



Les filtres UV, éthylhexyle méthoxycinnamate (EHMC), Octocrylène (OC) et Octyle-diméthyle para aminobenzoïque (OD-PABA) à partir des eaux usées non traitées dans les sédiments provenant des zones de transition des fleuves Est-Méditerranéens et des zones côtières

Helmieh Amine, Elena Gomez, Jalal Halwani, Claude Casellas, Hélène Fenet



Laboratoire des Sciences
de l'Eau et de l'Environnement





Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Marine Pollution Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpolbul



UV filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene and ethylhexyl dimethyl PABA from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones

Helmieh Amine^{a,b}, Elena Gomez^{a,*}, Jalal Halwani^b, Claude Casellas^a, Hélène Fenet^a

^aUMR Hydrosociences Montpellier, Université Montpellier 1, France

^bLaboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Université Libanaise, Tripoli, Lebanon

ARTICLE INFO

Keywords:

Ethylhexyl methoxycinnamate
Octocrylene
Ethylhexyl dimethyl PABA
Sediment
Mediterranean coast
Wastewater

ABSTRACT

UVF may occur in the aquatic environment through two principal sources: direct inputs from recreational activities and indirect wastewater- and river-borne inputs. The aim of this study was to obtain a first overview of levels of three UVF (EHMC, OC and OD-PABA) in coastal areas subjected to river inputs, untreated wastewater discharges and dumpsite leachates. We selected three eastern Mediterranean rivers that have been impacted for decades by untreated wastewater release and collected sediment in the coastal zone during the hot and humid seasons. Western Mediterranean sites receiving treated wastewaters were analyzed for comparison. The results gave an overview of sediment contamination under these two contrasted situations representative of Mediterranean coastal areas without bathing activities. The analysis of the three UVF revealed the ubiquity and high point source contamination by EHMC and OC in transition and coastal zones, with levels as high as 128 ng g⁻¹ d.w. OD-PABA was also frequently detected, but at lower concentrations (<LOD-17 ng g⁻¹ d.w.). A temporal trend was observed, with a higher sediment concentration in the dry period (August and October). Based on these results, we conclude that there is background contamination from river input that could be exacerbated by the direct contribution in coastal bathing zones.

  2012 Published by Elsevier Ltd.

Contexte de l'étude : polluants organiques émergents

- Station d'épuration = Source de contamination pour les milieux aquatiques?



Absence de stations d'épuration?!!

- Présence de nombreuses classes de polluants organiques émergents et classiques
- Certains de ces polluants ont une activité biologique (animal, homme)



Les polluants émergents

- Les **substances pharmaceutiques** : 20 à 30 molécules (*Antibiotiques, Analagésiques/Anti-inflammatoires, Lipo-régulateurs, Béta-bloquants, Anti-épileptiques*).
- Les **perturbateurs endocriniens** (PE): 10 à 15 molécules à effet important (*Hormones stéroïdiennes, alkylphénols*).
- Les **substances prioritaires**: 33 substances ou groupes de substances dont 11 très toxiques (*Diuron, Chloroalcanes, Octylphénol*).

Substances prioritaires

18 Substances de la liste I 76/464/CEE

Aldrine
Tétrachlorure de
carbone DDT (y c. DDD et
DDE)
Dieldrine
Endrine
Tétrachloroéthylène
Trichloroéthylène
Isodrine

Cadmium et composés
Hexachlorobenzène
Hexachlorobutadiène
Hexachlorocyclohexane
(y c. Lindane)
Mercure et composés
Pentachlorophénol
Trichlorobenzène
Trichlorométhane
1,2-Dichloroéthane*

Alachlore
Diphényléthers bromés
C10-13-chloroalcanes
Chlorfenvinphos
Chlorpyrifos
Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)
Diuron
Fluoranthène
Isoproturon
Nonylphénols
Octylphénols
Pentachlorobenzène
Composés du tributylétain

33 Substances Prioritaires DCE dont 11 Dangereuses Prioritaires

Chlorobenzène
Chloroprène
3-chloroprène
1,2-Dichlorobenzène
1,2-Dichlorobenzène
1,4-Dichlorobenzène
1,1-Dichloroéthane

139 substances de la liste II 76/464/CEE

Anthracène
Naphthalène
5 autres HAP
Atrazine
Endosulfan
Simazine
Trifluraline
Plomb et ses composés
Nickel et ses composés
Dichlorométhane
Benzène

Ethylbenzène
Toluène
1,1,1-
Trichloroéthane
1,1,2-
Trichloroéthane
Chlorure de Vinyle
Xylènes

Problèmes posés par les polluants émergents

- Faibles concentrations (taux de dilution) donc difficile à analyser
- Dégradabilité biologique faible (certains polluants récalcitrants),
- Effets toxiques vis-à-vis des micro-organismes,
- Continuellement émis dans l'environnement.



Conséquences pour le littoral Méditerranéen?



Beyrouth, 1 500 000 habitants, pression urbaine augmente

Interface entre
le milieu continental et la mer
(zone de dilution)



catastrophe écologique
Libanaise touchant la
Méditerranée

- 15 Rivières côtières au Liban qui se déversent dans la Méditerranée participent à la contamination
- Rejets directs des effluents non traités le long de la côte



Situation typique en Méditerranée orientale

Questionnement originel

- Rôle des petites rivières dans la contamination organique des milieux côtiers en zone anthropisée ?

Niveaux de contamination ?

- Comment évaluer la contamination organique ?

sédiments : compartiment accumulateur de ces micropolluants

Tonnage de sédiments déversés en Méditerranée ?

Accumulation préférentielle dans les compartiments concentrateurs : les sédiments



Contaminants organiques

associés aux particules



Koc

Kow

Sédiments

Matrice simple

Facilement manipulable

Compartiment intégrateur

Persistance des contaminants photodégradables

Enregistrement de la contamination

Puits – Source

Contaminants organiques lipophiles, présents à l'état de trace dans la phase dissoute

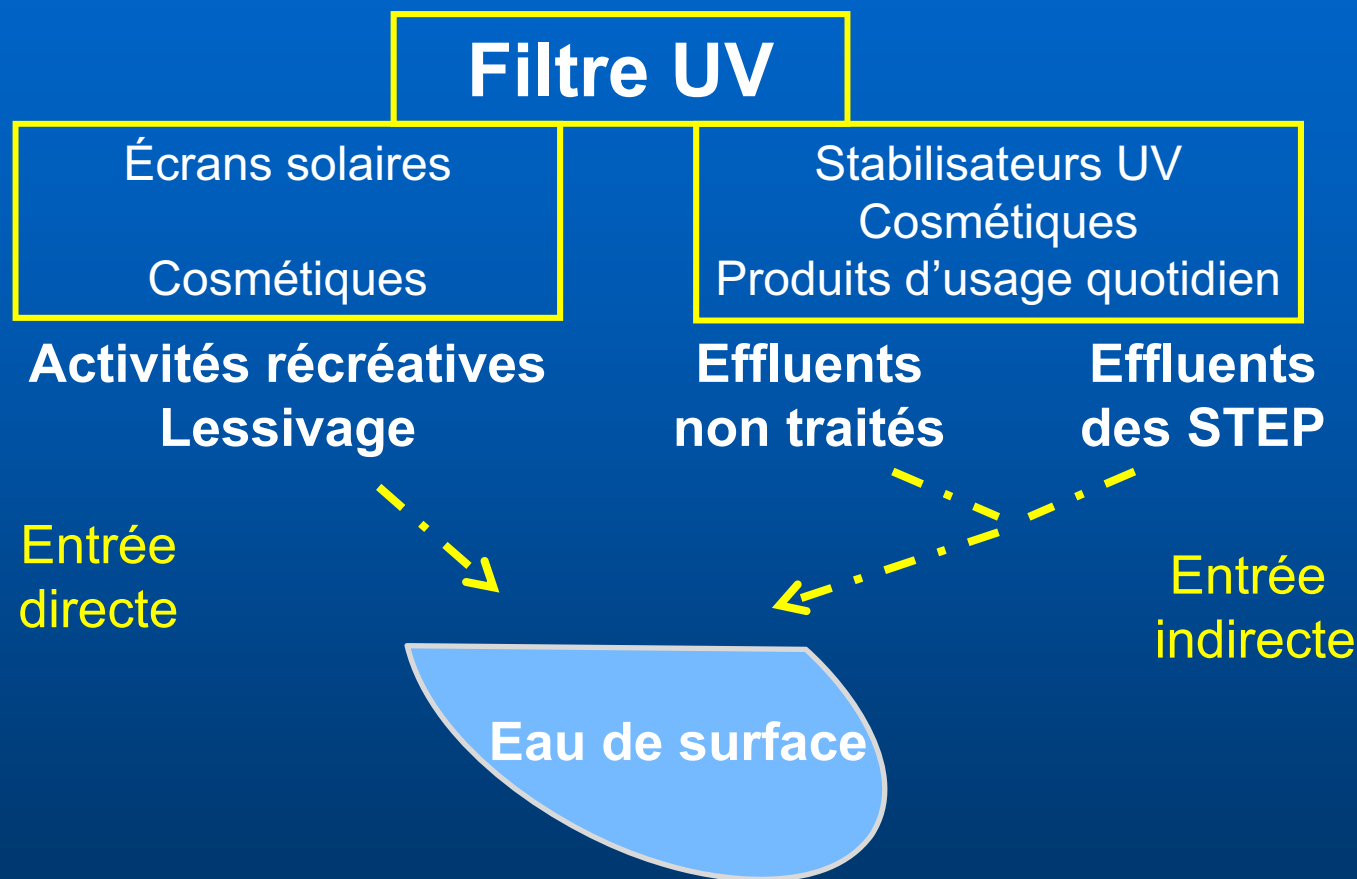
Des contaminants émergents :

les filtres UV (FUV)

dans les sédiments des zones de transition
et des zones côtières

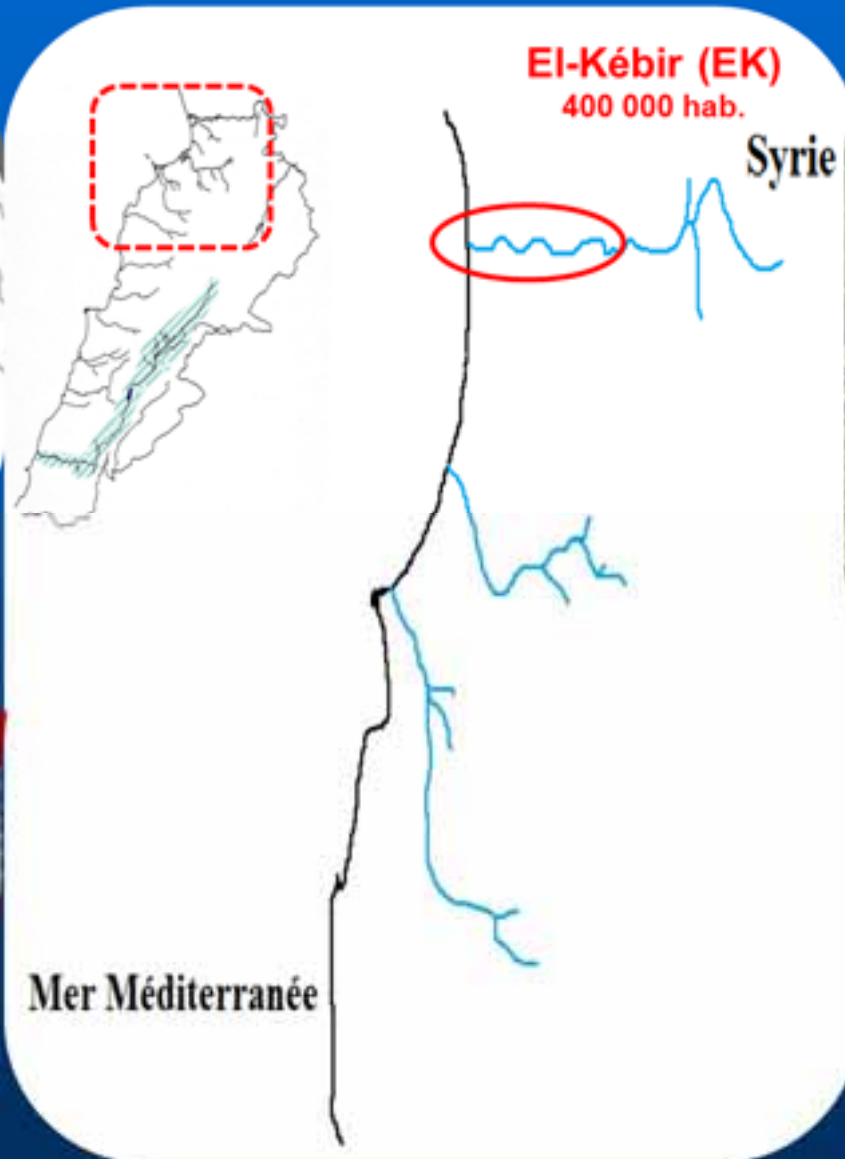
Est-Méditerranéennes impactés par des
déversements des eaux usées non traitées

Les filtres UV organiques (FUV)

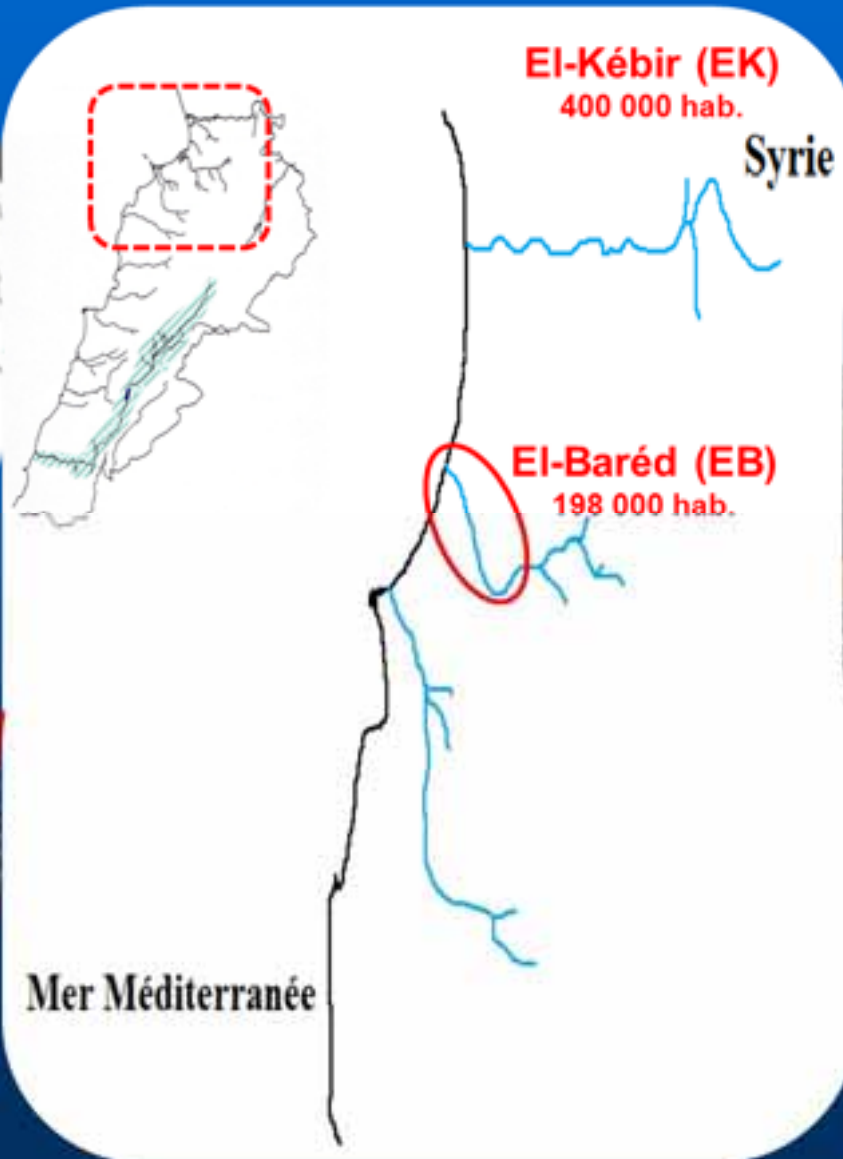


Afin d'étudier ces deux types d'apports en absence d'activités récréatives, des sites en Méditerranée orientale recevant depuis des décennies des rejets des effluents non traités et des sites en méditerranée occidentale recevant des rejets de step ont été sélectionnés.

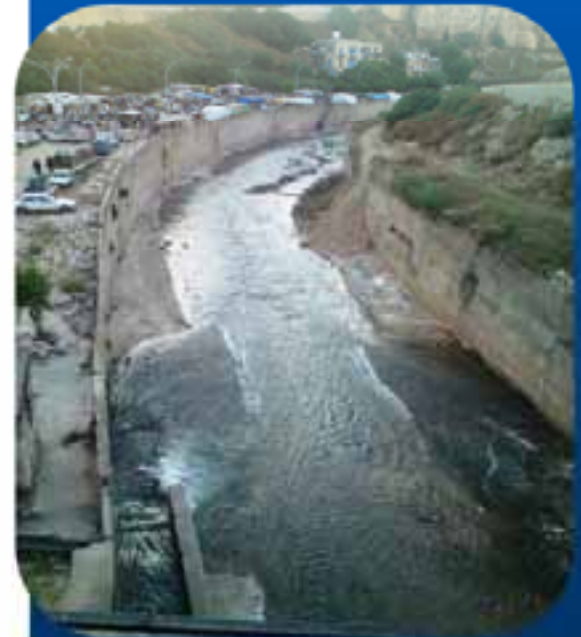
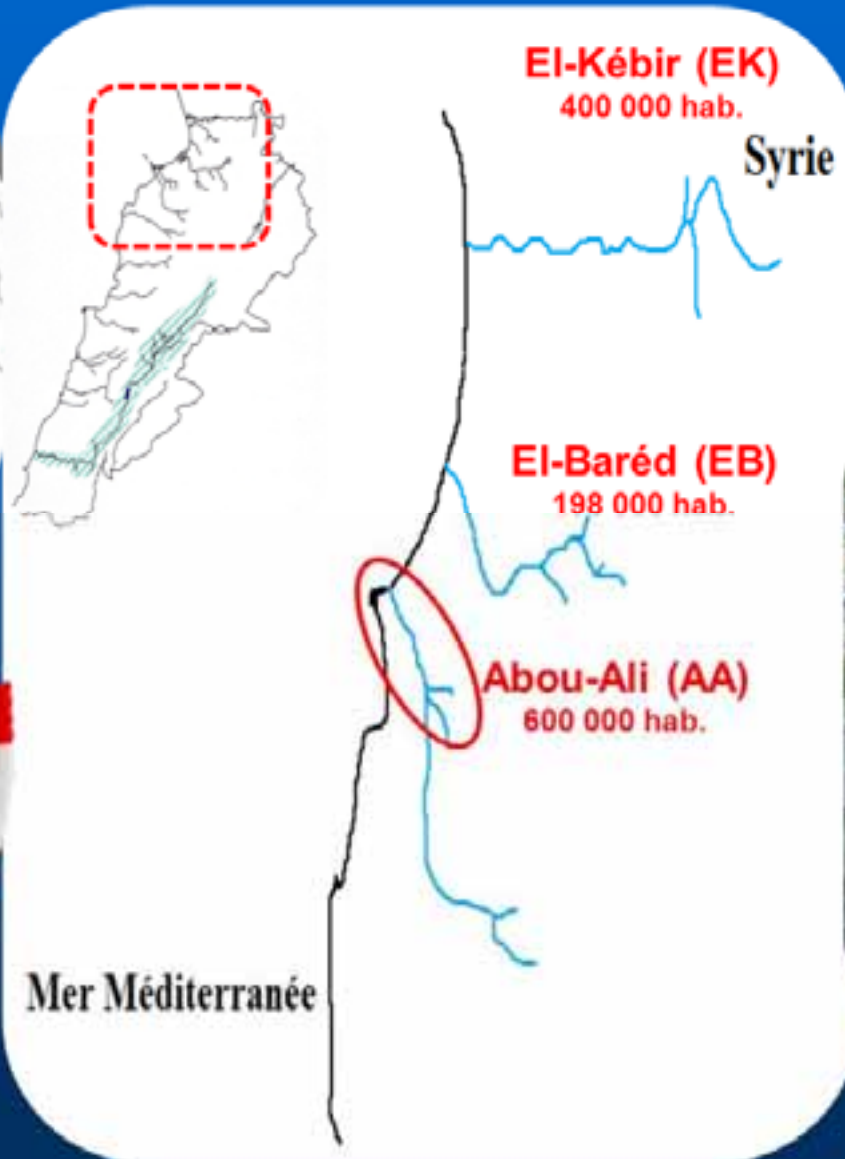
Sites d'étude en Méditerranée orientale



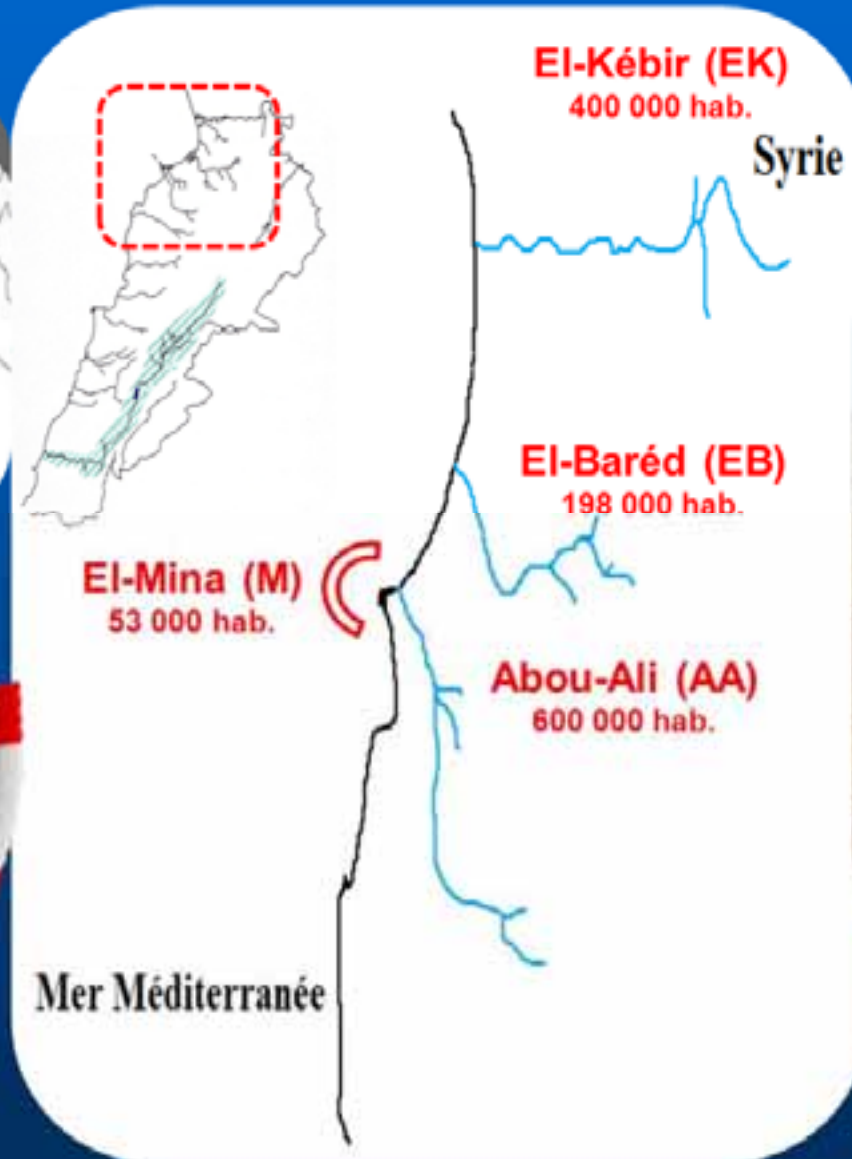
Sites d'étude en Méditerranée orientale



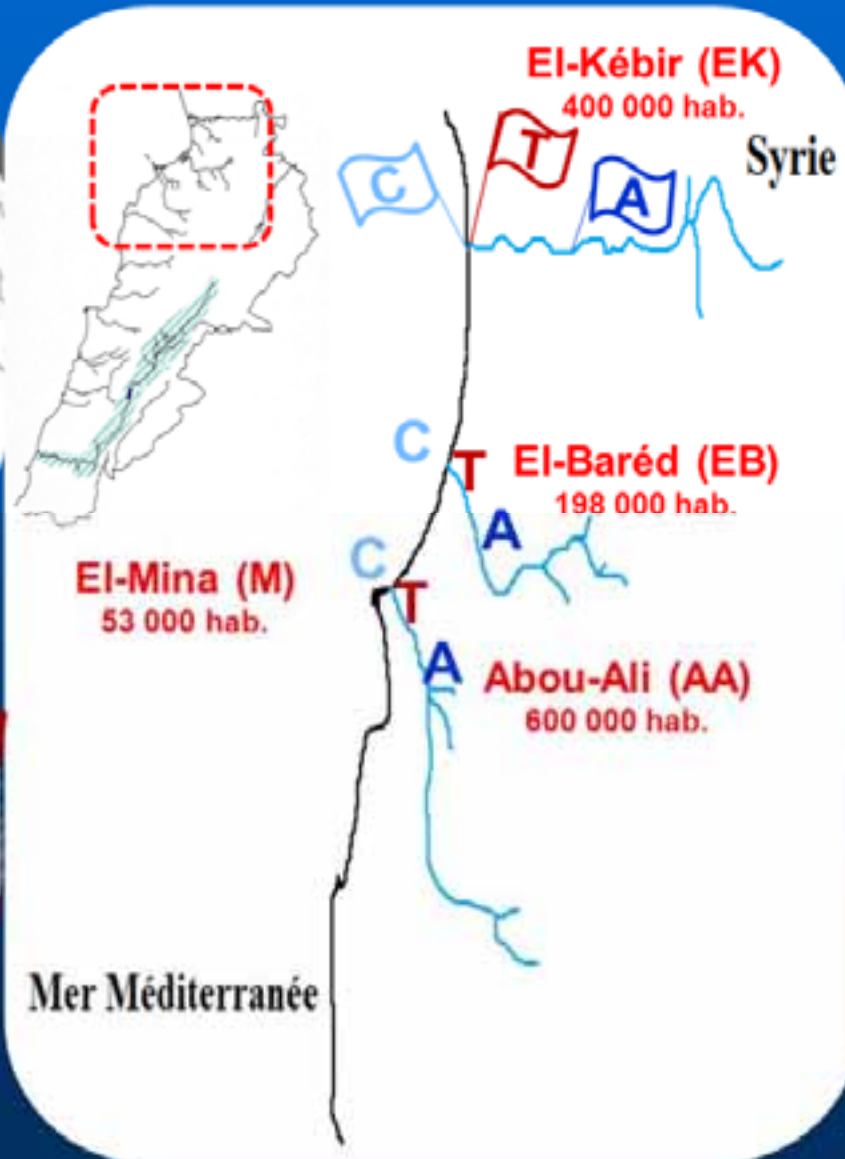
Sites d'étude en Méditerranée orientale



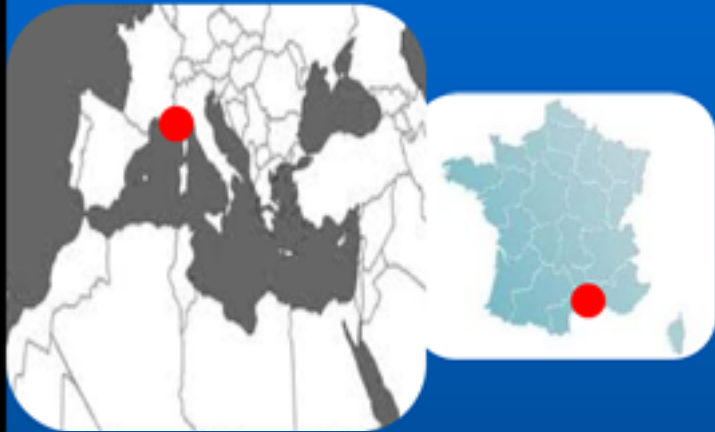
Sites d'étude en Méditerranée orientale



Sites d'étude en Méditerranée orientale



Sites d'étude en Méditerranée occidentale



Sites d'étude en Méditerranée occidentale



Sites d'étude en Méditerranée occidentale



Sites d'étude en Méditerranée occidentale



Objectifs de l'étude

Obtenir un premier aperçu des niveaux de 3 FUV (EHMC, OC et OD-PABA) dans des zones côtières soumises à des entrées des rivières, des rejets d'eaux usées non traitées et du lixiviat d'une décharge sans activités de baignade

Questions :

- Variations spatiale et temporelle de la contamination des sédiments
- Rôle des zones de transition – origine de la contamination côtière ?
- Niveaux de contamination
- Prélèvements ponctuels d'eau - Flux circulants de ces contaminants ???

Matériels et méthodes

Prélèvements de sédiments

Congélation, lyophilisation, homogénéisation



Extraction assistée
par micro-ondes

MAE



Extraits organiques



Traitement au cuivre

Concentration



Analyses chimiques

Matériels et méthodes

Prélèvements ponctuels d'eau



Filtration, homogénéisation

Extraction en phase solide

SPE



Extraits organiques



Purification

(sulfate de sodium anhydre, laine de verre)

Concentration



Analyses chimiques

Analyses chimiques



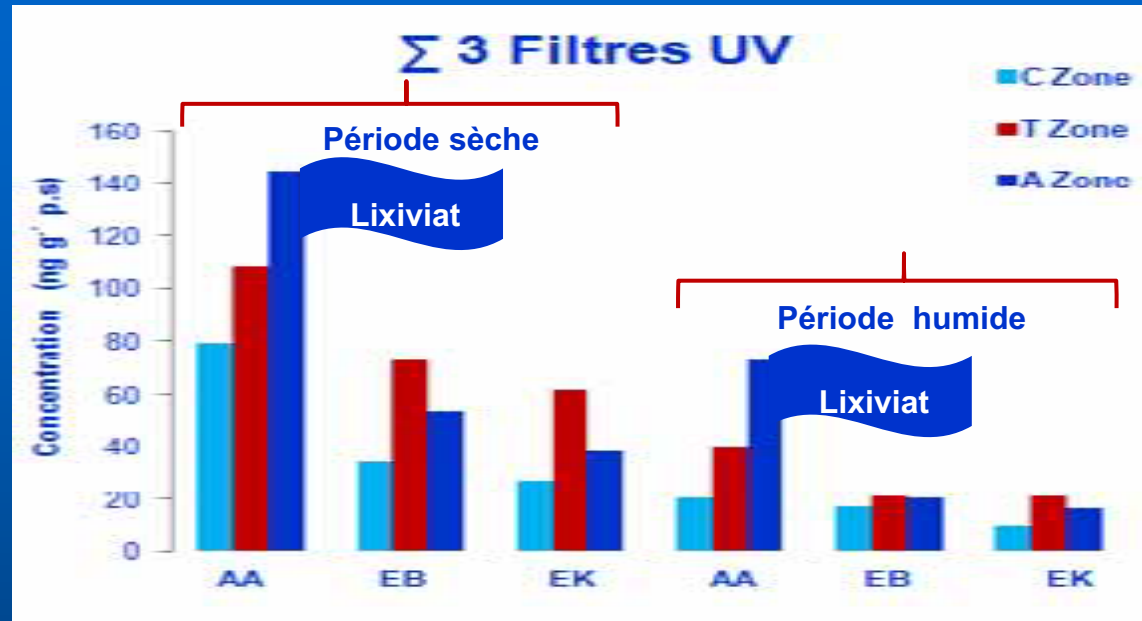
Chromatographie Gazeuse liée à un Spectromètre de Masse (GC-MS)

Quantification :

- Des 3 filtres UV en mode **MS-MS**
- Des étalons internes en mode **SIM**

Résultats : Méditerranée orientale

Absence de baignade - Apports des eaux usées non traitées via des rivières



Ubiquité

Forte contamination

- ➔ OC (128 - 5 ng g⁻¹ p.s)
- ➔ EPMC (45 - 6 ng g⁻¹ p.s)
- ➔ OD-PABA (<LD à 17 - 3 ng g⁻¹ p.s)

Moules (Bachelot et al. 2012)

- ✓ Profil de contamination similaire : AA > EB > EK / AA (Lixiviat)
=> Impact des rejets des effluents non traités
- ✓ Tests de comparaisons multiples ont montré des différences statistiques entre C, T et A ➔ Variations spatiale significative **T > A > C**
- ✓ Tendance temporelle : concentrations plus élevées pendant la période sèche (août et octobre)

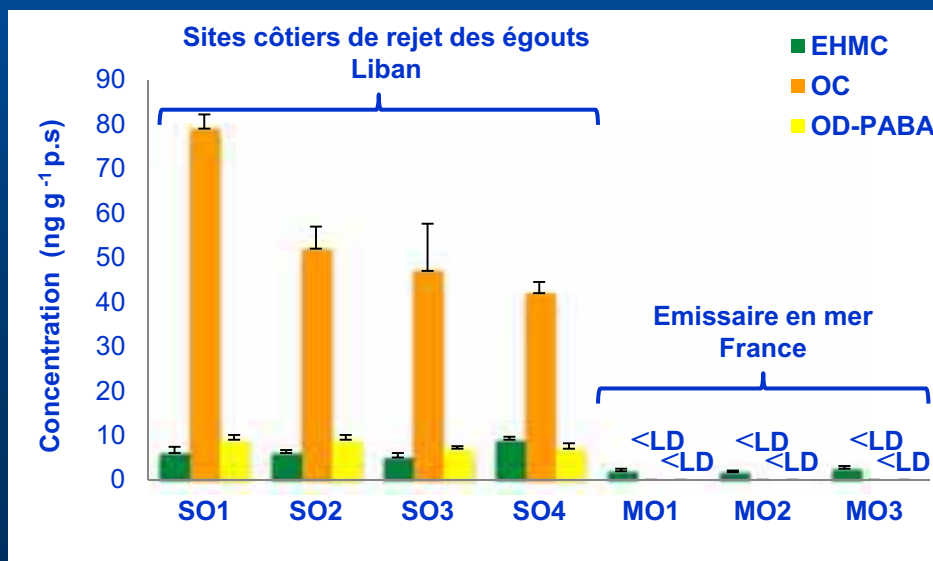
Résultats : Méditerranée orientale

Sites Libanais : Rejets directs des eaux usées non traitées

- ✓ Absence de tendance temporelle significative
- ✓ Sites côtiers recevant les rejets directs des égouts présentent des niveaux de contamination élevés \approx **AA**
- ✓ Sites portuaires les moins contaminés

vs Méditerranée occidentale

Sites français : Rejets des effluents traités



Émissaire en mer (MO 1-3, 450 000 hab.)

<<<

Sites côtiers (SO 1-4)

Résultats : Eau

Colonne d'eau – prélèvements ponctuels :

- ✓ Pas de variations spatiale ni temporelle
- ✓ Fréquence / 37 sites : OC 91 % - EHMC 68 % - OD-PABA 8 %



Sédiments – compartiment intégrateur :

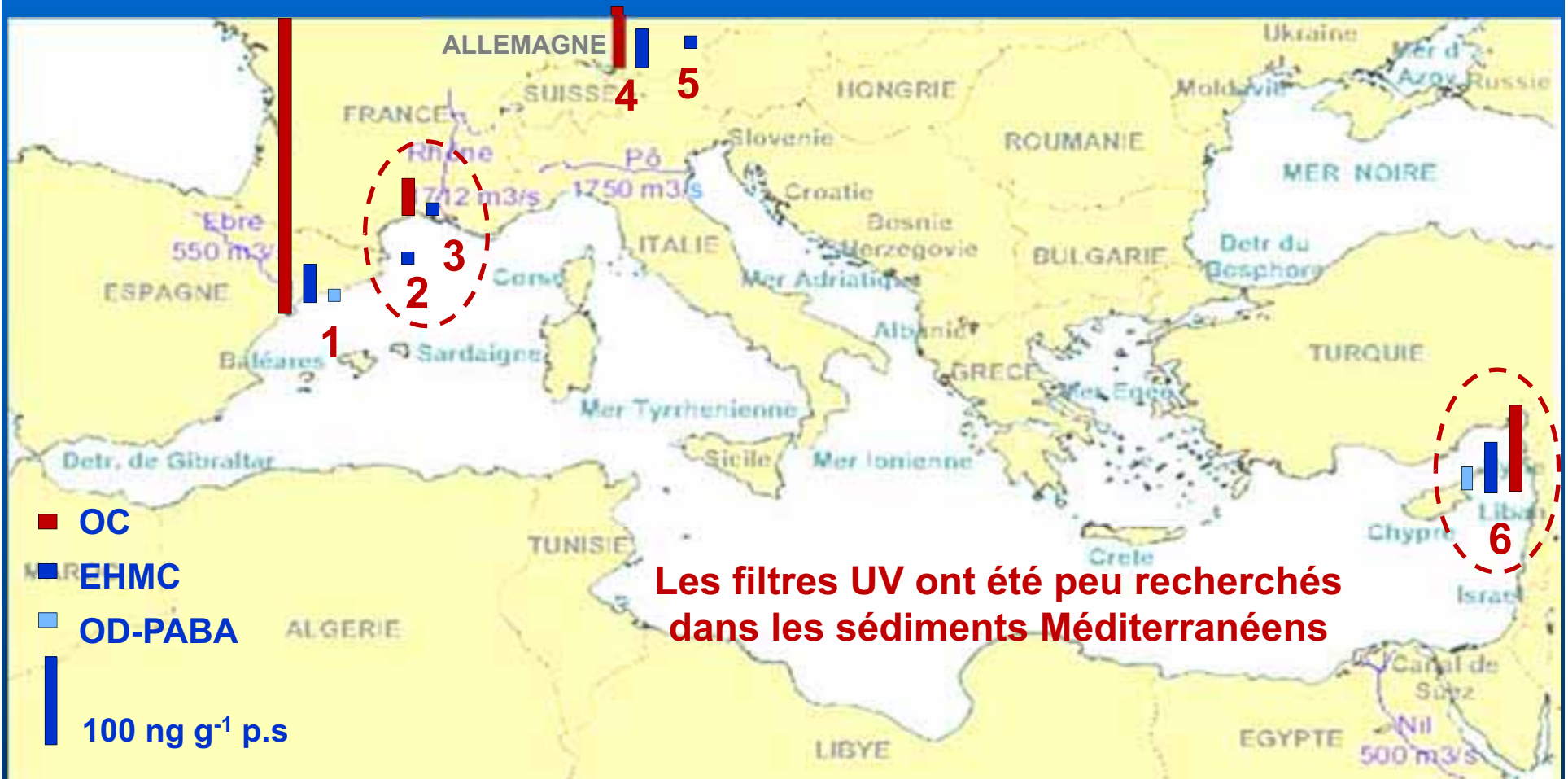
- ⇒ **Dynamique entre eaux-sédiments ??**
- ⇒ **FUV ubiquitaires – Forte contamination**
- ⇒ **Apports continus ??**



Discussion

- A quels **niveaux de contamination** des sédiments par des FUV peut on placer les zones de transition des trois rivières Est-Méditerranéennes et leurs environnements côtiers en comparaison avec d'autres sites Méditerranéens et ceci en fonction des types de rejets ?
- Quel peut être l'origine des FUV mesurés dans les sites analysés
Apports marins ou rejets continentaux ?
Zones de transition - origine de la contamination en milieu côtier ?
- Quel peut être l'impact de la saison, de la variation du débit et des conditions écologiques sur la **dynamique** entre le milieu continental et côtier et sur la **photodégradation** et/ou **biodégradation** de ces contaminants ?

Concentrations en FUV (ng g⁻¹ p.s) dans les sédiments de différents sites Méditerranéens



1. Èbre-Espagne (5,2-2400 ng g⁻¹ p.s, Gago-Ferrero et al. 2011)
2. Émissaire en mer (2,5 ng g⁻¹ p.s, Amine et al. unpublished)
3. Lez-France (7,9-32,8 ng g⁻¹ p.s , Amine et al. unpublished)
Lagunes côtières (1,6 ng g⁻¹ p.s, Amine et al. unpublished)
4. Lacs récréatifs-Allemagne (34-93 ng g⁻¹ p.s, Rodil and Moeder, 2008)
5. Rivières-Allemagne (4,0 ng g⁻¹ p.s, Ricking et al. 2003)
6. Rivières côtières (2,0-98 ng g⁻¹ p.s, Amine et al. unpublished)
Environnement côtier (2,0-66 ng g⁻¹ p.s, Amine et al. unpublished)

Discussion

- Parmi les 3 FUV analysés, la plus faible concentration des sédiments a été observée pour OD-PABA, suivie par EHMC. Ceci pourrait être attribué à la photodégradation et la phototransformation de ces molécules. Les concentrations les plus élevées ont été observées pour OC, qui est connu pour être photostable.
- Une meilleure compréhension du comportement des UVF dans les sédiments devrait inclure une enquête sur la biodégradation dans des conditions d'eau douce et marins. En effet, les procédés de transformation spécifiques pourraient se produire dans les zones côtières.

PERSPECTIVES

- L'analyse chimique a montré son intérêt sur nos sites d'étude et aurait sa place dans une politique d'évaluation de la contamination des sites aquatiques
- Sous-produits de dégradation ?
- Impact sur les organismes aquatiques – Perturbateurs endocriniens?
- Sédiments – zones de transition : Bioréacteurs naturels !

Conclusions générales

- Les résultats ont donné un aperçu de la contamination des sédiments dans ces deux situations contrastées, sans activités de baignade. L'analyse a révélé l'ubiquité et la contamination ponctuelle par l'EHMC et l'OC en zones de transition et en zones côtières, avec des niveaux aussi élevés que 128 ng g^{-1} (L'OD-PABA a également été fréquemment détecté).
- Une tendance temporelle a été observée pour les trois FUV.

Conclusions

- Sur la base de ces résultats, nous concluons qu'il y a une contamination liée aux apports en milieu côtier *via* les rivières et qui pourrait être exacerbée par la contribution directe dans les zones côtières de baignade.
- En comparaison avec d'autres sites, la contamination des sédiments des zones de transition par les FUV peut être considérée comme élevée alors qu'elle est raisonnable pour les sites côtiers en absence de toute activité récréative et de baignade.

Al Assi

نهر العاصي

Merci de votre attention

