le dossier

L’eau, une ressource vitale : le rôle de la chimie

l'actualité chimique

publié avec le n° 381 de L’Actualité Chimique, janvier 2014

L'eau, une ressource vitale : le rôle de la chimie

© dusk-Fotolia.com

L'éradication des épidémies par la vaccination et par le traitement chimique des infections a été un objectif majeur, relativement bien atteint pour la tuberculose, la poliomyélite et de nombreuses autres maladies contagieuses au cours du dernier siècle. L'espérance de vie qui dépasse les 80 ans dans les pays développés en témoigne, mais il ne faut pas sous-estimer un facteur essentiel de la modification du tableau des maladies chez nos concitoyens : le développement généralisé de l'hygiène et de l'accès à l'eau potable. La preuve en est régulièrement donnée par la résurgence d'épidémies comme la dysenterie, le choléra et bien d'autres dans les pays atteints par des catastrophes naturelles, comme ce fut le cas lors du grand tremblement de terre du 12 janvier 2010 à Port-au-Prince en Haïti.

La France et la plus grande partie de l'Europe ne risquent pas, sauf de manière tout à fait ponctuelle, de subir de telles catastrophes, non plus que de souffrir de la raréfaction de la ressource en eau. Notre exigence, légitime, d'une eau douce non contaminée au sortir de nos robinets, dans nos sources et nos lacs, dans nos fleuves et nos nappes phréatiques, est à l'origine d'une recherche académique et industrielle de très haut niveau dans le domaine de l'analyse et du traitement de telles contaminations, et notamment de la détection de traces et d'ultra-traces de polluants.

Dans ce contexte, et pour s'associer à l'Année internationale de l'eau en 2013, nous avons décidé de présenter dans ce premier numéro de l'année une chronique, confiée à Jean-Claude Bernier, et ce dossier détachable, qui s'appuie sur les plus récents travaux de nos spécialistes de l'Institut de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture (Irstea), de l'École nationale des travaux publics de l'État (ENTPE) et, bien sûr, de l'Université et du CNRS.

Rose Agnès Jacquesy
Rédactrice en chef

Les micropolluants dans les écosystèmes aquatiques

Enjeux de recherche en France et en Europe

Patrick Flammarion

Résumé La présence de micropolluants chimiques dans les écosystèmes aquatiques est très largement documentée. Ces pollutions inquiètent les populations et les pouvoirs publics ont lancé un certain nombre d'actions ou plans pour suivre et maîtriser ces contaminations. Certains micropolluants sont dits « émergents » du fait des lacunes dans la connaissance de leur comportement dans l'environnement sur le long terme (dans les eaux, les sols, l'air, les organismes vivants) et leur impact sur la santé et la vie des écosystèmes et des citoyens. Même si les études scientifiques ont déjà apporté des éléments permettant de suivre certaines de ces substances ou d'en quantifier les risques, les questions adressées à la recherche restent nombreuses et font l'objet de collaborations internationales sur cet enjeu largement partagé.

Mots-clés **Eau, écosystèmes aquatiques, micropolluants, contaminants émergents, recherche, innovation.**

Abstract **Micropollutants in aquatic environment: a challenge for research in France and Europe**
The presence of chemicals in aquatic environment is well documented. People feel concerned by these aquatic pollutants and a number of governmental plans have been launched to monitor and control these pollutions. A number of pollutants are “emerging” because of the knowledge gaps about their environmental behavior over the long term (in water, soil, air, biota) and their health or ecotoxicological risks. Although scientific studies have provided results that help to monitor some of these substances or to quantify the risks, the research challenges are numerous and are widely shared through international collaborations.
Keywords **Water, aquatic environment, micropollutants, emerging pollutants, research, innovation.**

Le baromètre IRSN 2012 sur la perception des risques et de la sécurité met en « bonne » place la pollution des eaux parmi les risques environnementaux [1] : « *La pollution de l'eau (37 %), la pollution de l'air (33 %) et l'effet de serre (25 %) restent le trio de tête des préoccupations environnementales des Français, comme elles le sont depuis plus de dix ans au-delà des variations annuelles. En 2011, c'est elle qui inquiète le plus les Français (+ 8 points), qui la placent au premier rang de leurs préoccupations environnementales. Depuis 2000, c'est la première fois que cette préoccupation se détache autant de celles concernant la pollution de l'air et l'effet de serre.* »

Parmi les pressions qui s'exercent sur l'état des eaux en Europe, celles liées à leur qualité chimique font partie des plus significatives. Les pollutions chimiques entraînent leur dégradation et sont donc susceptibles d'avoir un impact négatif sur la santé publique et les écosystèmes aquatiques.

Ainsi, par exemple, le bilan récent de la présence de micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux montre que 93 % des points suivis dans les cours d'eau sont contaminés par des pesticides [2], avec toutefois, pour près de 70 % d'entre eux en 2011, une concentration totale moyenne inférieure à 0,5 µg/L. Les points au-delà de ce seuil se situent dans les régions céréalières, de maïsiculture ou de viticulture, notamment dans le Bassin parisien, dans le Sud-Ouest et le long du Rhône, ou à tradition maraîchère, comme en Martinique et en Guadeloupe. Les trois pesticides, ou leurs résidus, les plus quantifiés en France métropolitaine sont les mêmes tous les ans depuis 2007 : l'AMPA (métabolite entre autres de l'herbicide glyphosate), suivi du glyphosate lui-même et de l'atrazine déséthyl.

S'agissant de la potabilité des eaux, l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) a publié en septembre dernier un rapport [3] qui conclut que pour les 106 substances étudiées, « *les variations régionales des concentrations de pesticides dans l'eau ne modifient pas les conclusions des évaluations de risque conduites à l'échelle nationale connues à ce jour, la contribution de l'eau à l'exposition alimentaire globale aux pesticides étant généralement faible (< 5 %).* » Cette étude recommande de maintenir, voire de renforcer, « *l'effort de surveillance de l'eau de distribution, dans les unités de distribution de petites tailles et pour les substances pour lesquelles il n'a pas été possible de conclure dans la présente étude* », mais aussi de conduire des travaux de recherche supplémentaires afin de « *mieux connaître les effets sur la santé de certains pesticides ainsi que d'estimer les effets cumulés et les effets aux faibles doses pour les pesticides de type perturbateurs endocriniens*. »

La chimie se doit naturellement d'être au cœur de la politique publique de préservation des ressources aquatiques, notamment de la directive européenne cadre sur l'eau (DCE), cadre des politiques européennes de l'eau depuis 2000. La DCE a ainsi fixé l'objectif du bon état chimique et écologique des eaux continentales et littorales. En cohérence avec les politiques européennes, la France a lancé des plans nationaux : renouvellement du plan national « Micropolluants » (arrivant à échéance en 2013) et mise en œuvre du plan « Résidus de médicaments dans l'eau » (échéance 2015) – voir l'article de F. Orias et Y. Perrodin à la fin de ce dossier.

De quelles substances chimiques parle-t-on ?

Dans les milieux aquatiques, les micropolluants recouvrent des familles chimiques très variées (métaux, solvants, pesticides…) (voir *tableau*). Parmi ces substances, une partie seulement fait l'objet d'un suivi pour le diagnostic de l'état chimique des masses d'eau. La DCE prévoit que cette liste des substances prioritaires soit revue régulièrement, car depuis cinquante ans, le nombre de substances chimiques trouvées dans l'eau est en augmentation régulière (*figure 1*).

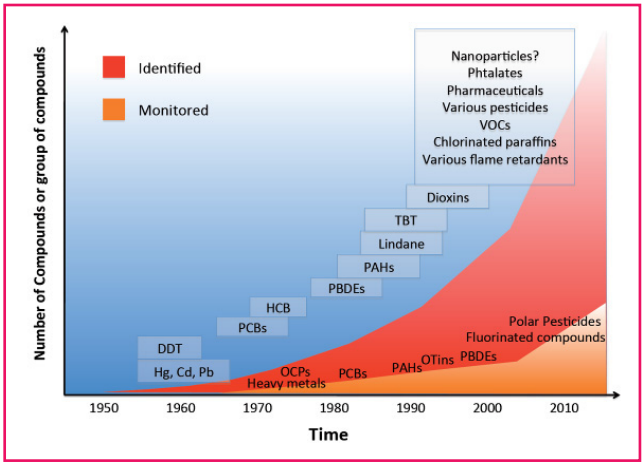

Figure 1 - Augmentation du nombre de substances chimiques, identifiées et suivies, dans les écosystèmes aquatiques (d'après [4]) (reproduit avec l'aimable autorisation d'Olivier Perceval, DR).

Suite à l'accord d'avril dernier entre le Parlement européen et les États membres, douze nouvelles substances prioritaires vont devoir être surveillées et respecter les seuils de présence dans les milieux aquatiques. Elles s'ajoutent aux 41 substances déjà répertoriées, l'objectif affiché étant de parvenir à un bon état chimique au plus tard le 22 décembre 2027.

En parallèle, trois substances pharmaceutiques rejoignent la liste des polluants qui doivent faire l'objet d'une surveillance particulière en vue, le cas échéant, de les inclure dans la liste des substances prioritaires. Il s'agit de deux hormones de synthèse (17 alphaéthinylestradiol, 17 bêta estradiol) et l'anti-inflammatoire diflofénac (acide 2-[2-(2,6-dichlorophényl)aminophényl]éthanoïque) (*figure 2*).

Origines, classes et exemples de micropolluants dans l'eau (reproduit avec l'aimable autorisation d'Olivier Perceval).

Origine/usage	Classe	Exemples de substances
Substances chimiques industrielles	Solvants Intermédiaires de synthèse Produits pétrochimiques	Tétrachlorométhane Méthyl-*t*-buthyléther BTEX (benzène, toluène, xylène)
Produits industriels	Additifs Lubrifiants Retardateurs de flamme	Phtalates PCB Polybromodiphényléther
Produits de consommation courante	Détergents Produits pharmaceutiques Hormones (*cf.* résidus pilules contraceptives) Produits d'hygiène corporelle	Nonylphénol-éthoxylates Antibiotiques Éthynil-estradiol Filtres UV
Biocides	Pesticides Biocides à usage non agricole	DDT Atrazine Tributhylétain Triclosan
Substances d'origines géogénique et naturelle	Métaux traces Substances inorganiques Goût et odeur Cyanotoxines Hormones d'origine humaine	Pb, Cd, Hg As, Se, U, fluorure Méthyl isobornéol, géosmine Microcystine Œstradiol
Désinfection/oxydation	Sous-produits de la désinfection	Trihalométhanes, acides haloacétiques, bromates
Produits de transformation	Métabolites	Métabolites des composés perfluorés Métabolites des herbicides chloroacétanilides

En effet, au cours des dernières années, des inquiétudes sont apparues concernant la présence de certains polluants dits émergents dans l'eau potable et les écosystèmes aquatiques. Ces substances sont soit de nouvelles substances (nouvellement synthétisées), soit des substances chimiques déjà présentes mais que l'on vient seulement d'être capable d'analyser.

De nombreuses lacunes subsistent dans la connaissance de leur comportement dans l'environnement sur le long terme (dans les eaux, les sols, l'air, les organismes vivants) et leur impact sur la santé et la vie des écosystèmes et des citoyens. Par ailleurs, les taux d'élimination avec les procédés de traitement des eaux usées conventionnels peuvent être faibles pour plusieurs contaminants émergents [5].

Pour répondre aux défis de la pollution chimique et mettre en œuvre les dispositifs réglementaires de la politique publique, l'appui de la recherche est essentiel pour apporter les connaissances et les outils nécessaires afin de surveiller les polluants dans les milieux aquatiques, évaluer les risques et gérer les pollutions. En effet, la gestion opérationnelle de ces risques pose des questions complexes qui ne trouveront des éléments de réponse que grâce à la recherche : des concentrations faibles, des expositions irrégulières, quels risques liés aux mélanges de toxiques, quelles cascades d'effets dans les systèmes écologiques (chaînes trophiques, effets intergénérationnels, etc.), quelles technologies innovantes (*cf.* biomarqueurs) pour la surveillance des milieux, quelles valeurs seuils plus pertinentes d'un point de vue écologique (effets à des niveaux pertinents d'organisation biologique)…

Les États européens partenaires de l'initiative de programmation conjointe de la recherche européenne sur l'eau (JPI Water) viennent d'ailleurs de décider de lancer en priorité un appel à propositions de recherche sur les polluants émergents dans l'eau. C'est à n'en point douter un signe fort sur le consensus actuel vis-à-vis de cette priorité tant sociétale que scientifique. En France, des programmes financés par l'ANR, l'ANSES, le MEDDE ou l'ONEMA ont également permis d'avancer sur la connaissance des expositions et des risques environnementaux liés à ces substances.

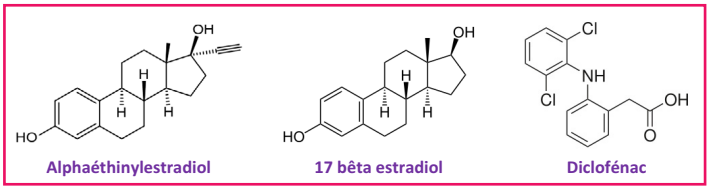

Figure 2 - Formules de trois polluants émergents pharmaceutiques (d'après Wikipédia).

On ne part pas de rien

En France, des méthodes de référence ont été mises à disposition par le consortium AQUAREF [6]. Il s'agit de techniques analytiques pour la surveillance des micropolluants dans l'eau, les sédiments et le biote* (dosage du mercure et du pentabromodiphényléther dans les sédiments et le biote, dosages multi-résidus de composés hydrophobes ciblés dans le biote, dosages d'organoétains dans les sédiments, etc.), des outils de prélèvement innovants tels que les échantillonneurs passifs.

Les connaissances sur la bioaccumulation et les transferts de contaminants dans les systèmes aquatiques et les réseaux trophiques ont permis de définir des seuils de gestion des eaux et des sédiments contaminés (PCB, retardateurs de flammes bromés : PBDE et HBCD, composés perfluorés, alkylphénols, etc.).

Des (bio)marqueurs ont été développés et validés sur le terrain pour détecter la présence et caractériser les effets variés de contaminants chimiques (immunotoxicité, mutagénicité, perturbation endocrine…), etc. Un séminaire national sur le sujet a permis de mettre en avant les acquis sur les

biomarqueurs et bioessais, et d'identifier les marges de progrès nécessaires pour une diffusion et une utilisation plus large de ces outils [7].

Les connaissances ont progressé sur les moyens de réduire les micropolluants lors du traitement des eaux usées et des boues [5]. Par exemple, il est acquis que les procédés tertiaires avancés (oxydation à l'ozone, filtration sur charbon actif, osmose inverse) permettent de compléter le rendement opéré par les étapes conventionnelles (traitement biologique, traitement azote) sur l'élimination d'une grande partie des micropolluants (mais certains restent relativement réfractaires comme l'AMPA ou l'acide nonylphénoxyacétique).

Pour autant, les questions adressées à la recherche restent nombreuses

Notre compréhension doit avancer sur les questions suivantes :

- Quels sont les contaminants émergents, tels que les composés polaires, les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels, les composés perfluorés, les perturbateurs endocriniens ?
- Comment pouvons-nous prédire leur comportement environnemental dans les eaux de surface, les sédiments, les sols et les eaux souterraines ? Comment progresser en termes de connaissances des voies d'apport et de transport (rejets aqueux, apports atmosphériques, épandages (amendements ou pesticides), dynamique sédimentaire…) ?
- Quels systèmes innovants de détection pourraient être développés ? Nous avons notamment besoin de développer des techniques analytiques pour des groupes de substances, pour le suivi des métabolites et produits de dégradation dans les différents compartiments de l'environnement.
- Quel est l'impact des polluants émergents sur la santé humaine (toxicologie) et sur les écosystèmes (écotoxicologie) ? Sur le long terme, en transgénérationnel, et suite à l'exposition à des mélanges de centaines de substances ? Il est par exemple important de développer de nouvelles approches pour analyser les effets combinés des substances chimiques, des outils de bio-évaluation intégrée et de nouveaux biomarqueurs.
- Comment pouvons-nous nous prémunir de l'apparition de ces polluants et de leurs risques ? Comment mieux conceptualiser la « chaîne pression-impacts » pour développer des outils d'évaluation des risques et évaluer les effets des mesures d'atténuation de la pollution ou de réduction à la source ?
- Dans quelle mesure ces contaminants sont-ils supprimés, ou modifiés par des processus naturels dans l'eau et le sol, ou par les techniques utilisées dans le traitement de l'eau ou la réutilisation ?
- Quels types de technologies devraient-ils être appliqués pour une élimination plus efficace de ces substances ?
- Comment pouvons-nous identifier et gérer la « prochaine génération » de polluants émergents ? Comment mieux coupler la recherche de nouvelles substances et y intégrer dès le « design » chimique des critères de risques environnementaux et sanitaires ?

Ces questions s'appuient sur les réflexions initiées dans le cadre du JPI Water [8], mais l'Europe n'est pas isolée dans ces préoccupations : les États-Unis, le Canada, le Japon et l'OCDE travaillent largement sur ces questions.

Conclusion

Cet article rappelle un certain nombre de défis scientifiques et techniques liés à la présence de substances chimiques dans les écosystèmes aquatiques. Le citoyen pressent, à ce stade, des risques pour la santé humaine et celle des écosystèmes, mais assez rapidement, compte tenu des travaux en cours, il aura à sa disposition une information de plus en plus détaillée et précise sur la présence, voire les risques de dizaines (voire de milliers) de substances. Comment pourra-t-il gérer cette énorme quantité d'informations ? Les pouvoirs publics nationaux et européens arriveront-ils à assortir de niveaux de risques écotoxicologiques et sanitaires cette quantité d'informations chimiques transparente pour le citoyen ? N'y a-t-il pas là urgence aussi pour « convoquer » d'autres sciences, sociales et politiques, pour nous aider collectivement à nous saisir de cet enjeu colossal, en permettant des décisions éclairées et en évitant toute dramatisation excessive ?

Note et références

* *Biote* : ensemble des organismes vivants (faune, flore, champignons et micro-organismes) présents dans un lieu précis.

[1] www.irsn.fr/FR/IRSN/Publications/barometre/Documents/IRSN_barometre_2012.pdf

[2] MEDDE, CGDD, *Contamination des cours d'eau par les pesticides en 2011, Chiffres et Statistiques n° 436*, juillet **2013**.

[3] ANSES, Évaluation des risques liés aux résidus de pesticides dans l'eau de distribution. Contribution à l'exposition alimentaire totale, *Rapport d'étude scientifique*, sept. **2013**.

[4] Roose P. *et al.*, Chemical pollution in Europe's seas: Programmes, practices and priorities for research, *Marine Board Position Paper 16*, **2011**, J.B. Calewaert, N. McDonough (eds), Marine Board-ESF, Ostend, Belgique.

[5] Choubert J.M. *et al.*, Élimination des micropolluants par les stations d'épuration domestiques, *Sciences Eaux & Territoires*, **2012**, *4*, p. 6.

[6] www.aquaref.fr

[7] www.ineris.fr/dossiers-thematiques-ineris/756

[8] Water JPI, Strategic Research and Innovation Agenda, adopté le 30 mai **2013** (www.waterjpi.eu).

Patrick Flammarion, ingénieur en chef des ponts, des eaux et des forêts, HDR en écotoxicologie, est directeur du département scientifique « Eaux » d'Irstea* depuis janvier 2013.

* Courriel : patrick.flammarion@irstea.fr

Les membranes fibres creuses dans le cycle urbain de l'eau

Claire Albasi

Résumé Les technologies membranaires sont de bons candidats pour répondre à des exigences de qualité et de fiabilité en matière de traitement de l'eau. Cet article décrit la place de ces technologies dans le cycle urbain de l'eau, pour la potabilisation des eaux saumâtres et de l'eau douce, puis pour leur réutilisation, ainsi que l'assainissement et les problématiques émergentes, avec un contexte historique en préambule.

Mots-clés **Membrane, traitement de l'eau, assainissement.**

Abstract **Membranes technologies in the urban water cycle**
Membranes technologies take a good place to answer for quality and reliability requirements for water treatment. This article describes the place of these technologies in the urban water cycle, for the potabilisation of brackish and fresh waters, then for their re-use as well as the purification and the emergent contaminants, with a historic context as an introduction.

Keywords **Membrane, water treatment, purification.**

La démographie croissante s'accompagne de besoins en eau démultipliés : la population mondiale a triplé au cours du XXe siècle et la consommation d'eau a été multipliée par six. Bien que notre planète soit recouverte à 97 % d'eau, celle-ci est salée, et 800 millions de personnes n'ont pas encore accès à l'eau potable. Pour les pays industrialisés, on distinguera les eaux domestiques et industrielles (30 % de la consommation) et les eaux pour l'agriculture (70 % de la consommation). Un épuisement de la ressource est à craindre dans ces pays du fait de l'augmentation de la consommation qui suit celle de la population et de l'activité industrielle qui l'accompagne. Dans ce contexte, il est important que ces secteurs s'attachent autant à la quantité de l'eau distribuée qu'à sa qualité selon les usages.

Les technologies membranaires sont de bons candidats pour répondre à des exigences de qualité et de fiabilité de traitement. Cet article montre leur place dans le cycle urbain de l'eau, pour la potabilisation des eaux saumâtres et de l'eau douce, puis pour la réutilisation ainsi que l'assainissement et les problématiques émergentes. Les principes de séparation/filtration mis en œuvre ne seront pas décrits puisque facilement accessibles dans la littérature [1].

Les membranes : un peu d'histoire

Tout aurait commencé en 1450 av. J.-C. : on retrouve des dessins d'appareil de clarification des eaux sur les murs de la tombe d'Aménophis II à Thèbes, mettant en œuvre de la coagulation aux sels d'aluminium, doublée de filtration [2], qui ne sont pas sans similitude d'architecture avec les modules de fibres creuses installés dans les dix dernières années (*figure 1*). Avant le XXe siècle, ce sont des membranes « naturelles » qui étaient utilisées à des fins de filtration : boyaux et vessies de porc par l'abbé Nollet, qui met en évidence la notion de pression osmotique, ou parchemin par Graham (1861), comme filtre de dialyse pour séparer sels et colloïdes.

C'est au début du XXe siècle et avec l'avènement de la chimie de la cellulose que la fabrication de membranes organiques va prendre son essor. Après les premières membranes artificielles de microfiltration en nitrocellulose par Zsigmondy et Bachmann à l'Université de Göttingen en 1918, Alma Dobry, « la mère des membranes », fabrique en 1934 les premiers ultrafiltres en acétate de cellulose à l'Université de Paris [3] (plusieurs autres brevets sont à son nom). Puis Sydney Loeb, « le père des membranes », et son jeune collègue Sourirajan à l'Université de Californie s'inspirent des travaux d'Alma Dobry pour mettre au point, en 1960, les premières membranes asymétriques d'osmose inverse en acétate de cellulose. Les membranes auront ainsi un « père » et une « mère » ! L'osmose inverse va connaître le succès que l'on connaît pour le dessalement des eaux saumâtres, puis des eaux de mer.

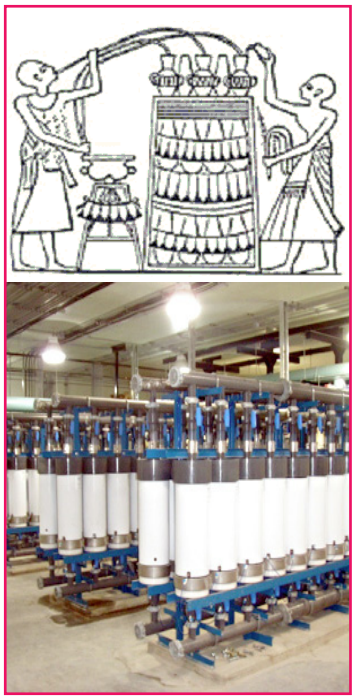

Figure 1 - En haut : Appareil de clarification des eaux sur les murs de la tombe d'Aménophis II [2]. En bas : installation membranaire de potabilisation ; application à partir d'eau de lac (Lac la Ronge, Saskatchevan, Canada : 8 100 m³/jour, www.polymem.fr).

Dans la période 1960-1980, on assiste aussi à la formidable percée de l'hémodialyse grâce à l'utilisation de fibres creuses dès 1964 par Dow Chemical et ENKA (maintenant Membrana), puis par Amicon et Fresénius. Dans l'industrie, le véritable essor des membranes va se situer aussi dans la seconde moitié du XXe siècle, avec le développement des membranes pour les applications de l'ultrafiltration en agroalimentaire pour la récupération des protéines du lactosérum et la standardisation du lait (Maubois, INRA de Rennes), mais également dans l'industrie automobile pour le recyclage des pigments des bains de peinture par électrodéposition (Rhône Poulenc). Puis dès le début des années 1980, apparaissent

les applications des premiers bioréacteurs à membranes dans les immeubles de Tokyo pour traiter les eaux grises[1] et les recycler dans les toilettes (Dorr-Oliver et Rhône Poulenc se partagent ce marché de niche). Les membranes minérales développées au CEA pour la filière électronucléaire française commencent aussi à être utilisées dans l'industrie et en potabilisation d'eau municipale. Dans le milieu des années 1980, les fibres creuses pour l'ultrafiltration des eaux en vue de leur potabilisation sont développées par des chercheurs du Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse. Et il y a vingt cinq ans, en novembre 1988, la première usine de potabilisation par ultrafiltration sur membranes fibres creuses est mise en route par Degrémont à Amoncourt (Haute-Saône).

Aujourd'hui, ce sont des milliers d'usines de potabilisation qui fonctionnent dans le monde avec des fibres creuses de différentes natures chimiques, mais toutes selon le procédé mis au point à Toulouse : filtration frontale en continu avec séquences de rétrolavages hydrauliques.

L'ensemble de ces découvertes doublées d'efforts technologiques de mise en forme et de mise en œuvre des membranes conduit aujourd'hui à un panel de produits commercialisés, avec des agréments de consommation, présentant une large gamme de seuils de séparation. La *figure 2* permet de positionner les diverses technologies membranaires en regard des éléments de référence concernés par la séparation.

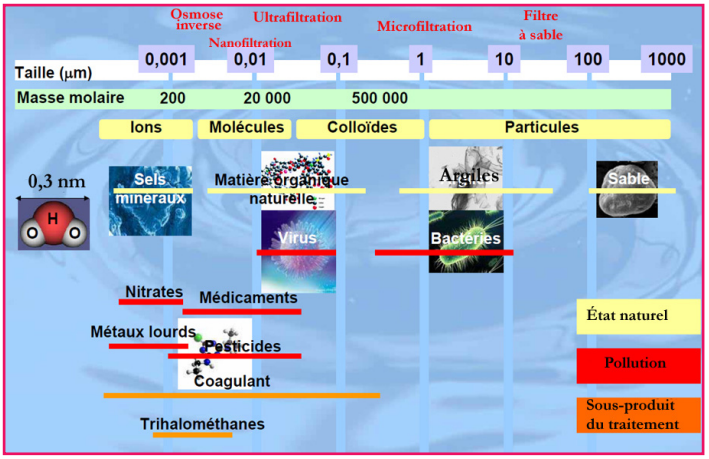

Figure 2 - Classification des procédés membranaires et des éléments présents dans l'eau.

L'eau potable

Potabilisation par dessalement

L'eau de mer (salinité de 13 g/L en mer Caspienne à 40 g/L en mer Rouge) – étant donnée sa grande quantité sur la surface terrestre – et les eaux saumâtres (souvent souterraines, 1 à 10 g/L) semblent une ressource inépuisable. Cependant, le dessalement de l'eau, en fonction de sa salinité et quel que soit le procédé adopté (évaporation ou procédé membranaire), reste consommateur d'énergie, et c'est le plus souvent la nature de l'énergie disponible (thermique ou électrique) qui va orienter le choix d'un procédé ou d'un autre. Dans tous les cas, hormis la séparation sels/eau, quatre étapes seront nécessaires : une prise d'eau avec une pompe et une filtration grossière, un prétraitement avec une filtration plus fine, l'addition de composés biocides et de produits antitartre, enfin le post-traitement avec une éventuelle reminéralisation de l'eau produite. Les prétraitements sont nécessaires pour éviter des encrassements rédhibitoires en particulier des développements de biofilms bactériens.

C'est donc souvent plusieurs types de membranes que l'on va retrouver dans une installation de dessalement par membranes, micro- et/ou ultrafiltration en prétraitement, osmose inverse pour le dessalement. Il existe aussi d'autres procédés dits hybrides qui associent le changement de phase de l'évaporation à une séparation membranaire, tout en réutilisant les énergies de compression et la chaleur, et qui conduisent à des résultats énergétiquement intéressants. Une publication récente permet d'avoir un aperçu de ces dispositifs, leurs positionnements relatifs, et conclut à un avenir prometteur de ces technologies couplées à des énergies renouvelables telles que la distillation membranaire couplée à l'énergie solaire [4] (voir *tableau* ci-dessous). Notons aussi que les coûts des membranes d'osmose inverse ont significativement diminué ces dernières années.

Potabilisation de l'eau douce

Selon la provenance des eaux, la potabilisation d'eau douce implique une succession d'étapes unitaires. Les étapes conventionnelles de filtration s'opèrent sur des lits granulaires (charbon actif, filtre à sable), associés à des étapes de coagulation/décantation pour la clarification. L'étape d'affinage nécessaire de désinfection est quant à elle assurée par l'ajout de différentes formes de chlore (Cl_2, NaClO, $Ca(ClO)_2$) ou des traitements oxydatifs de diverses puissances (UV ou ozone). Ces procédés présentent des limitations, telles qu'une qualité d'eau traitée dépendant de la qualité de l'eau d'entrée, la modification de la qualité de l'eau produite lors des étapes de nettoyage des filtres, ou encore la production de sous-produits éventuellement toxiques (THM[2]). Bien que ces écueils soient aujourd'hui largement maîtrisés par le traiteur d'eau, les potentialités des membranes, et en particulier des fibres creuses, ont permis des avancées considérables dans la fiabilité et la qualité du traitement.

Ainsi, selon leurs seuils de coupure[3], les membranes seront retrouvées à différentes places de la chaîne des opérations de clarification/désinfection. Les membranes vont en particulier limiter considérablement, voire éliminer totalement l'ajout de produits chimiques pour le traitement, hormis le chlore pour son pouvoir désinfectant rémanent entre la sortie de traitement et le réseau de distribution.

Consommation énergétique et coût de l'eau (valeurs moyennes) des procédés de dessalement commerciaux (d'après [4]).

[a]prix du fuel compris ; [b]y compris récupération d'énergie. MSF : « multistage flash distillation » (distillation multiflash) ; MED : « multi-effect distillation » (distillation multi-effet) ; SWRO : « seawater reverse osmosis » (osmose inverse d'eau de mer) ; BWRO : « brackish water reverse osmosis » (osmose inverse d'eau saumâtre).

Procédé thermique	Énergie thermique (kWh/m³)	Énergie électrique (kWh/m³)	Énergie totale (kWh/m³)	Coût d'investissement ($/m³/d)	Coût total de l'eau (US$/m³)
MSF	7,5-12	2,5-4	10-16	1 200-2 500	(0,8-1,5)[a]
MED	4-7	1,5-2	5,5-9	900-2 000	0,7-1,2
SWRO		(3-4)[b]	3-4	900-2 500	0,5-1,2
BWRO		0,5-2,5	0,5-2,5	300-1 200	0,2-0,4

Basée sur une rétention sélective par effet stérique majoritaire, l'utilisation de membranes de filtration s'accompagne d'un phénomène limitant inhérent appelé colmatage. Tout l'enjeu de la mise en œuvre des membranes va résider dans la gestion de ce colmatage. Lors de la filtration, la matière retenue s'accumule à la membrane et vient en limiter les capacités de transfert. Au voisinage de la surface membranaire, de nombreux phénomènes physico-chimiques régissent des équilibres et des transferts conduisant aux performances opératoires globales de production d'eau (transfert) et de sa qualité (rétention) (*figure 3*).

En traitement de l'eau, les membranes fibres creuses vont être privilégiées pour l'encombrement réduit que leur agencement modulaire autorise, et surtout pour leur propriété d'être « auto-supportée » et donc de bien résister à des lavages hydrauliques par inversion de pression (rétrolavage). La surface filtrante exploitée sera la surface interne ou externe des fibres selon la place de la peau filtrante créée lors du filage de la fibre (*figure 4*).

La filtration est généralement opérée par séquences. Entre chacune, plusieurs interventions viennent limiter ou éliminer le colmatage : la circulation d'eau et/ou le bullage (amenée d'air en grosses bulles) crée du cisaillement et détache la matière accumulée ; le rétrolavage (injection d'eau traitée à contre-courant) détache et évacue le dépôt formé, une utilisation prolongée est ainsi assurée. Les membranes montées étaient prévues pour une durée de vie de quelques années en fonctionnement continu mais n'ont été renouvelées qu'après plus de dix ans d'utilisation.

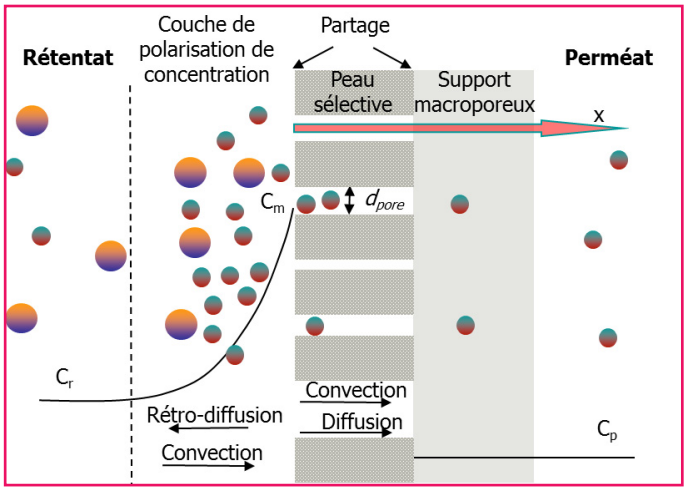

Figure 3 - Schéma de principe du colmatage : phénomènes de transfert et d'équilibre.

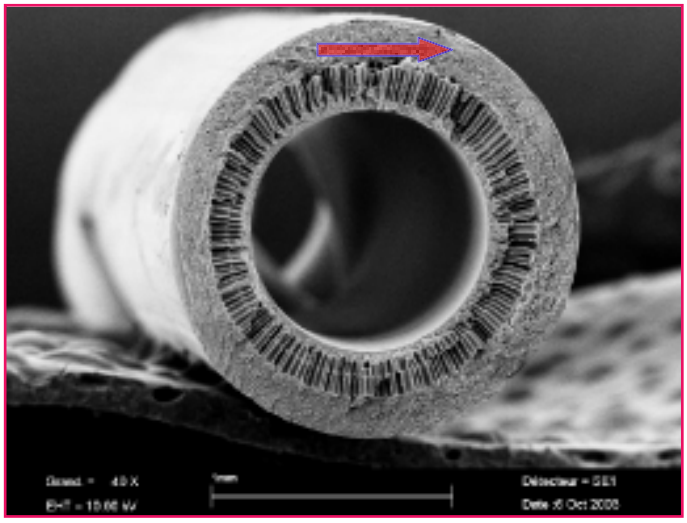

Figure 4 - Coupe d'une fibre creuse : peau interne (thèse Sandrine Rouaix, 2006).

Les membranes d'ultrafiltration (*figure 2*) permettent en une seule opération d'abattre la turbidité dans le cas des eaux de type karstique. Couplées à du charbon actif, les mêmes membranes permettent à partir d'une eau chargée en matières organiques de produire une eau exempte de germe pathogène. Ce type d'utilisation couplée de la membrane avec un charbon (poudre) commence à être d'autant plus apprécié que se dessinent des problématiques de polluants organiques émergents, en général de petites tailles (pesticides, molécules pharmaceutiques, etc.).

Dans ce contexte, on a vu se développer plus récemment les membranes de nanofiltration (*figure 2*) : l'étude de Snyder sur vingt stations de potabilisation aux États-Unis révèle que les produits pharmaceutiques tels que carbamazépine, aténolol, gemfibrozil, sulfaméthoxazole, triclosan sont détectés dans 10 à 60 % des cas à des concentrations moyennes inférieures à la dizaine de ng/L (max. 30 ng/L) [5]. Les procédés de filtration employant des membranes denses (osmose inverse) ou de très faible porosité (nanofiltration) sont capables d'éliminer les composés pharmaceutiques avec des taux de recouvrement supérieurs à 98 %, et ceci que les essais soient menés sur des pilotes de laboratoire ou sur des installations de potabilisation et quelles que soient les eaux à traiter [6]. Dans tous les cas, l'interaction avec la matière organique et colloïdale est capitale.

Depuis une dizaine d'années, le développement de ces filières est très rapide et cela peut être attribué à l'évolution réglementaire pour les eaux potables, à la fois contrainte et levier. On citera parmi les « drivers réglementaires » pour l'ultrafiltration la réglementation sur la turbidité, les micro-organismes (*Cryptosporidium* (R.-U.)), les sous-produits de désinfection (THM, bromate), la gestion des risques biologiques (où l'efficacité des filières d'ultrafiltration prend toute sa place). Les limites de l'ultrafiltration seule ont fait émerger la nanofiltration, son aptitude à la réduction de matière organique naturelle, la rétention des ions, des micropolluants, plus globalement la gestion des risques chimiques, ainsi que la combinaison avec d'autres opérations telles que l'adsorption en particulier ou des oxydations sur flux concentrés. Les contraintes réglementaires pour leur part vont se situer au niveau de l'agrément des membranes pour la filière eau potable, qui est resté longtemps plus facilement accessible aux États-Unis qu'en France pour les membranes de fabrication française ! Une action énergique du Club Français des Membranes [7] (lettre envoyée au Ministère chargé du Développement durable) en 2007 a permis une prise de position favorable du gouvernement concernant les nouvelles membranes et les nouveaux modules membranaires.

Les eaux usées

Une fois rendues aptes à la consommation, avec un respect des équilibres ioniques et des compositions salines selon les utilisations visées, ces eaux sont à nouveaux souillées ou tout au moins chargées en matières et éléments divers qui les rendent impropres à une autre consommation ou à un retour en l'état dans le milieu naturel. Tel l'acte sans fin du tonneau des Danaïdes, cette eau « usée » par une activité domestique ou industrielle va devoir être « nettoyée » : on parlera d'assainissement.

Assainissement et polluants émergents

En matière d'assainissement des eaux usées, les membranes trouvent encore une fois une belle place. Leur apparition remonte aux années 1960 et leur commercialisation aux années 1970. On retrouve des membranes couplées à une dégradation biologique de la pollution dans un dispositif appelé bioréacteur à membrane, qui consiste à intensifier la dégradation biologique par le confinement de biomasse en amont de la membrane (*figure 5*), avec entre autres pour conséquence un encombrement au sol diminué par 4.

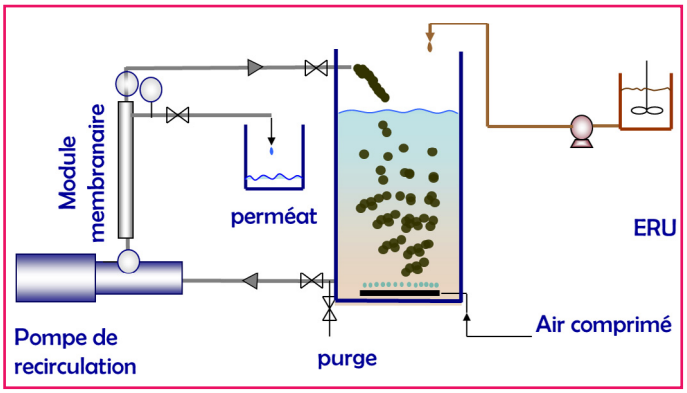

Figure 5 - Schéma conceptuel d'un bioréacteur à membrane (ERU : eau résiduaire urbaine).

Comme mentionné précédemment, la première utilisation a été impulsée au Japon où les pénuries conjointes de place et d'eau avec une démographie grandissante ont conduit à la réutilisation des eaux grises et noires[1] en circuit séparatif sur un immeuble. Puis cette technologie s'est développée dans l'industrie, là où une élimination par biodégradation permettait de récupérer une eau réutilisable ; c'est le cas dans l'industrie agroalimentaire, l'industrie textile, celle des cosmétiques ou encore le traitement des lixiviats. Aujourd'hui, les bioréacteurs à membranes trouvent aussi de plus en plus leur place pour le traitement des eaux municipales, soit dans des zones à rejets sensibles (côte maritime, par ex. Guéthary), soit pour la réinjection de l'eau dans des nappes phréatiques (secteur méditerranéen, après affinage par nanofiltration). La législation très récente (2012) autorisant certains arrosages par de l'eau usée traitée devrait induire une augmentation de l'utilisation de bioréacteurs à membranes et des membranes en général pour une orientation « réutilisation » de l'eau ainsi traitée.

Ce type de réacteur permet de travailler habituellement à une concentration en biomasse de l'ordre de 5 à 12 g/L, avec des conditions d'élevage de la biomasse (temps de séjour des boues dans le réacteur, encore appelé âge de boues) plus élevées que dans une station conventionnelle. Cette condition permet de faire l'hypothèse que la biomasse va pouvoir s'acclimater à, et effectivement dégrader, des pollutions dites émergentes ayant pour origine diverses pollutions organiques telles que les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les molécules pharmaceutiques, alors que de récentes études démontrent que ces molécules « traversent » les stations d'épuration. Des études sont en cours en France (projet SIPIBEL, ANR PANACEE), tandis que d'autres pays ont aussi démontré les potentialités des bioréacteurs à membranes, en particulier pour les molécules pharmaceutiques (projet EAWAG [8]). Le traitement n'étant là encore pas complètement satisfaisant, on va retrouver au niveau de ces études un couplage avec une membrane de nanofiltration sur le perméat du bioréacteur à membrane, et un recyclage du concentrat vers la cuve bio du réacteur pour rallonger encore le temps de contact des polluants avec la biomasse et ainsi augmenter les potentialités de biodégradation. Dans tous les cas, et sous réserve d'un choix adapté de seuil de coupure de membranes, il est possible de produire une eau exempte de micro-organismes.

Réutilisation

En dehors des bioréacteurs à membranes qui participent à une dégradation de la pollution, on peut aussi retrouver des filtrations sur membranes dans l'industrie, parfois couplées à des champs électriques pour traiter directement des effluents dont le contenu non aqueux serait valorisable. C'est le cas de l'industrie mécanique (fluides d'usinage) ou de l'industrie automobile (bains de peinture par l'électrophorèse), ou encore la récupération (ou l'élimination si inhibiteurs) de sels ou de sucres dans des effluents salins. Ce sont tous les types de membranes qui sont concernés (micro-, ultra-, nanofiltration ou osmose inverse), mais aussi les membranes échangeuses d'ions.

Conclusion

À la vue de ce tableau rapidement brossé sur la place des membranes dans le cycle de l'eau urbaine, la maturité de la technologie est indéniable. La large gamme de seuils de séparation que les membranes possèdent répond aux besoins de traitement rencontrés tout au long des filières. La fiabilité du traitement est aujourd'hui bien maîtrisée, et les prix des membranes, qui baissent d'année en année, permettent d'atteindre des prix concurrentiels à ceux des installations plus conventionnelles en regard de la qualité de l'eau produite.

Si on peut considérer la mise en œuvre et le procédé comme « éprouvés », des progrès sont attendus pour les prochaines années du côté du matériau membranaire[4] pour l'amélioration des résistances chimique et mécanique, mais aussi en ce qui concerne la fonctionnalisation et les propriétés de surface des membranes. De récentes avancées ont conduit à la production de fibres creuses par inversion de phases, ou encore à l'élaboration de nouveaux matériaux composites, ou de greffages conférant aux membranes des propriétés catalytiques, ouvrant de belles perspectives d'application pour un traitement de l'eau « avancé », et au-delà même du seul traitement de l'eau. Ces développements technologiques devraient pouvoir contribuer à répondre à l'un des 34 plans industriels élaborés par Arnaud Montebourg (septembre 2013), qui met l'accent sur un développement du futur en matière d'environnement, et qui concerne la valorisation des eaux usées et le recyclage en général, dans l'industrie aussi bien que dans les villes et les campagnes.

L'auteur remercie Philippe Aptel, directeur de recherche CNRS retraité, pour la partie « histoire », Clémence Coetsier, maître de conférences à l'Université Paul Sabatier, pour l'éclairage « micropolluants et nanofiltration », et Jean Christophe Remigy, maître de conférences HDR à l'Université Paul Sabatier, pour les « nouvelles membranes ».

Notes et références

(1) Les eaux usées peuvent être qualifiées d'*eaux grises* lorsqu'il s'agit d'eaux peu chargées en matières polluantes (par ex. des eaux résultant du lavage de la vaisselle, des mains…). On parle d'*eaux noires*

lorsqu'elles contiennent des substances plus polluantes ou plus difficiles (par ex. matières fécales, produits cosmétiques, sous-produit industriel…).

(2) Les *THM*, trihalométhanes, peuvent être retrouvés en traitement de l'eau comme sous-produits de traitements chlorés en réaction avec la matière organique naturelle de l'eau.

(3) Le *seuil de coupure* indique la taille de la molécule ou de la particule qui sera retenue à 95 % ; il est exprimé en masse molaire (généralement Dalton) ou en taille (généralement micron ou nanomètre).

(4) *Matériaux membranaires* : les polymères organiques utilisés sont des matériaux à base d'acétate de cellulose, de polyéthersulfone, de matériaux polyamides et polyimides. Pour de plus hautes résistances chimiques, les matériaux fluorés – PVDF (polyfluorure de vinylidène, Teflon®) seront privilégiés.

[1] Aptel P., *Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Applications en traitement des eaux*, Techniques de l'Ingénieur, **2006**, W4120.
[2] www.buffalowaterauthority.com/Treatment/WaterTreatmentHistory
[3] Dobry A., Process of treating organic esters of cellulose, US Patent 2,059,934, **1936**.
[4] Ghaffour N., Missimer T.M., Amy G.L., Technical review and evaluation of the economics of water: Current and future challenges for better water supply sustainability, *Desalination*, **2013**, *309*, p. 197.
[5] Snyder S.A., Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water, *Ozone Sci. Eng.*, **2008**, *30*, p. 65.
[6] Wang L., Albasi C., Faucet-Marquis V., Pfohl-Leszkowicz A., Dorandeu C., Marion B., Causserand C., Cyclophosphamide removal from water by nanofiltration and reverse osmosis membrane, *Water Res.*, **2009**, *43*, p. 4115.
[7] www.cfm-membranes.fr
[8] Kovalova L., Siegrist H., Singer H., Wittmer A., McArdell C.S., Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: Performance and efficiency for organic micropollutant elimination, *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, *46*, p. 1536.

Claire Albasi
est directrice de recherche CNRS au Laboratoire de Génie Chimique (UMR CNRS 5503) à Toulouse*, où elle est responsable scientifique du département « Bioprocédés et Systèmes microbiens » et animatrice de l'axe transversal « Eaux et Effluents ». Elle coordonne le groupe de travail « Eaux, effluents et fluides alimentaires » au Club Français des Membranes.

* Laboratoire de Génie Chimique (UMR CNRS 5503), 4 allée Émile Monso, BP 84234, F-31030 Toulouse Cedex 4.
Courriel : claire.albasi@ensiacet.fr

Contaminants organiques et systèmes aquatiques

Nouveaux outils et approches intégrés

Hélène Budzinski et Marie-Hélène Dévier

Résumé Dans le domaine de l'eau, le nombre de composés à analyser, d'écosystèmes et de sources à contrôler étant très conséquent, un enjeu consiste à développer de nouvelles méthodologies adaptées aux spécificités des milieux aquatiques, répondant à une logique d'intégration, d'augmentation de fréquence et de diminution de coût. Grâce aux avancées considérables des techniques d'analyse chimique basées sur la spectrométrie de masse, de plus en plus de composés peuvent être détectés, y compris des composés inconnus, avec une sensibilité toujours accrue. Malgré tout, le niveau de confiance dans les résultats obtenus dépend fortement des précautions prises et des contrôles qualité mis en œuvre lors de l'analyse. Pour relever ces défis, l'essor de méthodologies alternatives et intégrées permet de progresser dans la caractérisation de la contamination chimique organique de l'eau, tant en termes de fiabilité que de représentativité, notamment grâce au développement d'échantillonneurs passifs et d'approches bioanalytiques.

Mots-clés **Eau, contaminants organiques, ultra-traces, spectrométrie de masse, échantillonneurs passifs, approches bioanalytiques.**

Abstract **Organic contaminants and aquatic systems: new tools and integrated methodologies**
In the field of water, the great number of organic compounds, ecosystems and sources to monitor being considerable, a challenge is clearly to develop new analytical methodologies adapted to the specificities of aquatic systems (diluted and variable), responding to a logic of integration, increased frequency, and lower cost. With significant advances in chemical analysis techniques based on mass spectrometry, more and more compounds can be detected, including unknown or non-target ones, with ever-increasing sensitivity (ng/L). Nevertheless, the level of confidence in the obtained results strongly depends on the precautions and quality control implemented during the analysis. To meet these challenges, the development of alternative and integrated methodologies enables us to progress in the characterization of organic chemical contamination of water, both in terms of reliability and of representativeness, particularly through the development of passive samplers and bioanalytical approaches.

Keywords **Water, organic contaminants; ultra-trace level, mass spectrometry, passive samplers, bioanalytical approaches.**

Quels défis pour l'évaluation précise de la contamination chimique organique de l'eau ?

La quantité d'eau douce renouvelable et disponible par habitant, qui était de 17 000 m³ en 1950, ne sera plus que de 5 100 m³ en 2025 [1] (*figure 1*), sans compter d'autres facteurs concomitants dont le changement climatique et global (diminution potentielle de cette ressource). La préservation de la qualité de l'eau est donc un enjeu majeur, tant pour l'environnement que pour l'Homme. La qualité de l'eau et la gestion de sa rareté est l'un des 34 thèmes retenus par le gouvernement pour la « nouvelle France industrielle » [2].

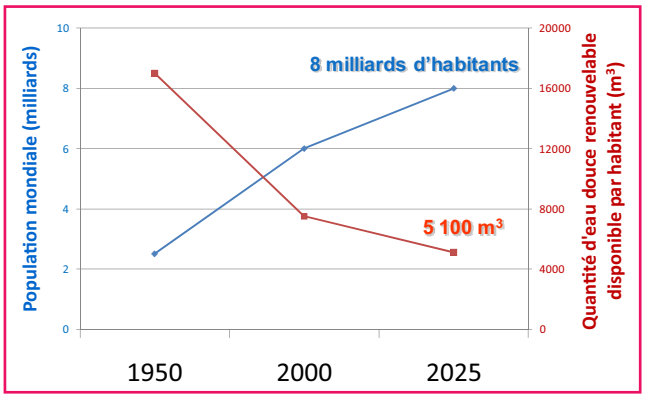

Figure 1 - Évolution de la quantité d'eau douce en fonction du nombre d'habitants à l'échelle de 2025 [1].

Les contaminants organiques, qui rejoignent en continu le compartiment eau de notre environnement, sont en nombre quasi illimité et comprennent une multitude de familles chimiques. Le milieu aquatique est particulièrement exposé, comme les espèces vivantes qu'il héberge.

La présence de contaminants organiques à l'état de traces et d'ultra-traces est l'un des premiers défis rencontrés. Dans de nombreux cas, les effets toxiques apparaissent en effet à des niveaux inférieurs au ng/L. C'est ainsi que l'on a une norme de qualité environnementale (NQE) par exemple pour l'endosulfan (un insecticide) à 0,5 ng/L. Les méthodes d'analyse actuelles ne permettent pas encore de satisfaire à toutes les exigences imposées par la directive cadre sur l'eau (DCE), tant en termes de composés à suivre (ex. chloroalcanes à chaîne courte) qu'en termes de performances requises associées aux NQE pour de nombreux polluants prioritaires (limites de quantification des méthodes supérieures aux NQE pour l'endosulfan, le tributylétain, les hormones, certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)…).

Un autre verrou dans le domaine de la surveillance de la qualité de l'eau est lié au fait que les analyses chimiques nécessitent des choix faits *a priori* des molécules à doser, et que confronté au nombre important de contaminants chimiques potentiels (plusieurs milliers, le plus souvent présents à l'état de traces) ainsi qu'à la présence de composés émergents (les substances pharmaceutiques et les produits de soins corporels par exemple) ou inconnus (les produits de transformation en particulier), il est impossible d'être exhaustif, et il est donc possible d'ignorer un danger.

La variété moléculaire des contaminants rencontrés dans l'eau est amplifiée par le fait que les composés peuvent être dégradés par différents processus d'origine naturelle (photodégradation, hydrolyse, biodégradation, métabolisation…) ou utilisés dans le traitement de l'eau (biodégradation dans les biofilms, action du chlore, de l'ozone ou d'autres oxydants…). Bien que dans la plupart des cas, nous ne connaissons rien de ces produits de transformation, des travaux de recherche ont montré que certains d'entre eux peuvent être plus persistants et/ou plus toxiques que leurs composés parents (ex. diclofénac [3]).

Le nombre de composés à analyser, d'écosystèmes et de sources d'émission ou d'introduction à contrôler étant très important (voire dépassant les capacités actuelles de surveillance), le développement de nouvelles méthodologies d'échantillonnage et d'analyse est majeur : elles doivent être adaptées aux spécificités des milieux aquatiques (milieu dilué, variabilité spatiale, variabilité temporelle, difficulté d'accès, mélange complexe…) et répondre à une logique d'intégration, d'augmentation de fréquence et de diminution de coût.

L'application de la DCE nécessite de coupler la surveillance de l'état chimique et celle de l'état écologique dans les milieux aquatiques. Une question se pose alors : comment, dans un tel contexte, cibler le stress chimique qui touche les organismes, si ce n'est en progressant également dans la compréhension des phénomènes de toxicité et dans l'identification précise et réelle des composés responsables de celle-ci ?

Les avancées technologiques dans l'analyse des contaminants organiques

Un des défis actuels dans le domaine de l'analyse des contaminants organiques est la nécessité non seulement d'abaisser les limites de détection (en raison de leur présence en faible concentration, mais néanmoins potentiellement toxique), mais aussi d'être capable d'identifier sans équivoque des composés, en l'absence fréquente de composés de référence.

La spectrométrie de masse a révolutionné la chimie analytique environnementale en permettant l'analyse de mélanges complexes de composés à l'état de traces, y compris leur identification, même dans des matrices complexes [4].

Actuellement, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse simple ou en tandem (GC-MS ou GC-MS/MS) est la technique privilégiée pour l'analyse de nombreux composés volatils non polaires (HAP, phtalates…). La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) est, quant à elle, la méthode analytique d'excellence pour les molécules plus polaires (composés pharmaceutiques, pesticides, perturbateurs endocriniens…) [5]. Ces techniques (voir *encadré*) ont évolué très rapidement ces dix dernières années, permettant d'atteindre des limites de détection de plus en plus faibles (de l'ordre du ng/L, voire inférieures). C'est ainsi que peuvent être surveillées de nombreuses familles de polluants chimiques dans les eaux usées et le milieu aquatique : pesticides, composés perfluorés, médicaments et produits de soins corporels, détergents, plastifiants, hormones, etc. issus de produits utilisés dans la vie courante, dans l'industrie et dans l'agriculture. Cependant, ces techniques impliquent une sélection préalable des composés à rechercher.

L'apparition de la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) a ouvert de nouvelles perspectives. Couplée à la chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse (GC-HRMS et LC-HRMS), elle permet d'identifier une grande

Modes de détection des contaminants organiques en spectrométrie de masse

La détection de composés ciblés

Comparée à la spectrométrie de masse simple (ex. analyseur quadripolaire, Q), la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS ; détecteur triple quadripôle, QQQ) présente une très bonne spécificité et une très grande sensibilité (de l'ordre du picogramme injecté). Utilisée en mode MRM (« multiple reaction monitoring », sélection d'un ion précurseur, fragmentation de l'ion et sélection d'un ion produit), elle permet d'analyser spécifiquement et sélectivement puis de quantifier les composés présélectionnés à de très faibles concentrations dans les eaux. Ce mode, très sélectif, ne permet pas de mettre en évidence les autres composés présents mais non ciblés dans l'échantillon (inconnus ou non).

L'identification de composés non ciblés ou inconnus

L'apparition de la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) a totalement changé la donne dans la recherche sans *a priori* des contaminants organiques. La formule chimique de composés inconnus peut être obtenue par la mesure de la masse exacte des composés avec une bonne précision. La fragmentation des composés permet ensuite d'identifier la structure la plus vraisemblable parmi celles possibles. Actuellement, les techniques de choix sont les techniques chromatographiques couplées à des spectromètres hybrides de type quadripôle-temps de vol (QToF) et de type LTQ-Orbitrap (combinant trappe ionique linéaire et trappe orbitale à transformée de Fourier) présentant une très bonne résolution (10 000-150 000) et une grande précision en masse (1-3 ppm), ainsi qu'une bonne sensibilité (< 1 femtomole). Bien que très performants (résolution : > 100 000 ; précision : 1 ppm ; sensibilité : 50 attomoles), les analyseurs à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FT-ICR) sont peu ou pas utilisés pour des applications environnementales en raison de leur coût très élevé. Ainsi, les techniques GC-HRMS et LC-HRMS (ex. GC-QToF, LC-QToF, LC-LTQ-Orbitrap) permettent à la fois de confirmer l'identité de composés organiques présents à l'état d'ultra-traces dans des matrices complexes et de rechercher des composés inconnus.

partie des composés avec une grande sensibilité (voir *encadré*) [6]. Ces techniques sont également utilisées pour confirmer l'identité de composés dans les eaux. Elles ont notamment permis de progresser dans la caractérisation des métabolites et des produits de dégradation des composés organiques (photodégradation, biodégradation dans le traitement des eaux…). Néanmoins, outre le fait que le processus d'identification soit long et complexe, elles ne permettent cependant pas une caractérisation exhaustive de tous les contaminants organiques et de leurs produits de dégradation dans les échantillons d'eau (des milliers de composés). En effet, nous restons dépendants des méthodes de préparation de l'échantillon (extraction, purification) et des méthodes d'ionisation. De plus, leur potentiel reste limité par les besoins en moyens puissants de traitement et d'interprétation de l'information. Cependant, les données de haute résolution obtenues pourront rétrospectivement être utilisées pour rechercher, par exemple, un composé jusque-là inconnu ou non ciblé qui s'avèrerait préoccupant pour la qualité de l'eau.

Quelle confiance accorder aux résultats obtenus ?

Malgré tout, et en dépit de l'accroissement de la sensibilité des techniques analytiques, la fiabilité des résultats obtenus n'est pas garantie pour autant.

Les sources d'erreur

En effet, et tout particulièrement dans le domaine de l'eau, le niveau de confiance dans les résultats obtenus dépend fortement des précautions prises et des contrôles qualité mis en œuvre lors de l'analyse [7], notamment ceux visant à s'assurer de l'absence de contamination de l'échantillon par les composés recherchés au cours des étapes de préparation ou, *a contrario*, de l'absence de pertes des composés au cours de ce processus.

Dans le premier cas, on observera des résultats dits « faux-positifs » : le composé est absent de l'échantillon mais est détecté, car il est présent dans l'environnement de travail, l'air ambiant ou le matériel utilisé (phtalates, bisphénol A, alkylphénols, HAP, PCB…), ou bien apporté par l'analyste lui-même (caféine, HAP, constituants de produits cosmétiques…). On note aussi l'existence de contaminations croisées liées à une rémanence dans les systèmes de préparation et d'analyse (ex. tamoxifène, bisphénol A, 4-nonylphénol).

Dans le second cas, le traitement de l'échantillon peut conduire à des résultats dits « faux-négatifs » : le composé est réellement présent dans l'échantillon mais n'est pas détecté, en raison de volume de fuite (« breakthrough volume ») lors de l'extraction sur phase solide (SPE) (ex. paracétamol, aténolol ; *figure 2*), de pertes lors de la reconcentration des extraits (ex. caféine, HAP légers, tétracyclines, en particulier lors d'une évaporation à sec), de pertes par adsorption sur les parois des contenants ou du matériel utilisé (ex. glyphosate), ou encore de l'utilisation d'un protocole non adapté à la nature chimique des composés (optimisation du pH de l'échantillon, ajouts d'agents neutralisants ou chélatants…), en particulier pour l'analyse des composés pharmaceutiques et des antibiotiques.

Une autre source d'erreurs est liée aux conditions de stockage et de conservation des échantillons d'eau avant analyse qui, si elles sont inappropriées, peuvent conduire à la dégradation des composés et donc à des « faux-négatifs » – échantillons conservés dans l'obscurité ou non, à 4 ou - 20 °C, avec ou sans ajout de conservateurs, temps de stockage avant le traitement de l'échantillon (ex. hormones [8]) –, ou inversement à des concentrations surestimées lorsque les composés suivis sont des produits de dégradation (ex. alkylphénols polyéthoxylates).

Les précautions à prendre

Ces contaminations ou ces pertes peuvent être évaluées par l'utilisation i) de blancs (supplémentés uniquement avec

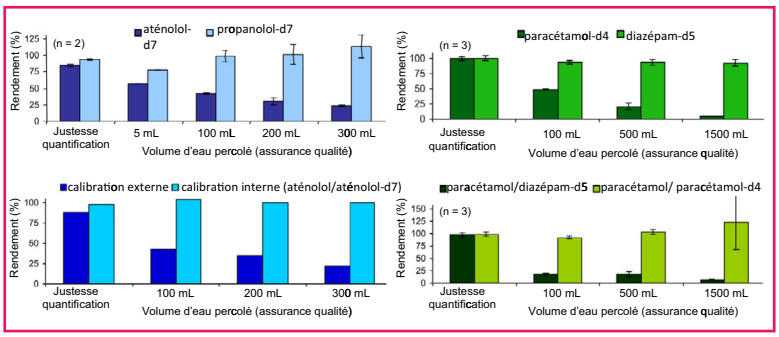

Figure 2 - Effet du volume de fuite de composé lors de l'extraction sur phase solide (SPE) sur le taux de récupération (figures du haut) et sa correction par l'addition de l'étalon interne approprié comparativement à l'étalonnage externe dans le cas de l'aténolol (en bas à gauche), ou comparativement à un étalon interne inapproprié dans le cas du paracétamol (en bas à droite) [7].

des quantités connues des étalons internes utilisés pour leur quantification), et ii) d'échantillons d'eau de référence (eau Milli-Q, eau minérale naturelle, etc., en fonction de la problématique) supplémentés avec des quantités connues des composés suivis et des étalons internes, et ce en parallèle de toute série d'échantillons traités.

Les blancs de procédure subissent le même traitement que les échantillons et permettent de quantifier toute contamination potentielle de l'échantillon (solvants et réactifs, verrerie et autre petit matériel, analyste, air ambiant, instruments analytiques…). D'autres types de blancs peuvent être également réalisés en parallèle, notamment des blancs de terrain qui permettent d'appréhender la contamination potentielle au cours du prélèvement (air ambiant, matériel de prélèvement, transport…) et des blancs d'injection (solvant d'injection uniquement), intercalés entre chaque échantillon lors de l'analyse instrumentale pour mettre en évidence une éventuelle contamination croisée entre échantillons. Malgré l'utilisation d'instruments analytiques modernes puissants permettant de réduire continuellement les limites de détection, ces niveaux de contaminants présents dans les blancs (ex. phtalates, HAP, alkylphénols, médicaments…) définissent maintenant les limites réellement atteignables (limites de quantification expérimentales définies à partir d'un rapport signal sur bruit de 10). À ce titre, l'analyse des phtalates dans des eaux minérales en est un exemple particulièrement représentatif [9].

Les échantillons d'eau de référence supplémentés permettent quant à eux de quantifier les pertes de composés durant la procédure par la détermination des taux de récupération des composés ajoutés en tout début de protocole.

De plus, l'étape d'analyse instrumentale elle-même peut conduire à une identification et/ou à une quantification erronées des composés suivis, notamment dans le cas d'interférents matriciels (composés de l'échantillon qui répondent exactement aux mêmes critères analytiques que les composés d'intérêts) ou de l'utilisation d'étalons de quantification inappropriés. Dans le premier cas, le problème peut être levé, notamment en utilisant des modes de détection plus spécifiques (par exemple la spectrométrie de masse en tandem en mode MRM plutôt que la spectrométrie de masse simple en mode sélection d'ions – voir *encadré* p. XIII), ou bien en modifiant les conditions chromatographiques d'analyse (en utilisant un gradient d'élution plus lent en LC par exemple), ou encore en analysant l'échantillon par une technique d'analyse différente. Dans le second cas, la méthode de dosage par dilution isotopique (dosage simultané de la molécule d'intérêt et de son homologue marqué, c'est-à-dire dans lequel des atomes sont remplacés par des isotopes stables) s'avère la plus pertinente pour la quantification des contaminants organiques [10]. Ces étalons marqués ne sont pas présents dans l'environnement et se comportent de façon très similaire aux composés à doser au cours du processus global d'analyse. Un exemple de l'intérêt de cette méthode de quantification est représenté à la *figure 2* p. XIII.

Sans être exhaustifs, les différents exemples présentés témoignent de la complexité de l'analyse des contaminants organiques dans le domaine des ultra-traces et de la difficulté d'obtenir des résultats fiables. Néanmoins, les incertitudes peuvent être limitées par de bonnes pratiques et un effort particulier adapté. *A minima*, et pour chaque série d'échantillons traités, des blancs et des eaux de référence supplémentées doivent être réalisés en parallèle afin d'évaluer les contaminations potentielles et les taux de récupération de composés. Les étalons internes marqués ajoutés en début de procédure permettent également d'évaluer les performances de la méthode. De même, une description exhaustive des stratégies à adopter ainsi que des précautions à prendre en analyse ultra-trace sont données dans la revue de Capdeville *et al.* [7], comme l'utilisation de verrerie, de matériels et de salles de manipulation spécifiquement dédiés à ces analyses, d'une protection du manipulateur (blouse, gants, masque…), etc.

Vers le développement d'outils et d'approches intégrés

Les échantillonneurs passifs pour une vision plus représentative de la contamination

Grâce aux progrès des techniques analytiques, de plus en plus de composés peuvent être détectés avec une sensibilité toujours croissante. Mais quelle que soit leur qualité, les analyses n'ont de valeur que si elles reposent sur des échantillons pertinents et représentatifs.

Le contrôle de la conformité de la qualité chimique de l'eau aux dispositions réglementaires est basé sur l'analyse chimique d'échantillons d'eau prélevés ponctuellement à une fréquence définie. L'inconvénient majeur du prélèvement ponctuel est qu'il ne reflète la contamination chimique de l'eau qu'à un instant donné et pour une localisation précise. Il a un caractère variable, notamment vis-à-vis des phénomènes de pollution. Une appréciation de ces variations ou tout simplement la détection des épisodes de pollution nécessite une multiplication des prélèvements dans le temps et dans l'espace, souvent coûteuse et difficile à mettre en œuvre. D'autre part, les échantillonneurs automatiques ne peuvent être utilisés que sur certains sites bien particuliers et leur coût élevé ainsi que leur besoin d'entretien les rendent souvent prohibitifs pour les programmes de surveillance.

Pour disposer de méthodologies analytiques compatibles avec les exigences en termes de rapidité, de limites de quantification, de nombre d'échantillons traités et de fiabilité de l'analyse environnementale moderne de « screening », il apparaît maintenant possible de développer et d'utiliser de nouveaux systèmes d'échantillonnage passif intégratif.

Les échantillonneurs passifs sont immergés dans l'eau pendant une certaine durée (quelques heures à plus d'un mois) durant laquelle ils vont piéger les molécules dissoutes et les retenir sur une phase réceptrice (adsorbante ou absorbante), ce qui va concentrer *in situ* les composés au fur et à mesure de l'exposition [11]. Cette rétention produit un effet de pré-concentration qui autorise notamment le dosage de composés présents à l'état de traces. Après exposition, l'échantillonneur est démonté et les contaminants organiques séquestrés sont extraits puis analysés.

Parmi les échantillonneurs utilisables pour les contaminants organiques, les dispositifs de type Chemcatcher et POCIS (« polar organic chemical integrative sampler »), pour les contaminants hydrophiles, et les SPMD (« semi-permeable membrane device ») ou les membranes en polyéthylène basse densité (LDPE), pour les contaminants hydrophobes, sont particulièrement répandus [11-12]. Un exemple de suivi des pesticides dans l'estuaire de la Gironde par POCIS est présenté à la *figure 3*. Il montre notamment la détection prépondérante du *S*-métolachlore dans la Garonne, et surtout de ses produits de dégradation, ainsi que leur variabilité temporelle au cours d'une année.

L'intérêt de ces nouveaux outils réside dans leur capacité à accumuler des composés sur une grande période de

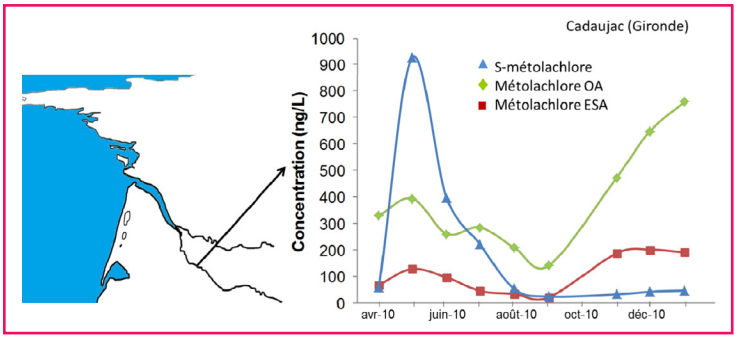

Figure 3 - Suivi mensuel par POCIS des concentrations (en ng/L) dans la Garonne (site de Cadaujac) de l'herbicide *S*-métolachlore (en bleu) et de ses produits de dégradation, le métolachlore OA (en vert) et le métolachlore ESA (en rouge) (comm. pers. LPTC).

temps, ce qui permet i) d'obtenir une image moyenne, intégrée sur le temps de la contamination de la colonne d'eau vis-à-vis de la phase dissoute, et ii) d'envisager la détection de composés présents dans le milieu à des concentrations inférieures aux limites de détection analytiques dans le cas des prélèvements ponctuels, comme les métabolites de certains composés ou les stéroïdes, souvent présents dans l'environnement à des concentrations inférieures au ng/L, non détectables mais identifiés comme toxiques [13]. De plus, l'utilisation des échantillonneurs passifs autorise une logistique simplifiée (faible coût, pas besoin d'énergie ni de personnel qualifié…), ce qui permet de multiplier les points de contrôle et d'augmenter la fréquence des suivis. Ils sont donc parfaitement adaptés à la détection des sources de contamination dans le milieu aquatique. Ils permettent par ailleurs de dégager les tendances évolutives et de décrypter les dynamiques temporelles de la contamination chimique sur de longues périodes. Les échantillonneurs passifs livrent des échantillons plus pertinents et plus représentatifs que les prélèvements ponctuels pour un coût généralement faible. Enfin, leur capacité à accumuler les contaminants permet l'évaluation de la toxicité des extraits des capteurs par des bioessais, ce qui renseigne sur les risques écotoxiques associés aux composés piégés (identifiés ou non) [14].

Bien que ces dispositifs aient prouvé toute leur utilité pour la surveillance des masses d'eau, des travaux de recherche sont encore nécessaires pour les rendre totalement quantitatifs, notamment par l'intermédiaire de composés de référence et de performance (PRC : « performance reference compounds ») [15] permettant de s'affranchir des conditions environnementales (régime hydrodynamique, température de l'eau, etc.) qui ont une incidence sur l'accumulation des composés dans l'échantillonneur. Il est néanmoins nécessaire d'améliorer les méthodes de validation et la mise en place d'un système d'assurance qualité et de contrôle qualité approprié à cette technique pour l'utiliser dans un contexte réglementaire et c'est ce qui est actuellement entrepris au sein du réseau européen NORMAN (réseau européen de laboratoires de référence, de centres de recherche et d'organismes associés pour la surveillance des substances émergentes dans l'environnement).

Les approches bioanalytiques pour l'identification des composés toxiques

À côté d'une stratégie d'analyse chimique pour l'évaluation du risque écotoxicologique des polluants, il est nécessaire d'explorer et d'appliquer de nouvelles stratégies, combinant réponses biologiques et analyse chimique, afin d'identifier les sites à risque et de caractériser les produits chimiques susceptibles de provoquer des effets biologiques néfastes.

En effet, relier les effets biologiques à l'exposition à des agents actifs spécifiques est souvent problématique en raison du grand nombre de composés présents dans l'environnement. L'identification de composés potentiellement toxiques nécessite donc de disposer de méthodes d'échantillonnage ainsi que de moyens analytiques performants et de caractérisation chimique couplés à des outils de diagnostic de toxicité potentielle car l'analyse chimique seule ne suffit pas. Depuis plusieurs années, des méthodes alternatives basées sur des bioessais (dites bioanalytiques) ont été développées [16].

Une première approche consiste à quantifier et comparer des équivalents toxiques (TEQ) par méthodes biologiques (*e.g.* tests *in vitro*) et analytiques (analyses quantitatives ciblées sur des polluants d'intérêt), afin d'établir un premier niveau de diagnostic. Cependant, si cette approche a déjà été employée avec succès, dans la plupart des cas, les analyses chimiques sous-estiment les réponses biologiques mesurées, notamment du fait qu'elles ciblent un nombre limité de composés. La plus prometteuse de ces méthodes bioanalytiques est l'analyse dirigée par l'effet ou EDA (« effect-directed analysis ») [17]. Ainsi, au lieu de rechercher une liste de composés prédéfinie à l'avance, cette approche permet d'isoler des substances selon leur activité ou leur mode d'action sur les organismes, puis de les identifier. Dans une première phase, le mélange complexe est soumis à un ou plusieurs fractionnements chimiques (en fonction des propriétés physico-chimiques des molécules) et l'activité toxique de chacune des fractions obtenues est évaluée par une batterie de bioessais afin d'identifier et d'isoler les plus actives. Des étapes de sous-fractionnement sont souvent nécessaires pour affiner l'isolement des molécules actives et optimiser leur identification. Lorsque la complexité du mélange est suffisamment réduite, les composés actifs sont alors identifiés par des techniques analytiques appropriées, en particulier les techniques chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse haute résolution. Enfin, une fois la molécule identifiée, il s'agit de confirmer son effet biologique *in vitro*, mais aussi idéalement *in vivo*. Cette étape de confirmation est essentielle pour établir une relation de cause à effet fiable et fournir une information utilisable pour la caractérisation du danger [17].

Face à l'intérêt maintenant reconnu de l'approche EDA dans les études de surveillance environnementale de la pollution chimique, un nombre croissant de programmes de recherche et d'études a vu le jour aux niveaux national et international. Plusieurs études menées ces dix dernières années ont ainsi permis d'identifier les molécules responsables d'effets dans divers contextes environnementaux ; elles ont fait l'objet de plusieurs articles de synthèse [18], et très récemment d'un ouvrage dédié aux approches EDA [19]. En particulier, une publication propose la synthèse de plusieurs études réalisées sur différents bassins versants européens, démontrant la pertinence et l'efficacité de l'approche EDA pour identifier différentes substances toxiques dans diverses matrices environnementales telles que des sédiments, eaux de surface ou effluents [20]. Dans une autre étude, le fractionnement très poussé d'un extrait de sédiment a permis d'identifier des composés actifs sur le récepteur nucléaire des prégnanes (PXR) ou celui des œstrogènes (ER) (*figure 4*) [21]. Récemment, le couplage des outils bioanalytiques avec des échantillonneurs passifs de type POCIS ou SPMD a permis de montrer l'intérêt de ces approches pour la détection de composés actifs dans la colonne d'eau

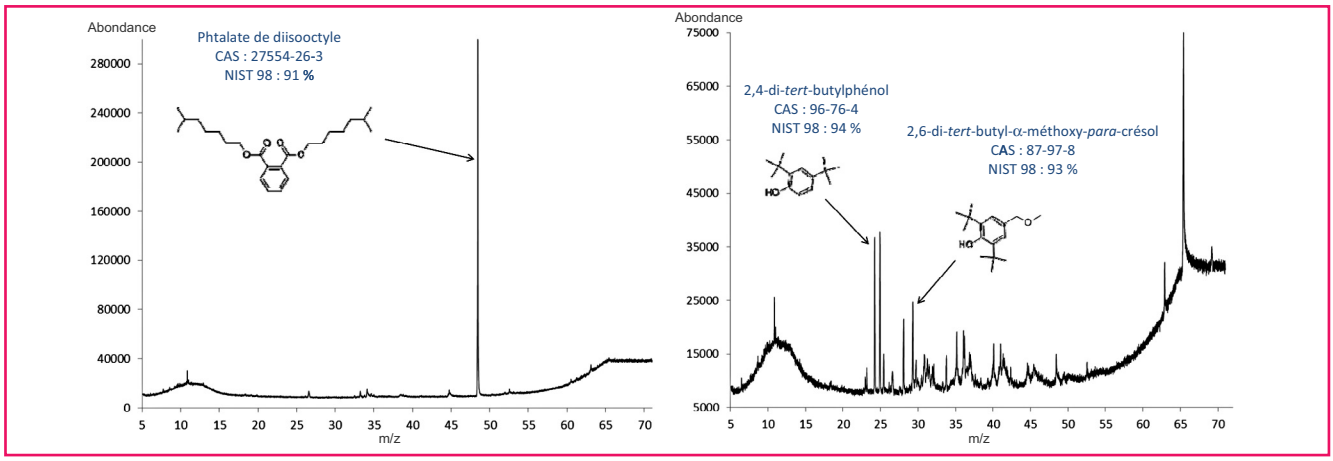

Figure 4 - Identification par GC-MS (banque de spectres NIST 98) de polluants organiques dans deux fractions d'un extrait de sédiment : le phtalate de diisooctyle, ligand du récepteur des prégnanes (PXR) (chromatogramme de gauche), et le 2,4-di-*tert*-butylphénol et le 2,6-di-*tert*-butyl-α-méthoxy-*p*-crésol, ligands du récepteur des œstrogènes (ER) (chromatogramme de droite) [21].

[14, 22-23]. Toutefois, peu d'études rapportent le développement d'une démarche EDA à partir de ce type d'échantillon eu égard au caractère récent du développement de ce type d'échantillonneurs [21, 24-25].

L'approche EDA reste pour le moment principalement dédiée à des questionnements de recherche. Un groupe de travail du réseau NORMAN dédié à l'approche EDA, en support aux actions réglementaires de surveillance de la qualité chimique de la DCE, a été créé récemment dans le but notamment de démontrer l'utilité de l'approche EDA et son opérationnalité dans le cadre de contrôles d'enquête et pour la priorisation des substances polluantes.

Conclusion

Il existe un décalage énorme entre le nombre de composés potentiellement présents dans l'environnement (des milliers voire des millions) et le nombre de polluants régulièrement surveillés (des centaines). Actuellement, une des difficultés rencontrées dans l'évaluation précise de la contamination organique des systèmes aquatiques est la présence en mélanges complexes des contaminants (plusieurs sources, plusieurs classes chimiques, produits de transformation) associée à la fois à de très faibles niveaux de concentration et à une variabilité spatiale et temporelle considérable.

Grâce aux avancées considérables des techniques d'analyse chimique – méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse –, de plus en plus de composés peuvent être détectés, y compris des composés inconnus ou non ciblés, avec une sensibilité toujours accrue. Malgré tout, dans ce domaine des ultra-traces car dilué, le niveau de confiance dans les résultats obtenus dépend fortement des précautions prises et des contrôles qualité mis en œuvre lors de l'analyse. Pour relever ces différents défis, l'essor de méthodologies alternatives et intégrées permettent de progresser dans la caractérisation de la contamination chimique organique de l'eau, tant en termes de fiabilité que de représentativité, notamment grâce au développement d'échantillonneurs passifs et d'approches bioanalytiques.

Par leur double capacité à fournir des concentrations moyennées dans le temps et à concentrer les polluants dissous dans l'eau, les échantillonneurs passifs intégratifs permettent d'accroître la représentativité et la fiabilité des données obtenues, tout en minimisant les coûts opérationnels. Ces dispositifs sont parfaitement adaptés pour la surveillance à long terme des niveaux de contaminants organiques dans les milieux aquatiques, ainsi que pour l'étude de leur répartition spatiale et donc la recherche des sources de pollution. Les recherches actuelles s'orientent à la fois vers l'amélioration de ces outils (conception de nouveaux échantillonneurs adaptés aux composés très hydrophiles ou permettant d'élargir la gamme de composés piégés, caractérisation des cinétiques d'accumulation des composés) et vers leur utilisation comme outils de détection et d'identification en les associant aux techniques de caractérisation moléculaire telles que la GC-HRMS et la LC-HRMS.

L'un des défis majeurs dans l'évaluation du risque environnemental est d'identifier les composés toxiques responsables des effets observés dans le milieu. Face à l'impossibilité d'évaluer diverses classes chimiques et effets biologiques au sein de mélanges complexes, des méthodes alternatives bioanalytiques ont été développées depuis plusieurs années. La plus prometteuse d'entre elles est l'approche EDA. Son intérêt pour le diagnostic environnemental est d'identifier les molécules dangereuses effectivement présentes sur site, lesquelles ne sont le plus souvent pas prises en compte par les analyses ciblées *a priori*, ce qui constitue une première étape primordiale vers l'identification de leurs sources. Elle permettra d'alimenter les réflexions sur l'établissement de listes de substances à surveiller en priorité, de mieux comprendre pourquoi un bon état écologique n'est pas atteint, et pourrait donc aider l'implémentation de mesures correctives efficaces et éviter un gaspillage des ressources. Une stratégie innovante consiste à coupler l'utilisation d'échantillonneurs passifs avec ces méthodologies bioanalytiques.

Les auteurs remercient l'INERIS pour les travaux bioanalytiques menés en collaboration, le MEDDE, l'ANR et l'EFBW (Fédération européenne des eaux embouteillées) pour leur soutien financier et le CPER A2E, projet cofinancé par l'Union européenne et la Région Aquitaine. L'Europe s'engage en Aquitaine avec le fonds européen de développement régional.

Références

[1] Watkins K. *et al.*, *Rapport mondial sur le développement humain 2006 - Au-delà de la pénurie : pouvoir, pauvreté et crise mondiale de l'eau*, Programme des Nations Unies pour le développement (PNUD), **2006**.
[2] www.redressement-productif.gouv.fr/nouvelle-france-industrielle, consulté le 13/09/13.

[3] Schmitt-Jansen M., Bartels P., Adler N., Altenburger R., Phytotoxicity assessment of diclofenac and its phototransformation products, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, *387*, p. 1389.
[4] Pico Y., Barcelo D., The expanding role of LC-MS in analyzing metabolites and degradation products of food contaminants, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **2008**, *27*, p. 821.
[5] Richardson S., Water analysis: emerging contaminants and current issues, *Anal. Chem.*, **2007**, *79*, p. 4295.
[6] Krauss M., Singer H., Hollender J., LC-high resolution MS in environmental analysis: From target screening to the identification of unknowns, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, *397*, p. 943.
[7] Capdeville M.J., Budzinski H., Trace-level analysis of organic contaminants in drinking waters and groundwaters, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **2011**, *30*, p. 586.
[8] Labadie P., Budzinski H., Development of an analytical procedure for determination of selected estrogens and progestagens in water samples, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, *381*, p. 1199.
[9] Dévier M.H., Le Menach K., Viglino L., Di Gioia L., Lachassagne P., Budzinski H., Ultra-trace analysis of hormones, pharmaceutical substances, alkylphenols and phthalates in two French natural mineral waters, *Sci. Total Environ.*, **2013**, *443*, p. 621.
[10] Planas C., Puig A., Rivera J., Caixach J., Analysis of pesticides and metabolites in Spanish surface waters by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry with previous automated solid-phase extraction: Estimation of the uncertainty of the analytical results, *J. Chromatogr. A*, **2006**, *11316*, p. 242.
[11] Vrana B., Allan I.J., Greenwood R., Mills G.A., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J., Morrison G., Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **2005**, *24*, p. 845.
[12] Alvarez D., Petty J.D., Huckins J.N., Jones-Lepp T.L., Getting D.T., Goddard J.P., Manahan S.E., Development of a passive, *in situ*, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2004**, *23*, p. 1640.
[13] Greenwood R., Mills G.A., Vrana B., Potential applications of passive sampling for monitoring non-polar industrial pollutants in the aqueous environment in support of REACH, *J. Chromatogr. A*, **2009**, *1216*, p. 631.
[14] Tapie N., Dévier M.H., Soulier C., Creusot N., Le Menach K., Aït-Aïssa S., Vrana B., Budzinski H., Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water, *Water Sci. Technol.*, **2011**, *63*, p. 2418.
[15] Booij K., Smedes F., van Weerlee E.M., Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers, *Chemosphere*, **2002**, *46*, p. 1157.
[16] Blasco C., Pico Y., Prospects for combining chemical and biological methods for integrated environmental assessment, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **2009**, *28*, p. 745.
[17] Brack W., Effect-directed analysis: a promising tool for the identification of organic toxicants in complex mixtures?, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, *37*, p. 397.
[18] Hecker M., Hollert H., Effect-directed analysis (EDA) in aquatic ecotoxicology: state of the art and future challenges, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2009**, *16*, p. 607.
[19] *Effect-Directed Analysis of Complex Environmental Contamination*, W. Brack (ed.), Series: The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 15, Springer, **2011**.
[20] Brack W., Klamer H.J.C., de Ada M.L., Barcelo D., Effect-directed analysis of key toxicants in European river basins - A review, *Environ. Sci. Poll. Res.*, **2007**, *14*, p. 30.
[21] Creusot N., Budzinski H., Balaguer P., Kinani S., Porcher J.-M., Aït-Aïssa S., Effect-directed analysis of endocrine-disrupting compounds in multi-contaminated sediment: Identification of novel ligands of estrogen and pregnane X receptors, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, *405*, p. 2553.
[22] Creusot N., Kinani S., Balaguer P., Tapie N., Le Menach K., Maillot-Maréchal E., Porcher J.M., Budzinski H., Aït-Aïssa S., Evaluation of an hPXR reporter gene assay for the detection of aquatic emerging pollutants: Screening of chemicals and application to water samples, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, *396*, p. 569.
[23] Vermeirssen E.L.M., Bramaz N., Hollender J., Singer H., Escher B.I., Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations, *Water Res.*, **2009**, *43*, p. 903.
[24] Budzinski H., Dévier M.H., POCIS passive samplers in combination with bioassay-directed chemical analyses, *Encyclopedia of Aquatic Ecotoxicology*, J.F. Férard, C. Blaise (eds), Springer Science+Business Media Dordrecht, vol. 2, **2013**, p. 873-882.
[25] Rastall A.C., Getting D., Goddard J., Roberts D.R., Erdinger L., A biomimetic approach to the detection and identification of estrogen receptor agonists in surface waters using semipermeable membrane devices (SPMDs) and bioassay-directed chemical analysis, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2006**, *13*, p. 256.

H. Budzinski

M.-H. Dévier

Hélène Budzinski est directrice de recherche, spécialiste en chimie de l'environnement et écotoxicologie, et **Marie-Hélène Dévier**, enseignant-chercheur, au Laboratoire de Physico- et Toxico-Chimie de l'Environnement (EPOC UMR CNRS 5805), Université Bordeaux 1*.

* Université Bordeaux 1, EPOC, Laboratoire de Physico- et Toxico-Chimie de l'Environnement (LPTC), UMR CNRS 5805, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex.
Courriels : h.budzinski@epoc.u-bordeaux1.fr ; mh.devier@epoc.u-bordeaux1.fr

Les résidus pharmaceutiques des effluents hospitaliers

Quels dangers pour les écosystèmes ?

Frédéric Orias et Yves Perrodin

Résumé Les effluents hospitaliers sont l'une des principales sources d'émission des résidus pharmaceutiques dans l'environnement. Étant donné la grande diversité des médicaments utilisés dans les hôpitaux, il est nécessaire d'identifier les résidus prioritaires dans les effluents dans une perspective de gestion optimisée. Pour cela, deux méthodes de priorisation ont été élaborées pour les écosystèmes : la première est basée sur l'écotoxicité des molécules, la seconde tient compte de leur bioaccumulation dans les organismes aquatiques. De ces travaux ressortent 29 molécules prioritaires sur lesquelles les gestionnaires des effluents hospitaliers peuvent concentrer leurs efforts. Pour améliorer cette liste, il sera nécessaire de développer des techniques d'analyse pour les nombreux résidus pharmaceutiques qui n'ont jamais été dosés dans ces effluents, et de réaliser des bio-essais sur ceux qui n'ont jamais été caractérisés sur le plan de leur écotoxicité.

Mots-clés **Effluents hospitaliers, résidus pharmaceutiques, priorisation, écotoxicité, bioaccumulation.**

Abstract **Pharmaceutical residus in hospital effluents: a risk for ecosystems?**
Hospital effluents represent one of the main sources of emissions of pharmaceutical residus (PRs) in the environment. Given the wide variety of pharmaceuticals used in hospitals, it is necessary to identify the priority PRs in order to better monitor and manage them. For this, two methods for prioritizing PRs hazardous to ecosystems have been developed. The first is based on the ecotoxicity of molecules, the second on bioaccumulation in aquatic organisms. From this work emerged 29 priority molecules on which managers of hospital waste water can now focus their efforts. This list will have to be improved in the future. To do this, the priority is to develop analytical techniques for the PRs which have never been measured in hospital effluents, and to perform bioassays on PRs which have never been characterized in terms of ecotoxicity.
Keywords **Hospital effluents, pharmaceutical residus, prioritizing, ecotoxicity, bioaccumulation.**

Les résidus pharmaceutiques (RP) sont omniprésents dans notre environnement ; on les rencontre dans la plupart des compartiments de la planète : hydrosphère (eaux profondes, eaux de surface, eaux de boisson), géosphère (sédiments), biosphère (poissons, oiseaux…). Plusieurs sources majeures en sont à l'origine :
- l'industrie pharmaceutique (entreprises de formulation ou de conditionnement) ;
- les élevages (ovins, porcins, aquaculture…), dont les rejets sont souvent chargés en résidus pharmaceutiques vétérinaires (antibiotiques…) ;
- les effluents des stations d'épuration urbaines.

Parmi les eaux usées reçues par les stations d'épuration urbaines, on trouve deux grands contributeurs : les eaux usées issues des habitations et les effluents hospitaliers (EH), ces derniers étant, pour de nombreux résidus, plus concentrés en RP que les eaux usées urbaines [1-3]. Une fois utilisés et excrétés par les patients, les médicaments se retrouvent dans les effluents de l'hôpital – sous forme métabolisée ou non, stable ou non – et rejoignent le réseau d'eaux usées municipal, le plus souvent sans traitement préalable [4-5].

Or, il est aujourd'hui bien établi que les stations d'épuration sont globalement peu efficaces pour traiter les RP, particulièrement ceux issus de l'activité hospitalière [6]. En conséquence, on en retrouve dans l'environnement, notamment dans les milieux aquatiques, et dans certaines situations, les concentrations atteintes peuvent être suffisantes pour affecter les organismes qui y vivent.

Dans l'objectif de la mise en place d'une gestion optimisée des effluents hospitaliers, il est nécessaire, dans un premier temps, d'identifier les résidus pharmaceutiques prioritaires à suivre. Au niveau international, le paramètre le plus souvent retenu pour prioriser ces molécules est le niveau de consommation des médicaments [7-10]. Cette approche reste insuffisante dans la mesure où des molécules très écotoxiques, même présentes en très faible quantité (ng/L), peuvent avoir un impact important sur les écosystèmes aquatiques [11]. De même, la bioaccumulation de certaines molécules, dans les organismes et dans les chaînes alimentaires, est un facteur important qui doit être pris en compte [12].

Après un rappel des résidus pharmaceutiques identifiés dans les effluents hospitaliers, nous présenterons deux approches complémentaires de priorisation issues de nos travaux récents. La première est basée principalement sur l'écotoxicité des RP, la seconde est basée en premier lieu sur leur potentiel de bioaccumulation dans les organismes et les réseaux trophiques. Une approche intégrée, prenant en compte ces deux propriétés, est ensuite proposée.

Les résidus pharmaceutiques identifiés dans les effluents hospitaliers

Nature des résidus

Dans les paragraphes qui suivent, nous utiliserons le terme « recherchés » pour les médicaments qui ont déjà été mesurés dans les EH sans avoir été nécessairement détectés, et le terme « détectés » pour les médicaments qui ont été mesurés et « détectés ».

Nous avons récemment établi un état des lieux des connaissances actuelles concernant les RP mesurés dans ces effluents [13]. Pour ce faire, nous avons rassemblé les mesures effectuées dans 115 hôpitaux entre 1997 et 2012, données recensées dans 34 publications internationales. Au regard du nombre de résidus médicamenteux utilisés au sein de ces établissements, on constate que très peu ont été recherchés à ce jour dans les EH : seules 208 molécules sur environ 3 000 médicaments prescrits l'ont été, et parmi elles, seules 172 ont été détectées.

Les médicaments recherchés dans les EH sont le plus souvent classés en groupes thérapeutiques (*tableau I*). La

Tableau I - **Classes et codes du système de classification anatomique et thérapeutique (OMS, 2011). En gras : les groupes au sein desquels aucun résidu n'a été recherché.**

Code	Description des classes thérapeutiques
A	Système digestif et métabolisme
B	**Sang et organes hématopoïétiques**
C	Système cardiovasculaire
D	Dermatologie
G	Systèmes génito-urinaire et hormones sexuelles
H	**Préparations systémiques hormonales, sauf hormones sexuelles et insulines**
J	Anti-infectieux à usage systémique (antibiotiques, antiviraux…)
L	Antinéoplasiques et agents immunomodulants (*e.g.* anticancéreux)
M	Système musculo-squelettique
N	Système nerveux
P	**Produits antiparasitaires, insecticides et repellants**
R	Système respiratoire
S	**Organes sensoriels**
V	Divers

figure 1 représente la distribution des RP détectés par groupes thérapeutiques. Elle montre que les antibiotiques et les neurotropes correspondent aux groupes thérapeutiques dont les RP sont les plus fréquemment détectés.

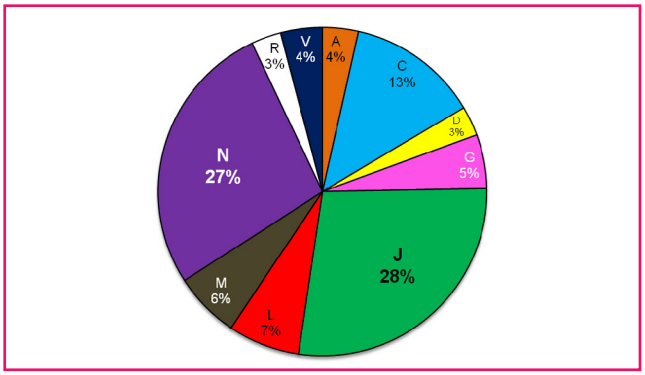

Figure 1 - Distribution des résidus pharmaceutiques détectés dans les effluents hospitaliers par groupes thérapeutiques (chaque lettre représente un groupe thérapeutique légendé dans le *tableau I*).

Concentrations

La gamme de concentrations des RP retrouvés dans les effluents est très large : selon les données de la littérature, elle varie du dixième de ng/L (*e.g.* tamoxifène, finastéride) à plusieurs mg/L (*e.g.* iobitridol, iopamidol). Cependant, la majorité des résidus détectés dans les EH le sont dans des concentrations situées entre la centaine de ng/L et la centaine de µg/L.

Priorisation en lien avec l'écotoxicité directe

Pour cette méthode de priorisation, les valeurs mesurées dans les effluents des 115 hôpitaux étudiés ont été reliées aux données d'écotoxicité disponibles dans la littérature scientifique et dans les bases de données internationales. Ce travail a permis d'établir pour chaque RP un quotient de danger (Qd) qualifiant son danger écotoxicologique au sein de l'effluent et donc son caractère prioritaire.

La concentration mesurée en RP dans les effluents (ou MEC : « measured effluent concentration ») a été tirée de la synthèse sur les effluents hospitaliers évoquée précédemment [13]. Pour chaque résidu, la concentration détectée la plus élevée a été retenue pour se placer dans le scénario du « pire cas ».

L'évaluation de l'écotoxicité des résidus, la PNEC (« predicted no-effect concentration »), y a été établie. Elle correspond à la concentration prédite comme sans effet sur l'ensemble des organismes de l'écosystème « cible » considéré. Son calcul s'effectue sur la base des données d'écotoxicité disponibles pour un résidu donné, mais aussi de la richesse des informations existantes. Ainsi la PNEC est calculée sur la base de la valeur d'écotoxicité obtenue pour l'organisme le plus sensible testé, et d'un facteur d'extrapolation fonction lui-même du nombre d'organismes testés, de leur niveau trophique (producteur primaire, consommateur primaire ou secondaire), ainsi que du caractère aigu ou chronique des bio-essais effectués. Cette méthode, décrite dans le *Technical Guidance Document* de l'European Chemical Bureau [14], se concrétise par la formule suivante :

$$PNEC = LAED/EF$$

avec LAED : « lowest available ecotoxic data » et EF : « extrapolation factor ».

Une fois ces deux paramètres établis, les quotients de danger (Qd) ont été calculés selon la formule suivante :

$$Qd = MEC/PNEC$$

Le RP considéré sera d'autant plus dangereux que Qd est supérieur à 1. Si ce quotient est inférieur à 1, le résidu ne sera pas considéré comme dangereux.

Sur les 172 résidus détectés, seuls 126 Qd ont pu être calculés. Pour les autres, aucune donnée d'écotoxicité n'est disponible à ce jour. Parmi les 126 résidus, 75 présentent un Qd supérieur à 1 (*figure 2*) et sont donc identifiés comme dangereux au sein des EH. Pour ces 75 résidus dangereux, on observe que tous les groupes recherchés sont représentés, avec quasiment la même répartition par groupe thérapeutique dans les RP dangereux que dans l'ensemble des RP recherchés. Autrement dit, des résidus dangereux pour les écosystèmes sont retrouvés dans tous les groupes thérapeutiques. On note toutefois que les hormones sexuelles sont légèrement surreprésentées parmi les 15 résidus les plus dangereux (*tableau II*), puisque parmi les neuf hormones sexuelles recherchées, trois se retrouvent parmi les huit résidus hospitaliers les plus dangereux.

Priorisation en lien avec l'écotoxicité indirecte (bioaccumulation)

La bioaccumulation est le phénomène par lequel une substance présente dans un milieu pénètre dans un organisme, *via* le biotope (eau, sédiment…) et l'alimentation, et s'accumule dans ses tissus. On peut également observer une augmentation de la concentration d'une substance dans les organismes au fur et à mesure que l'on remonte vers les niveaux supérieurs d'une chaîne trophique : on parle alors de « bioamplification ». Les tests d'écotoxicité classiques et directs ignorent ces phénomènes en travaillant sur des maillons isolés du réseau trophique. La bioaccumulation et la bioamplification ont été largement étudiées dans le domaine des pesticides (DDT…) et des PCB (polychlorobiphényles)

Tableau II - **Les quinze résidus pharmaceutiques des effluents hospitaliers les plus dangereux sur le plan de l'écotoxicité.**

Code ATC	Résidu
D	Clotrimazole
N	Lidocaïne
N	Propyphénazone
N	Sulpiride
N	Chlorpromazine
J	Sulfapyridine
G	17α-éthinylestradiol
G	17β-estradiol
G	Estrone
J	Ampicilline
L	5-fluorouracile
J	Norfloxacine
J	Ofloxacine
M	Diclofénac
J	Triméthoprime

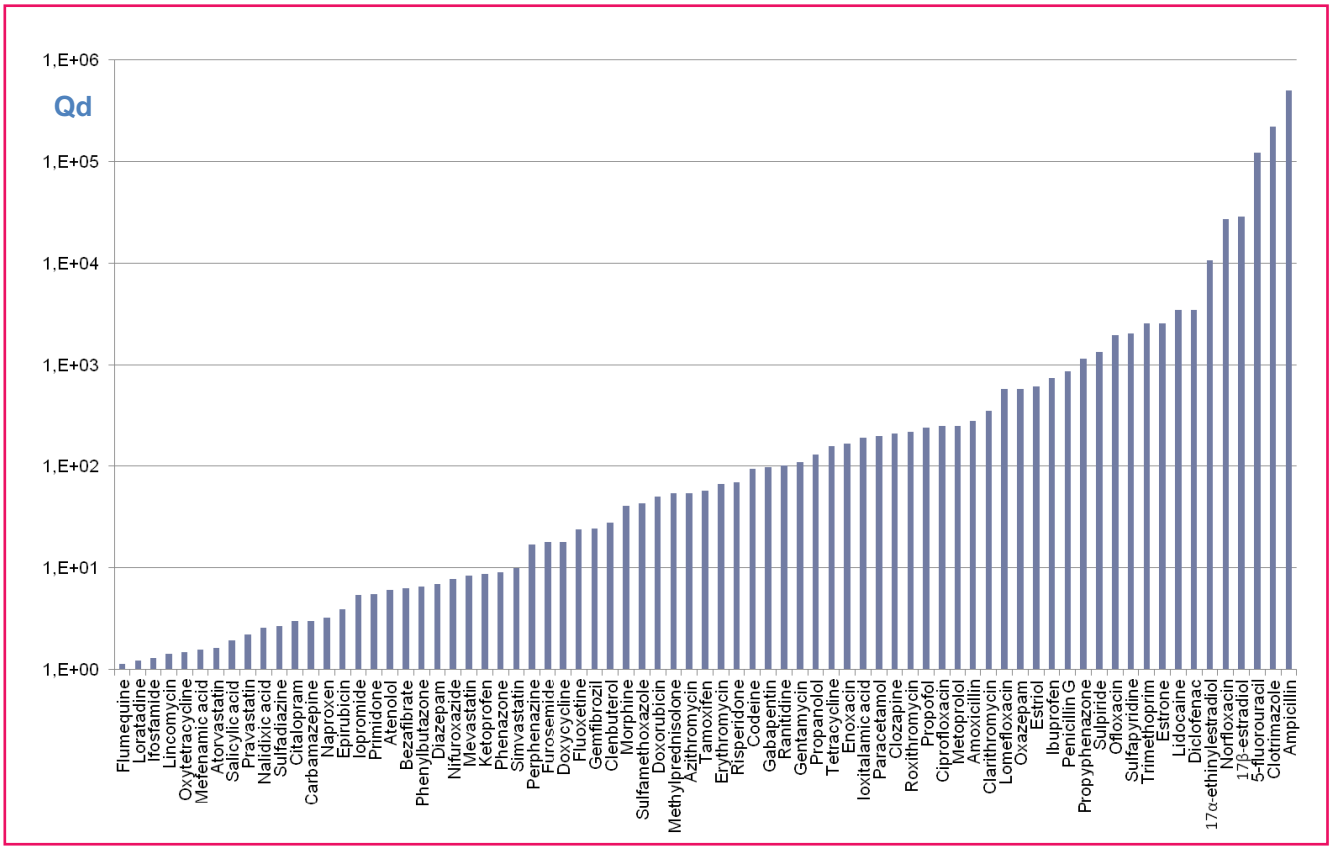

Figure 2 - Quotients de danger écotoxicologique des résidus pharmaceutiques dangereux détectés dans les effluents hospitaliers.

notamment. Par ailleurs, concernant plus particulièrement les RP, Oaks *et coll.* ont mis en évidence qu'une population de vautours du Pakistan avait quasiment disparu en raison de la consommation de carcasses de bétails traitées au diclofénac (anti-inflammatoire) [15]. Il apparaît donc aujourd'hui indispensable de prendre en compte le potentiel de bioaccumulation des RP dans les méthodes de priorisation. Pour ce faire, on peut en première approche s'appuyer sur les valeurs de BCF (« bioconcentration factor ») qui caractérisent la capacité d'une molécule à se bioconcentrer dans les organismes. Ces BCF peuvent notamment être tirés de la base de données internationale CAS Database®. Ils peuvent aussi correspondre à des données expérimentales, ou prédites à partir de leur structure chimique (approche de type « QSAR » : « quantitative structure activity relation »).

Nous pouvons ainsi proposer une approche de priorisation basée en premier lieu sur le BCF des médicaments [16]. Cette méthode a été appliquée aux médicaments consommés au sein de l'ensemble des hôpitaux d'une grande ville française (Lyon). Sur les 800 médicaments consommés, 70 molécules fortement bioaccumulables (BCF > 1 000) ont été sélectionnées. Dans un second temps, l'intégration de paramètres complémentaires, dont le niveau de consommation au sein des hôpitaux de la ville et la faible biodégradabilité, a permis de ramener cette liste à quinze molécules prioritaires (*tableau III*). Parmi ces quinze molécules, seuls l'éthinylestradiol, le tamoxifène et l'éconazole ont déjà été détectés dans les effluents hospitaliers [13].

Tableau III - **Les quinze résidus pharmaceutiques des effluents hospitaliers les plus dangereux sur le plan de la bioaccumulation dans les organismes aquatiques.**

Code ATC	Résidu
C	Amiodarone
J	Ritonavir
L	Tamoxifène
G	Éthinylestradiol
J	Télythromycine
G	Mifepristone
L	Mitotane
N	Dextropropoxyphène
D	Éconazole
D	Itraconazole
N	Amitriptyline
A	Hexétidine
G	Norgestimate
C	Nicardipine
R	Desloratadine

Vers une approche intégrée

Les deux listes de résidus prioritaires (*tableau IV* et *figure 3*) établies selon les deux approches ci-dessus (écotoxicité directe ou indirecte) sont très différentes. Dans la liste « résidus écotoxiques », les antibiotiques et les neurotropes représentent la majorité des résidus présents (respectivement 5 et 4 sur 15), avec seulement six classes thérapeutiques représentées. Avec l'approche « bioaccumulation », la diversité est beaucoup plus grande avec dix groupes thérapeutiques représentés. Les neurotropes et les antibiotiques ne représentent plus que trois résidus sur quinze (respectivement 2 et 1, le ritonavir étant un antiviral).

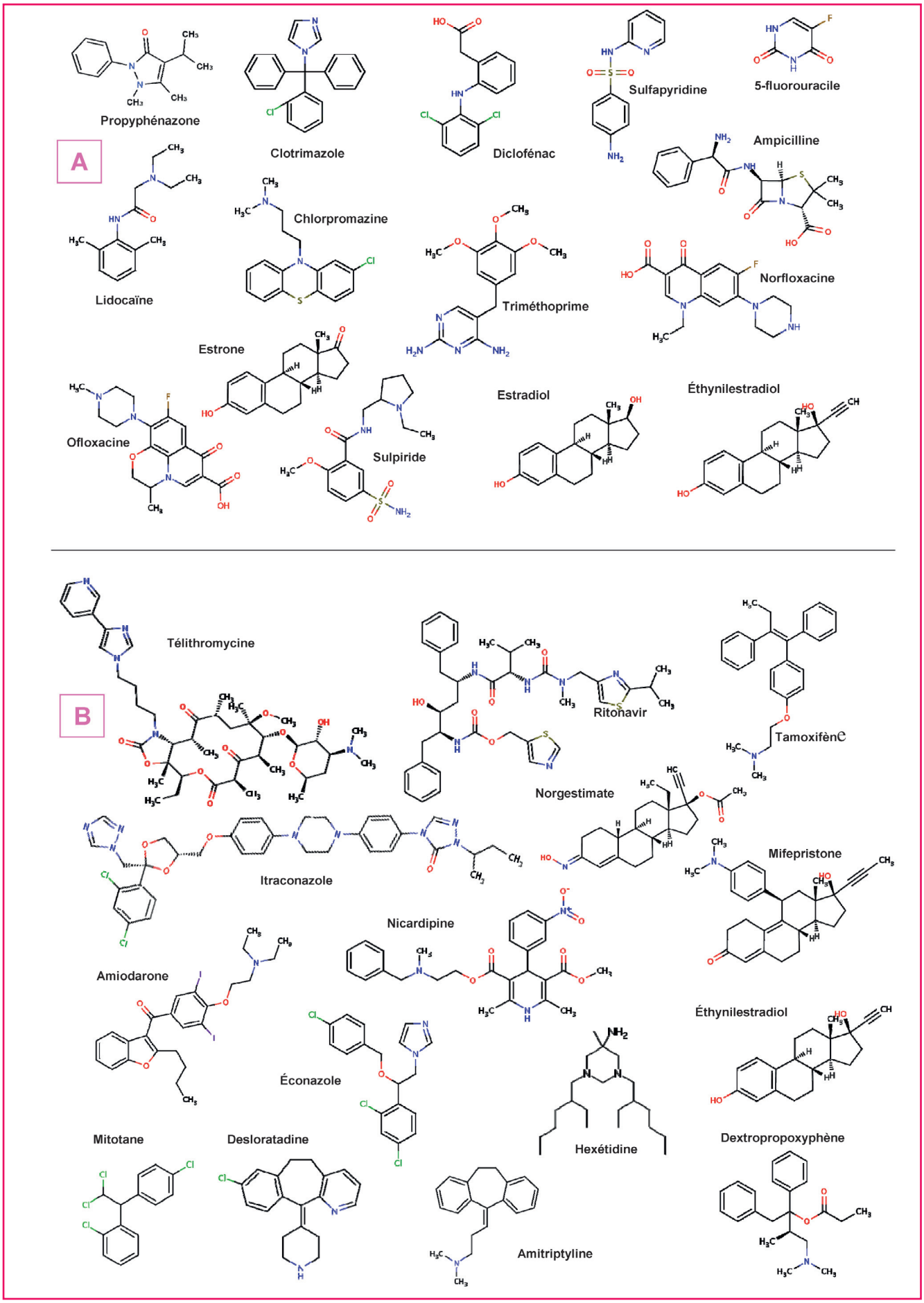

Figure 3 - Structure moléculaire A) des quinze résidus prioritaires « **écotoxiques** » ; B) des quinze résidus prioritaires « **bioaccumulables** ».

Tableau IV - **Listes des molécules prioritaires selon, à gauche, l'approche « écotoxicité directe » et, à droite, l'approche « bioaccumulation », avec les groupes thérapeutiques respectifs de chaque molécule.**

Code ATC	« Écotoxiques »	Code ATC	« Bioaccumulables »
D	Clotrimazole	C	Amiodarone
N	Licodaïne	J	Ritonavir
N	Propyphénazone	L	Tamoxifène
N	Sulpiride	G	17α-éthinylestradiol
N	Chlorpromazine	J	Télythromycine
J	Sulfapyridine	G	Mifepristone
G	17α-éthinylestradiol	L	Mitotane
G	17β-estradiol	N	Dextropropoxyphène
G	Estrone	D	Éconazole
J	Ampicilline	D	Itraconazole
L	5-fluorouracile	N	Amitriptyline
J	Norfloxacine	A	Hexétidine
J	Ofloxacine	G	Norgestimate
M	Diclofénac	C	Nicardipine
J	Triméthoprime	R	Desloratadine

À noter que certains RP peuvent ne pas apparaître dans la liste des résidus « écotoxiques » uniquement parce qu'il n'existe pas encore de données d'écotoxicité disponibles pour eux dans la littérature, alors même qu'ils ont déjà été détectés dans les EH.

En ce qui concerne les résidus « bioaccumulables », on notera que très peu d'entre eux ont déjà été recherchés dans les effluents hospitaliers malgré la consommation importante de certains d'entre eux (*e.g.* amiodarone, plusieurs kilos par an dans un hôpital de taille moyenne). À l'heure actuelle, seuls l'éconazole, le tamoxifène et l'éthinylestradiol ont déjà été mesurés (et détectés) dans les EH, et seuls le tamoxifène et l'éthinylestradiol ont déjà fait l'objet de mesures d'écotoxicité.

Au final, dans l'état actuel des connaissances, ces deux méthodes de priorisation complémentaires peuvent être utilisées conjointement pour la gestion des résidus pharmaceutiques des effluents hospitaliers. Dans cette optique, il est utile de rappeler que chacune de ces deux listes est également basée sur des éléments quantitatifs : les résidus « écotoxiques » retenus correspondent à des résidus détectés à des concentrations fortes dans la littérature internationale, et les résidus « bioaccumulables » retenus correspondent à des résidus fortement consommés dans les hôpitaux étudiés.

On notera enfin que certaines molécules identifiées comme prioritaires *via* ces approches sont également présentes dans des listes réglementaires récentes. On peut notamment citer ici le diclofénac, l'éthinylestradiol et l'estradiol qui ont été classés, dans un récent amendement de la directive européenne sur les substances prioritaires [17], parmi les substances qui doivent désormais faire l'objet d'une surveillance. Par ailleurs, le clotrimazole fait partie des 400 substances (dont vingt résidus pharmaceutiques) d'intérêt prioritaire identifiées par la convention OSPAR 92 en raison de sa persistance dans l'environnement et pour sa toxicité vis-à-vis des organismes marins [18].

Conclusion et perspectives

Les deux approches présentées dans cet article ont permis de mettre en évidence au total 29 résidus pharmaceutiques d'intérêt prioritaire pour la gestion des effluents hospitaliers, dont 14 ont été choisis principalement en raison de leur écotoxicité, et 14 autres principalement en raison de leur bioaccumulabilité. Enfin, un résidu a été retenu pour les deux raisons à la fois (éthinylestradiol). Au sein de ces 29 molécules, on retrouve tous les groupes thérapeutiques, des hormones aux anti-inflammatoires, en passant par les antiviraux, les antifongiques ou encore les antidépresseurs.

Cette première liste de molécules prioritaires est mise à la disposition des divers acteurs en charge de l'amélioration de la gestion des effluents hospitaliers (hôpitaux, collectivités locales, services de l'État, industriels du traitement de l'eau…). Elle fournit une référence utilisable pour le pilotage des différentes actions visant à diminuer l'impact des RP sur les écosystèmes :

- gestion en amont des résidus pharmaceutiques, comme cela est déjà fait en médecine nucléaire (*i.e.* stockage des urines issues de ces services le temps de la décroissance radioactive de l'iode 131), *via* la mise en place d'unités de traitement adaptées ;
- développement de la « green pharmacy », *via* la synthèse de molécules de substitution moins écotoxiques, ou *via* l'ajout de groupements chimiques favorisant leur biodégradabilité (*e.g.* ifosfamide/glufosfamide [19]) ;
- amélioration de la dégradation des molécules au sein des stations d'épuration (allongement du temps de séjour, ozonation…).

Cette liste est, bien sûr, perfectible compte tenu des informations encore très limitées disponibles à ce jour. Pour l'améliorer, plusieurs pistes peuvent être suivies. En premier lieu, il sera nécessaire de lancer des campagnes d'analyses pour les RP qui n'ont jamais été dosés dans les effluents hospitaliers, ni même ailleurs (autres effluents, milieux naturels), et qui pourraient se révéler dangereux pour les écosystèmes aquatiques, en raison de leur écotoxicité ou de leur bioaccumulation. La principale raison de ce manque est due à la difficulté qu'il y a à analyser certains RP dans les effluents complexes tels que les EH. L'amélioration des techniques analytiques pour les RP des deux listes établies est donc une priorité. Concernant la nature des effluents à analyser, il est maintenant nécessaire d'effectuer des campagnes de mesures à la sortie des différents types d'établissement (petits et grands hôpitaux, établissements psychiatriques, gérontologiques…), ainsi que dans différentes zones géographiques, pour une vision représentative des EH sur le plan national. Les résultats obtenus permettront d'ajuster le scénario du « pire cas » établi, mais aussi d'affiner les connaissances sur les concentrations observées dans les effluents en fonction des diverses activités menées au sein des hôpitaux.

Il est également nécessaire d'acquérir des données d'écotoxicité pour les RP qui n'ont jamais été testés sur aucun organisme. Concernant le cas particulier de l'accumulation des contaminants dans les chaînes trophiques (bioamplification), les besoins sont encore plus criants car aucun travail mettant en œuvre ce type d'expérimentation n'a été réalisé à ce jour pour ces résidus. C'est pourquoi des travaux viennent de débuter dans notre laboratoire sur la bioamplification des RP, avec le tamoxifène et le ritonavir comme molécules modèles. Les premiers résultats obtenus

montrent la très forte capacité de ce type de molécules à se concentrer dans les microalgues qui constituent la base de bien des chaînes trophiques aquatiques.

Avant de conclure, il est nécessaire de rappeler que ce travail porte uniquement sur la dangerosité des RP pour les écosystèmes. Le rejet des effluents hospitaliers dans les milieux aquatiques, après un traitement inefficace pour ces résidus, peut également poser des problèmes sanitaires non traités ici. C'est par exemple le cas lorsque les milieux de rejets concernés sont connectés avec la nappe phréatique locale utilisée pour la production d'eau potable.

Les auteurs remercient le Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE) et les partenaires du site pilote SIPIBEL pour le soutien de leurs travaux dans le domaine.

Références

[1] Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E., Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment - A review, *Sci. Total Environ.*, **2012**, *429*, p. 123.

[2] Kümmerer K., Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - A review. *Chemosphere*, **2001**, *45*, p. 957.

[3] Boillot C., Bazin C., Tissot-Guerraz F., Droguet J., Perraud M., Cetre J.C., Trepo D., Perrodin Y., Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities, *Sci. Total Environ.*, **2008**, *403*, p. 113.

[4] Kümmerer K., The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - Present knowledge and future challenges, *J. Environ. Manag.*, **2009**, *90*, p. 2354.

[5] Langford K.H., Thomas K.V., Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works, *Environ. Int.*, **2009**, *35*, p. 766.

[6] Verlicchi P., Galletti A., Petrovic M., Barceló D., Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options, *J. Hydrol.*, **2010**, *389*, p. 416.

[7] Le Corre K.S., Ort C., Kateley D., Allen B., Escher B.I., Keller J., Consumption-based approach for assessing the contribution of hospitals towards the load of pharmaceutical residues in municipal wastewater, *Environ. Int.*, **2012**, *45*, p. 99.

[8] Lin A.Y.-C., Tsai Y.-T., Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities, *Sci. Total Environ.*, **2009**, *407*, p. 3793.

[9] Chang X., Meyer M.T., Liu X., Zhao Q., Chen H., Chen J.-A., Qiu Z., Yang L., Cao J., Shu W., Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China, *Environ. Pollut.*, **2010**, *158*, p. 1444.

[10] Kosma C.I., Lambropoulou D.A., Albanis T.A., Occurrence and removal of PPRPs in municipal and hospital wastewaters in Greece, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *179*, p. 804.

[11] Kidd K.A., Blanchfield P.J., Mills K.H., Palace V.P., Evans R.E., Lazorchak J.M., Flick R.W., Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2007**, *104*, p. 8897.

[12] Brackers de Hugo A., Bony S., Devaux A., Guitton J., PerrodinY., Ecotoxicological risk assessment linked to the discharge by hospitals of bioaccumulative pharmaceuticals into aquatic media: the case of mitotane, *Chemosphere*, **2013**, *93*, p. 2365.

[13] Orias F., Perrodin Y., Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: A review, *Sci. Total Environ.*, **2013**, *454-455*, p. 250.

[14] ECB (European Chemicals Bureau), *Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission directive 93/67/EEC*, **2003** (http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/public-health/risk_assessment_of_biocides/doc/tgd/tgdpart2_2ed.pdf).

[15] Oaks J.L., Martin Gilbert M.Z.V., Watson R.T., Meteyer C.U., Rideout B.A., Shivaprasad H.L., Shakeel A., Iqbal Chaudhry M.J., Arshad M., Mahmood S., Ahmad A., Khan A.A.. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan, *Nature*, **2004**, *427*, p. 630.

[16] Jean J., Perrodin Y., Pivot C., Trepo D., Perraud M., Droguet J., Tissot-Guerraz F., Locher F., Identification and prioritization of bioaccumulable pharmaceutical substances discharged in hospital effluents, *J. Environ. Manag.*, **2012**, *103*, p. 113.

[17] European Parliament, Directive 2013/39/UE du 12 août **2013**.

[18] Colette-Bregand M. *et coll.*, Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques - État des lieux et perspectives, Éditions Ifremer, **2009**.

[19] Kümmerer K., Al-Ahmad A., Bertram B., Wießler M., Biodegradability of antineoplastic compounds in screening tests: influence of glucosidation and of stereochemistry, *Chemosphere*, **2000**, *40*, p. 767.

Y. Perrodin

F. Orias

Yves Perrodin est directeur de recherche MEDDE, directeur adjoint du Laboratoire LEHNA (UMR 5023 CNRS/Université Lyon 1/ ENTPE), et responsable de l'équipe IPE (Impact des polluants sur les écosystèmes) du site ENTPE (École Nationale des Travaux Publics de l'État)*.

Frédéric Orias est doctorant dans l'équipe IPE*.

* Université de Lyon, ENTPE, Laboratoire d'Écologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés (LEHNA), UMR CNRS 5023, 2 rue Maurice Audin, F-69518 Vaulx-en-Velin Cedex.
www.entpe.fr (ENTPE/Recherche/Lehna)
Courriels : yves.perrodin@entpe.fr ; frederic.orias@entpe.fr

Stockholm Junior Water Prize 2014

Chaque été, Stockholm accueille le « gotha de l'eau » pour une semaine internationale* qui conjugue colloques scientifiques, exposition et remises de prix prestigieux, dont le Stockholm Junior Water Prize, prix international de l'eau des 15-20 ans.
Vous avez engagé des travaux scientifiques dans ce domaine de l'eau ? Accompagnez-les pour participer à ce concours qui valorise les solutions innovantes visant à améliorer la protection et la gestion des ressources en eau. Trois premiers prix sont décernés pour la sélection française dans les catégories « Techniques innovantes », « Action de terrain » et « Mobilisation d'un public ». L'un des projets, sélectionné par le jury, participera à la finale à Stockholm.

- **Inscription avant le 28 mars 2014**.
  www.juniorwaterprize.fr

* du 31 août au 5 septembre 2014 : www.worldwaterweek.org

Une équipe française récompensée pour ses recherches sur les réactions de l'eau avec l'ozone

Depuis 1989, le comité de la revue *Ozone: Science and Engineering* décerne tous les deux ans le prix Harvey Rosen – un des pionniers du domaine – à l'équipe scientifique y ayant publié le meilleur article scientifique. En 2013, cette reconnaissance internationale a été attribuée pour la 2e fois depuis sa création à des chercheurs français. L'équipe, rattachée à Veolia Environnement et à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR), a proposé une méthodologie permettant, à partir de résultats de laboratoire, de construire un outil de simulation applicable sur site pour pouvoir régler au mieux les installations de désinfection de l'eau par l'ozone*. Le prix leur a été remis lors du congrès de l'International Ozone Association fin septembre dernier à Las Vegas.

* Mandel P., Maurel M., Lemoine C., Roche P., Wolbert D., How bromate and ozone concentrations can be modelled at full scale based on lab-scale experiments: A case study, *Ozone: Science and Engineering*, **2012**, *34*, p. 280.

Le dossier de *L'Actualité Chimique*

- Ce dossier est publié pour sensibiliser un grand nombre de lecteurs intéressés aux développements actuels dans le domaine des sciences chimiques. Il s'appuie sur des résultats de recherches pouvant avoir d'importantes conséquences, soit dans le domaine purement scientifique, soit par leurs applications.

- Il s'adresse à un large public de scientifiques : étudiants, chercheurs, professeurs, industriels... désireux de comprendre les évolutions scientifiques, ou tout simplement curieux.

Ce dossier est détachable : n'hésitez pas à le faire lire autour de vous !

L'Actualité Chimique
SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63
redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org