juin 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.039.
- [4] C. Lau, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens, et J. Seed, « Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings », *Toxicological Sciences*, vol. 99, n° 2, p. 366-394, oct. 2007, doi: 10.1093/toxsci/kfm128.
- [5] J. C. DeWitt, M. M. Peden-Adams, J. M. Keller, et D. R. Germolec, « Immunotoxicity of Perfluorinated Compounds: Recent Developments », *Toxicol Pathol*, vol. 40, n° 2, p. 300-311, févr. 2012, doi: 10.1177/0192623311428473.
- [6] L. Liang *et al.*, « Immunotoxicity mechanisms of perfluorinated compounds PFOA and PFOS », *Chemosphere*, vol. 291, p. 132892, mars 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132892.
- [7] L. Gobelius, J. Lewis, et L. Ahrens, « Plant Uptake of Per- and Polyfluoroalkyl Substances at a Contaminated Fire Training Facility to Evaluate the Phytoremediation Potential of Various Plant Species », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, n° 21, p. 12602-12610, nov. 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b02926.
- [8] N. Macorps, P. Labadie, F. Lestremau, A. Assoumani, et H. Budzinski, « Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in surface sediments: Occurrence, patterns, spatial distribution and contribution of unattributed precursors in French aquatic environments », *Science of The Total Environment*, vol. 874, p. 162493, mai 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.162493.
- [9] M. L. Brusseau et B. Guo, « PFAS concentrations in soil versus soil porewater: Mass distributions and the impact of adsorption at air-water interfaces », *Chemosphere*, vol. 302, p. 134938, sept. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134938.
- [10] Z. Du *et al.*, « Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 274, p. 443-454, juin 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.038.
- [11] Y. Li, D. P. Oliver, et R. S. Kookana, « A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs) », *Science of The Total Environment*, vol. 628-629, p. 110-120, juill. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.167.

- [12] M. Sörengård, S. Bergström, P. McCleaf, K. Wiberg, et L. Ahrens, « Long-distance transport of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in a Swedish drinking water aquifer », *Environmental Pollution*, vol. 311, p. 119981, oct. 2022, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119981.
- [13] R. H. Anderson, G. C. Long, R. C. Porter, et J. K. Anderson, « Occurrence of select perfluoroalkyl substances at U.S. Air Force aqueous film-forming foam release sites other than fire-training areas: Field-validation of critical fate and transport properties », *Chemosphere*, vol. 150, p. 678-685, mai 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.014.
- [14] E. F. Houtz, C. P. Higgins, J. A. Field, et D. L. Sedlak, « Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 15, p. 8187-8195, août 2013, doi: 10.1021/es4018877.
- [15] M. Filipovic, A. Woldegiorgis, K. Norström, M. Bibi, M. Lindberg, et A.-H. Österås, « Historical usage of aqueous film forming foam: A case study of the widespread distribution of perfluoroalkyl acids from a military airport to groundwater, lakes, soils and fish », *Chemosphere*, vol. 129, p. 39-45, juin 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.005.
- [16] X. Dauchy, V. Boiteux, C. Bach, C. Rosin, et J.-F. Munoz, « Per- and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam concentrates and water samples collected near sites impacted by the use of these foams », *Chemosphere*, vol. 183, p. 53-61, sept. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.05.056.
- [17] E. F. Houtz et D. L. Sedlak, « Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 17, p. 9342-9349, sept. 2012, doi: 10.1021/es302274g.
- [18] B. Göckener *et al.*, « Transfer of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Feed into the Eggs of Laying Hens. Part 1: Analytical Results Including a Modified Total Oxidizable Precursor Assay », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 68, n° 45, p. 12527-12538, nov. 2020, doi: 10.1021/acs.jafc.0c04456.



---

# Analyse multi-classes de contaminants émergents dans les eaux par SPE et LC-QTOF

Inmaculada CARPINTEIRO<sup>a,b</sup>, Marie-Hélène DEVIER<sup>a</sup>, Hélène BUDZINSKI<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, UMR 5805 EPOC, LPTC, F-33600 Pessac, France.

<sup>b</sup>Universidade de Santiago de Compostela, IIAA – Institute of Food Analysis and Research, E-15782 – Santiago de Compostela, Spain

Auteur correspondant : marie-helene.devier@u-bordeaux.fr

## Résumé

### 1. Introduction

Dans l'Union européenne (UE), les directives relatives au traitement des eaux urbaines résiduaires (91/271/CE) et aux politiques dans le domaine de l'eau (2008/105/CE) ont pour principal objectif de protéger les eaux environnementales et leur écosystème contre les effets néfastes de la pollution, par exemple par les rejets d'eaux usées domestiques ou industrielles. Elles impliquent la réglementation et la surveillance des composés chimiques prioritaires, mais n'incluent pas ou peu de contaminants émergents, introduits dans l'environnement au cours des dernières décennies. Malgré les préoccupations de la communauté scientifique (1), les informations concernant leur toxicité, principalement à long terme, leur transformation ou leur impact sur l'environnement sont encore limitées. Certains d'entre eux peuvent ne pas être complètement dégradés lors du traitement des eaux usées et atteindre ensuite l'environnement aquatique où ils sont détectés à des concentrations allant du ng.L<sup>-1</sup> au µg.L<sup>-1</sup> (2). Dans ce contexte, l'objectif de ces travaux a été de mettre au point une méthode d'analyse multi-classes de contaminants émergents (représentatifs de ces classes) dans les eaux par extraction sur phase solide (SPE) et quantification par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (LC-QTOF). La procédure optimisée a ensuite été mise en œuvre pour la caractérisation des contaminants ciblés dans des eaux de station d'épuration (STEU) et des eaux du milieu récepteur.

### 2. Optimisation de la procédure d'analyse

Dans ce travail, 56 composés (logK<sub>ow</sub> allant de -3 à 6) appartenant à différentes classes ont été retenus : retardateurs de flamme organophosphorés, filtres UV, triclosan, parabènes, édulcorants, conservateurs et additifs alimentaires, antioxydants, antibiotiques, antidépresseurs, bêta-bloquants, produits de contraste R-X iodés, fongicides, insecticides et herbicides. La méthodologie développée inclue une extraction SPE sur cartouche Oasis<sup>®</sup> HLB et une analyse par LC-QTOF en modes d'ionisation électrospray positif et négatif (ESI+/-). Dans un premier temps, les conditions de séparation et de détection ont été optimisées (phase mobile, énergies de collision, mode d'ionisation, ...), notamment celles de la source ESI par plans d'expérience (température et débit du gaz de séchant, présence de modificateurs ...) (e.g., Figure 1). Ensuite, l'optimisation de l'extraction SPE sur cartouche HLB a été réalisée sur une eau Evian dopée à 1 ng.mL<sup>-1</sup> en testant différentes quantités de phase (60/200 mg), de solvants (MeOH, ACN, AE) et de volumes de solvants, ainsi que de volumes et pH d'échantillons. Dans les conditions finales sélectionnées (meilleur compromis pour l'ensemble des composés), le pH de l'échantillon a été fixé à 7 et 50 mL d'eaux usées domestiques, 60 mL d'eaux d'entrée de STEU, 75 mL d'effluents et 100 mL d'eaux de surface, dopés avec 50 ng d'étalons internes (analogues deutérés), ont été percolés sur 200 mg d'HLB. Les analytes ont été élués avec 12 mL de MeOH et l'extrait obtenu évaporé à sec et reconstitué dans 200 µL d'ACN/eau mQ (1/1, v:v). Afin de réduire les effets de matrice, les extraits ont été dilués 20 fois avant analyse.

Figure 1 : Exemple de fonction de désirabilité (température/débit de gaz séchant) pour le triphénylphosphate (TPhP), le tébuconazole et l'isoproturon ionisés en mode ESI+.

### 3. Validation de méthode et application à la STEU de Cantinolles (Gironde)

Les taux de récupération de la procédure (%R), la fidélité intermédiaire (%RSD), la justesse de quantification (%RR) et les limites de quantification (LOQ ; S/N > 10) de la procédure ont été déterminés sur 100 mL d'eau mQ dopée. Taux de récupération et justesse ont été aussi déterminés sur 60-100 mL d'eau de rivière, d'eau d'entrée de STEU et d'effluent, dopés en analytes et en étalons internes. Les rendements de la procédure sont R > 70% pour 34 composés et la justesse RR > 70% pour 44 d'entre eux. Des RSD% comprises entre 3-45% ont été obtenues pour les composés ne disposant pas de leurs analogues isotopiquement marqués (dilution isotopique) et entre 3-26% pour ceux en disposant. Les LOQ dans l'eau pure sont comprises entre 5 (ODPABA) et 400 ng/L (gallate de propyle) en ESI+ et de 50 (benzyl-parabène) à 400 ng/L (BHA) en ESI- pour le mode MS (full scan), et entre 10 (clarythromicine) et 400 (ioméprol) ng/L pour le mode MS/MS. Les effets de matrice quantifiés dans les eaux de STEU (eau d'entrée principalement) ont pu être éliminés par dilution des extraits avant analyse.

Enfin, la méthode a été appliquée à des échantillons d'eaux usées prélevés dans une STEU (eaux d'entrée et effluents) ainsi qu'à des échantillons prélevés dans la rivière réceptrice. En général, les niveaux trouvés en aval étaient plus élevés que dans la rivière en amont en raison du rejet des contaminants sélectionnés via les effluents. Le TBP, le TPhP et l'irbésartan ont été détectés dans presque tous les échantillons, ce qui montre leur ubiquité. La concentration la plus élevée a été observée pour l'iopromide, un agent de contraste pour rayons-X. En outre, le profil de contamination était dominé par la présence de produits pharmaceutiques et d'autres contaminants liés aux eaux usées urbaines et non par l'impact de l'agriculture (faible présence de pesticides).

#### Références :

(1) R. Loos, R. Carvalho, D.C. António, S. Comero, G. Locoro, S. Tavazzi, (...), B.M. Gawlik, *Water Res.*, 2013, 7, 6475-6487.

(2) M. Kuzmanovic, Z. Banjac, A. Ginebreda, M. Petrovic, D. Barcelo (pp. 71-90), Analysis, removal, effects and risks of pharmaceuticals in the water cycle: Occurrence and transformation in the environment, *Comprehensive Analytical Chemistry (Vol 62)*, 2013; M. Petrovic, S. Perez, D. Barcelo, Elsevier Science.

*Remerciements* : I.C. remercie la Xunta de Galicia pour sa bourse postdoctorale. E. Geneste, K. Le Menach, et P. Pardon sont également remerciés pour leur assistance technique. Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet TRANSPRO, financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-18-CE04-0006) et du projet ETRAC, financé par la Région Aquitaine. Elle a également bénéficié du soutien du Fonds Européen de Développement Régional (projet CPER A2E). L'Europe bouge en Aquitaine avec le FEDER.

**Mots-Clés:** contaminants émergents, multi, classes, optimisation de méthode, SPE, LC, QTOF

## Pression en micropolluants organiques sur le Bassin d’Arcachon et ses tributaires

Jérôme M. GIRAUDEL<sup>a</sup>, Nathalie TAPIE<sup>a</sup>, Adeline THEVAND<sup>b</sup>, Patrick PARDON<sup>a</sup>, Aurélie LECANU<sup>b</sup>, Sylvie AUGAGNEUR<sup>a</sup>, Karyn Le Menach<sup>a</sup>, Sabine JEANDENAND<sup>b</sup>, Hélène BUDZINSKI<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Université de Bordeaux, UMR CNRS 5805 EPOC, Talence, France*

<sup>b</sup>*Syndicat Intercommunal du Bassin d’Arcachon (SIBA), Arcachon, France*

*Auteur correspondant : [helene.budzinski@u-bordeaux.fr](mailto:helene.budzinski@u-bordeaux.fr)*

**Mots-clés :** pesticides, métolachlore, Bassin d’Arcachon, substances pharmaceutiques, filtres UV.

### 1. Contexte

Le Bassin d’Arcachon est une lagune méso- à macro-tidale avec un marnage important mais aussi un temps de renouvellement assez long (entre 13 et 18 jours selon les saisons). Cette lagune est le réceptacle d’eaux provenant d’un très large bassin versant, drainant des cultures agricoles, un grand nombre de voiries et des jardins privés, et elle est donc exposée à une grande variété de pesticides et d’autres micropolluants d’origine anthropique. Ces apports continentaux couplés aux apports nautiques de biocides via les produits anti-salissures peuvent conduire à des concentrations non négligeables de pesticides dans les eaux du Bassin pouvant entraîner des effets sur les organismes [1, 2]. Face à une récurrence de problèmes écologiques (reculs des herbiers à zostères, diminution de la production de phytoplancton, diminution du captage du naissain et mortalité des huitres), le SIBA a piloté la mise en place en 2010 d’un réseau de surveillance, le réseau REMPLAR, dont un des premiers objectifs a été de coordonner une recherche et une quantification des pesticides dans les eaux du bassin et de ses tributaires afin de mettre en place un certain nombre d’actions correctives. En 2017, le réseau REMPLAR a complété la caractérisation de l’empreinte en micropolluants de cet hydrosystème par l’analyse d’autres catégories de micropolluants organiques.

### 2. Suivis présentés

Sur une période de 13 ans, différentes classes de micropolluants organiques ont été suivies permettant d’évaluer les sources et le devenir de micropolluants comme les pesticides, les substances pharmaceutiques, et les filtres UV. Ces suivis ont permis de caractériser différents types de pressions de contamination sur les eaux du Bassin d’Arcachon : (i) pression urbaine (eaux de Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU) et eaux pluviales), (ii) pression agricole et (iii) pression liée au nautisme et aux activités récréatives.

Les résultats présentés illustreront notamment les origines de la présence de pesticides dans le Bassin d’Arcachon (nautique, agricole ou urbaine), ainsi que l’évolution des concentrations de ces pesticides dans le temps. Une centaine de molécules regroupant des herbicides, des fongicides, des insecticides et des métabolites ont été analysées dans les eaux superficielles du bassin et de ses principaux tributaires. Ces analyses ont permis de mettre en évidence une prédominance d’herbicides utilisés en maïsiculture (métolachlore et ses métabolites) dans le profil de contamination des eaux avec une forte variabilité saisonnière et un pic de contamination hivernal atypique. Une attention particulière sera également portée sur les substances pharmaceutiques, leurs traitements en STEU et leur absence de détection dans le bassin. La mise en place d’un réseau d’assainissement collectif avec un rejet des effluents de stations d’épuration dans l’océan semble en effet protéger le Bassin d’Arcachon de nombreux contaminants.

### **3. Conclusion**

En conclusion, le réseau REMPARE est un outil de compréhension et de gestion permettant, grâce une interaction forte entre le monde de la recherche et les gestionnaires du milieu, de caractériser la pression en micropolluants exercée sur le bassin d'Arcachon et d'accompagner les évolutions dans les pratiques et les usages pour préserver le Bassin d'Arcachon.

### **Remerciements**

Ce travail a bénéficié du support technique de la plateforme analytique PLATINE et du soutien financier du SIBA, de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne et de la Région.

### **Références :**

- [1] E. Kuchovska, P. Gonzalez, L. Blahov, M. Barré, C. Gouffier, J. Cachot, A. Romero-Ramirez, L. Blaha, B. Morin. Pesticide mixture toxicity assessment through in situ and laboratory approaches using embryo-larval stages of the pacific oyster (*Magallana gigas*) Marine Environmental Research, 2021, 169, 105390.
- [2] P. Gamain, A. Feurtet-Mazel, R. Maury-Brachet, I. Auby, F. Pierron, A. Belles, H. Budzinski, G. Daffe, P. Gonzalez. Can pesticides, copper and seasonal water temperature explain the seagrass *Zostera noltei* decline in the Arcachon bay? Marine Pollution Bulletin, 2018, 134, 66-74.

**Préférence pour le type de communication : poster.**

## **Contamination en métolachlore du bassin versant du lac de Cazaux-Sanguinet : étude des sources, du transfert et de la variabilité saisonnière**

Jérôme M. GIRAUDEL<sup>a</sup>, Nathan SILVA<sup>a</sup>, Fabien BIDABE<sup>b</sup>, Nathalie TAPIE<sup>a</sup>, Sylvie AUGAGNEUR<sup>a</sup>, Patrick PARDON<sup>a</sup>, Aurélie VERSTRAET<sup>b</sup>, Hélène BUDZINSKI<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Université de Bordeaux, UMR CNRS 5805 EPOC, Talence, France*

<sup>b</sup>*Syndicat Mixte du Bassin Versant des Lacs du Born (SMBVLB), Parentis, France*

*Auteur correspondant : helene.budzinski@u-bordeaux.fr*

**Mots-clés :** pesticides, métolachlore, S-métolachlore, métolachlore ESA, métolachlore OA.

### **1. Introduction**

Le projet « Phytoremed » (2019-2020) a été mis en place, dans le cadre d'un projet multi-partenaires, par le Syndicat Mixte du Bassin Versant des Lacs du Born (SMBVLB) suite à la mise en évidence à partir de 2016-2017 de métabolites du métolachlore dans les eaux brutes prélevées dans le lac de Cazaux-Sanguinet par le SIAEP (Syndicat Intercommunal d'Alimentation en Eau Potable). La présence de métabolites de cet herbicide utilisé en maïsiculture a en effet obligé le SIAEP à mettre en œuvre un traitement supplémentaire à base de charbon actif en poudre pour la potabilisation des eaux du lac. L'objectif du projet était d'acquérir une meilleure compréhension des processus de transfert du métolachlore et de ses deux métabolites principaux, le métolachlore OA (acide oxalinique) et le métolachlore ESA (acide éthane-sulfonique) dans le bassin versant du lac de Cazaux-Sanguinet et de caractériser les flux de ces substances vers le lac. En 2021, le projet Restaur a succédé au projet Phytoremed en le complétant avec une composante restauration de zones humides en tête de bassin versant. L'objectif est d'évaluer l'efficacité de ces zones humides pour diminuer les concentrations en métolachlore et métabolites dans le bassin hydrographique de l'Arreillet et de la Gourgue qui sont les principaux cours d'eau drainant ce bassin versant. Deux stratégies d'échantillonnage ont été mises en place pour caractériser la pression de contamination en métolachlore et ses métabolites dans les eaux superficielles de ces deux cours d'eau et calculer les flux de ces molécules vers le lac de Cazaux-Sanguinet : un échantillonnage ponctuel classique (prélèvements d'eau) complété par de l'échantillonnage intégratif passif (immersion de mini-POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) dans le milieu [1]). Afin d'avoir une meilleure compréhension de la persistance du métolachlore dans ce bassin versant, une méthode d'analyse LC-2D couplée à une détection MS/MS a été développée pour permettre de différencier les isomères R et S du métolachlore et de ses métabolites ESA et OA.

### **2. Matériel et Méthodes**

Afin de caractériser les concentrations du métolachlore et de ses métabolites ESA et OA sur la zone d'étude, des campagnes de prélèvements couplant des techniques de prélèvement ponctuel d'eau et d'échantillonnage passif ont été conduites sur la période 2019-2023. Chaque mois, des échantillons d'eau ont été prélevés et des échantillonneurs passifs de type mini-POCIS ont été déployés sur différentes stations d'échantillonnage (Figure 1).

Les échantillons d'eau pour l'analyse métolachlore, métolachlore ESA et métolachlore OA ont été filtrés et analysés en injection directe par LC-MS/MS. Les mini-POCIS ont subi un protocole d'extraction avec du méthanol adapté de Belles [2]. L'extrait final reconcentré a ensuite été analysé par LC-MS/MS. Des contrôles qualité (blancs protocole, blancs d'injection, échantillons supplémentés) et une quantification par dilution isotopique ont été mis en œuvre pour assurer la validité des séries analytiques.

La méthode d'analyse LC-2D développée plus récemment consiste à séparer le métolachlore et ses métabolites sur une première dimension en phase inverse, de les prélever par un système de boucle pour ensuite les injecter sur une seconde dimension qui permet une séparation chirale des deux isomères R et S possibles.

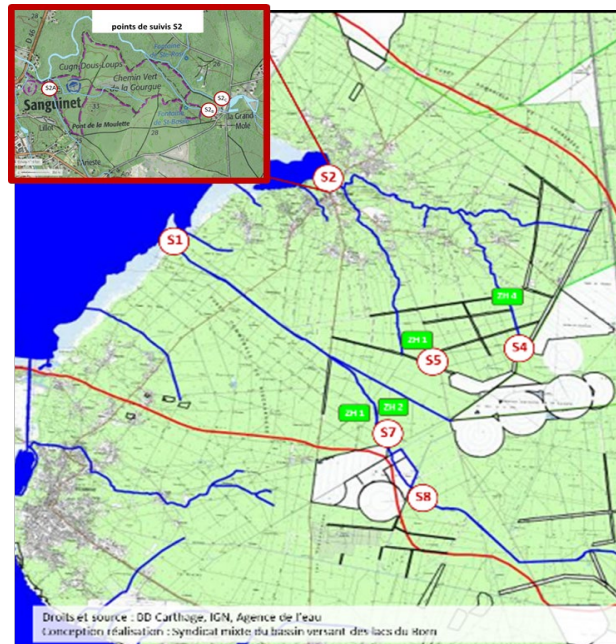


Figure 1 : Zone d'étude des projets Phytoremed et Restaur. Les rectangles vert clair représentent les zones humides localisées en aval et relativement proches des zones agricoles représentées par des formes géométriques blanches.

### 3. Résultats

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence des niveaux de contamination importants dépassant 10 µg/L pour les métabolites du métolachlore et 0,1 µg/L pour le métolachlore dans le réseau hydrographique de l'Arreillet et de la Gourgue, avec des concentrations en métabolites plus importantes sur la Gourgue et un gradient décroissant amont-aval sur les deux cours d'eau.

Les profils de concentration varient en outre fortement en fonction de la saison, avec un pic printanier observé pour les trois molécules en relation avec la période d'épandage d'herbicide mais aussi un fort pic hivernal, notamment pour les deux métabolites du métolachlore, qui a pu être corrélé avec les précipitations importantes des mois hivernaux. Les métabolites ESA et OA représentent environ 85% de la somme totale des concentrations en métolachlore et métabolites, confirmant la forte dégradation du métolachlore.

L'utilisation de mini-POCIS a permis de confirmer dans le contexte particulier de ce bassin versant l'avantage que présentent ces échantillonneurs passifs, de par leur capacité à intégrer sur des périodes d'un mois la variabilité des concentrations en métolachlore et métabolites observées dans les cours d'eau. Le calcul des flux de ces substances en S1 et S2 montre que ce sont principalement les métabolites du métolachlore qui sont exportés vers le lac et que les flux exportés sont plus importants pour le ruisseau de la Gourgue que pour le canal de l'Arreillet.

La méthode analytique développée sur des colonnes chirales a par ailleurs permis de différencier les isomères R des isomères S du métolachlore et ses métabolites, avec également une bonne séparation entre les deux isomères R. Il restera à finaliser le passage en LC-2D couplant les deux dimensions de séparation (en phase inverse puis phase chirale).

## 4. Conclusion

Le suivi réalisé a permis de confirmer la présence importante de métabolites du métolachlore dans les deux cours d'eau principaux du bassin versant du lac de Cazaux-Sanguinet, ainsi que de caractériser les flux des métabolites ESA et OA du métolachlore vers le lac. Cette étude a également permis de confirmer l'utilité dans le contexte de ce bassin versant des échantillonneurs passifs de type mini-POCIS en tant que complément de l'échantillonnage ponctuel dans la caractérisation de la pression de contamination et dans la détermination des flux de substances actives vers le lac. La méthode analytique LC-2D devrait quant à elle permettre d'évaluer, grâce à une séparation des isomères R et S, si la forme racémique du métolachlore commercialisée jusqu'en 2003 peut toujours être retrouvée dans le bassin hydrographique de la Gourgue et de l'Arreillet.

## Remerciements

Ces projets ont le soutien financier du SMBVLB et de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne.

## Références :

- [1] A. Belles, N. Tapie, P. Pardon, H. Budzinski. Development of the performance reference compound approach for the calibration of "polar organic chemical integrative sampler" (POCIS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406, 1131–1140.
- [2] Dufour V. (2017) Identification des sources en pesticides en contexte urbain et développements d'échantillonneurs passifs de type POCIS : application à la métropole bordelaise. Thèse en Chimie Analytique. Université de Bordeaux. 521 pages.

**Préférence pour le type de communication : poster.**