



Doctorat Université Libanaise

THESE

Pour obtenir le grade de Docteur délivré par

L'Ecole Doctorale des Sciences et Technologie

(Université Libanaise)

Spécialité : Chimie de l'environnement

Présentée et soutenue publiquement par

Helmieh AMINE

le 18 septembre 2012

**Evaluation de l'exposition liée à la présence de contaminants
organiques dans les zones de transition en Méditerranée**

Directeur de thèse : **Elena Gomez**

Co-encadrement de la thèse : **Jalal Halwani**

Membre du Jury

Mme Zaynab SAAD, Doyen de L'École Doctorale de Sciences et de Technologie, Université Libanaise, président

Mme Claude CASELLAS, Professeur, Université Montpellier I, examinateur

M. François GALGANI, Chef de projet, Ifremer, rapporteur

M. Wajdi NAJEM, Professeur, Vice-président de l'Université Saint-Joseph, Liban, rapporteur

Mme Elena GOMEZ, Maître de conférences, Université Montpellier I, Directeur de thèse, invité

M. Jalal HALWANI, Professeur, Université Libanaise, Co-directeur de thèse, invité

Mme Véronique KAZPARD, Professeur, Université Libanaise, invité



UNIVERSITE MONTPELLIER 1

**UNITES DE FORMATION ET DE RECHERCHE DES SCIENCES
PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES**

Evaluation de l'exposition liée à la présence de contaminants organiques dans les zones de transition en Méditerranée

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER 1

**ECOLES DOCTORALES : Systèmes Intégrés en Biologie, Agronomie, Géosciences, Hydrosciences,
Environnement (UMI)**

FORMATION DOCTORALE : Sciences de l'eau dans l'environnement continental

N° SECTION CNU : 86 – Eaux Continentales et Société

PAR

Helmieh AMINE

Soutenue le 18 septembre 2012 à Beyrouth

Membre du Jury

Mme Zaynab SAAD, Doyen de L'École Doctorale de Sciences et de Technologie, Université Libanaise, président

Mme Claude CASELLAS, Professeur, Université Montpellier I, examinateur

M. François GALGANI, Chef de projet, Ifremer, rapporteur

M. Wajdi NAJEM, Professeur, Vice-président de l'Université Saint-Joseph, Liban, rapporteur

Mme Elena GOMEZ, Maître de conférences, Université Montpellier I, Directeur de thèse, invité

M. Jalal HALWANI, Professeur, Université Libanaise, Co-directeur de thèse, invité

Mme Véronique KAZPARD, Professeur, Université Libanaise, invité

Résumé

De nombreuses familles de polluants organiques en provenance de différentes sources se retrouvent dans les milieux aquatiques continentaux et littoraux. Ces molécules, dont les lipophiles et les persistantes, sont souvent présentes à l'état de trace dans la fraction dissoute. L'utilisation de compartiments concentrateurs comme les sédiments rend alors plus accessible l'évaluation des concentrations ambiantes du milieu.

L'objectif de la thèse a été d'évaluer l'exposition en zones côtières aux différentes familles de contaminants organiques « émergents » incluant les filtres UV, les alkylphénols et les alkylphénols polyéthoxylés, ainsi que « persistants-classiques » incluant les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les polychlorobiphényles *via* les sédiments et, éventuellement, les eaux. Un important effort de recherche a été accordé à l'étude des variations spatiales et temporelles des contaminants sélectionnés dans les sédiments, permettant ainsi l'acquisition d'un premier jeu de données nationales au Liban représentatif pour ces familles de contaminants.

Trois rivières en Méditerranée orientale et leur environnement côtier ont été pris comme cas d'étude en plus de la côte d'une petite ville et ses sites portuaires qui ont été sélectionnés afin de compléter l'étude en milieu côtier. Un premier aperçu des niveaux de ces contaminants hydrophobes dans les zones côtières recevant des apports typiques de la Méditerranée orientale est ainsi fourni. Les résultats des analyses chimiques ont clairement montré l'impact des rejets des effluents non traités dans les zones côtières *via* les entrées des rivières et les déversements directs le long de la côte, en absence des activités récréatives (pour les filtres UV) et de rejets industriels (pour les alkylphénols et les alkylphénols polyéthoxylés). Les zones de transition peuvent être à l'origine de la contamination de l'environnement côtier des trois rivières par ces polluants émergents en absence des apports marins. Des concentrations élevées en hydrocarbures aromatiques polycycliques et en polychlorobiphényles ont été mesurées dans les sédiments prélevés en milieu côtier. Cette contamination a persisté des années après la marée noire qui a envahit la côte Est-Méditerranéenne en 2006. Nos résultats globaux indiquent que les concentrations mesurées dans les sédiments des trois rivières étudiées et du littoral peuvent être classées parmi les niveaux les plus élevés détectés dans le pourtour du bassin Méditerranéen et pouvant induire des effets toxiques chez le biota aquatique.

Ce travail peut être d'une importance primordiale pour la région Est-Méditerranéenne, et plus particulièrement pour le Liban, un pays qui, bien qu'il soit signataire de la convention de Barcelone pour la protection de la mer Méditerranée et impliqué dans la surveillance de la qualité de son milieu marin, souffre jusqu'à présent des rejets de différents types d'effluents non traités le long de ces côtes en absence des stations d'épuration.

Mots clés: exposition, contaminants organiques, sédiments, zones de transition, zones côtières, Méditerranée.

Title: Exposure assessment of organic contaminants in Mediterranean transition zones

Abstract

Many organic pollutants issued from different sources are present into freshwater and coastal waters. Since these lipophilic contaminants are present at trace levels in water, accumulator compartments such as sediments can be used to assess their concentration in aquatic systems.

The objective of the thesis was to assess the exposure in coastal areas to the various families of organic contaminants namely "emerging pollutants" including UV filters, alkylphenols, alkylphenol polyethoxylates, and "persistent pollutants" including polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls *via* sediments and water. A major research effort has been given to investigate spatial and temporal dynamics of the selected pollutants in sediment, allowing the acquisition of a first set of national data in Lebanon.

Three rivers and their coastal environment in the eastern Mediterranean have been taken as a case study in addition to a small city coast that was selected to complete the study in the coastal environment. A first overview of the levels of these hydrophobic contaminants in coastal areas receiving typical eastern Mediterranean inputs is thus provided. The results of chemical analyzes have clearly shown the impact of discharges of untreated effluents into coastal areas *via* rivers inputs and direct discharges along the coast, without recreational activities (for UV filters) and industrial effluents discharges (for alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates). Transition zones may act like a source of contamination of the three rivers coastal environment in the absence of marine inputs. Elevated concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls were measured in sediments from coastal environments. This contamination has persisted for years after the oil spill that has invaded the Mediterranean coast in 2006. Our overall results indicate that organic pollutants concentrations in sediments of the three studied rivers and the coastline can be classified among the highest levels detected in the Mediterranean basin and may induce toxic effects in aquatic biota.

This work may be of paramount importance for the East-Mediterranean region, and particularly for Lebanon, a country which, despite being a signatory to the Barcelona Convention for the Protection of the Mediterranean Sea and is, subsequently involved in monitoring the quality of its marine environment, suffers far different types of discharges of untreated effluent along its coast in the absence of wastewater treatment plants.

Keywords: exposure, organic contaminants, sediments, transition zones, coastal zones, Mediterranean Sea.

*My opinion is right, that could be proven wrong,
and the other opinion is wrong, that may be proven to be right.
Imam Shafī'i (766-820).*

Cette phrase n'a eu de cesse de me faire écho tout au long de ce parcours.

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail. Je suis très heureuse de pouvoir compter sur Madame Zaynab SAAD, Doyen de l'École Doctorale des Sciences et Technologie (EDST) de l'université libanaise en tant que président de mon jury de thèse. Merci également à Messieurs Wajdi NAJEM Professeur à la Faculté d'Ingénierie et Vice-président de l'Université Saint-Joseph, Liban, et François GALGANI, Chef de Projet au laboratoire Environnement Ressources Provence-Azur-Corse de l'Ifremer. Un très grand merci à Madame Véronique KAZPARD, Chercheur à la Plateforme PRASE de Hadath. Merci d'avoir consacré du temps à lire ce rapport et de participer à la soutenance de cette thèse.

Cette thèse n'aurait pas pu être réalisée sans le concours de nombreuses personnes et des différentes collaborations effectuées notamment entre l'association AZM et l'université libanaise, l'École Doctorale des Sciences et Technologie de l'université libanaise et l'École Doctorale SIBAGHE - Systèmes Intégrés en Biologie, Agronomie, Géosciences, Hydrosiences, Environnement de l'université Montpellier 1.

Un très grand merci à l'association AZM au nom de son président Monsieur Abdel Illah MIKATI pour la bourse de recherche doctorale qui m'a été accordée. Un grand merci à Messieurs Mohamad KHALIL et Jalal HALWANI pour leur aide lors du dépôt du dossier de candidature.

L'échantillonnage réalisé au cours de cette thèse a pu être effectué grâce à l'aide de l'armée libanaise et des agents de la municipalité de Tripoli. Un grand merci aux soldats qui nous ont accompagnés lors des campagnes d'échantillonnage de Nahr El-Baréd et de Nahr El-Kébir, d'une part pour leur gentillesse et d'autre part pour avoir pris le temps de soigner ma blessure...

Un grand merci à Monsieur Mohamad KHALIL, directeur du Centre AZM pour la Recherche en Biotechnologies et ses Applications pour sa disponibilité, ainsi qu'à toute l'équipe de la plateforme AZM pour leur aide lors des extractions des échantillons d'eau.

Je tiens également à remercier Monsieur Fouad ZIADEH, Professeur à la faculté de santé publique de l'université libanaise, pour les discussions intéressantes et son aide avec les analyses des matrices en SPSS.

Je tiens à remercier Madame Fabienne PETITE, directrice de la fédération SCALE (SCiences Appliquées à L'Environnement), laboratoire de microbiologie du froid-UPRES 2123 de l'université de Rouen, et Messieurs Thierry LAUGIER, responsable du Laboratoire Environnement-Ressources à l'Ifremer de Sète, et Roger Moussa Directeur de recherche à l'INRA de Montpellier, d'avoir participé à mes comités de pilotage de thèse. Merci également pour tout l'intérêt que vous avez porté à ces travaux.

Dans mon laboratoire d'accueil « Hydrosiences », je tiens à remercier Professeur Claude CASELLAS de m'avoir accueilli au sein du laboratoire Science de l'Environnement et Santé Publique. Merci d'avoir accepté de juger ce travail. Merci également pour votre disponibilité à chaque fois que j'ai eu besoin de vos services. Merci pour les discussions, pour les promenades, les aventures et les poissons...

Un très grand merci à ma directrice de thèse : Elena GOMEZ, pour tous le temps consacré à cette thèse. Tes approches complémentaires des questions à traiter m'ont été bénéfiques. Merci pour ton suivi et ton soutien tout au long de la thèse. Je tiens particulièrement à te remercier de m'avoir permis de participer à des projets internationaux, qui vont me permettre de me confronter au monde de la recherche. Merci de ton soutien dans mes débuts et de ta patience tout au long de ces années. Merci également d'avoir considéré mon goût pour le travail bibliographique et d'avoir lu mes longs rapports. C'est toi qui m'a initié à la passionnante recherche scientifique en chimie de l'environnement et qui m'a tout appris quant à la rédaction scientifique. Il est des personnes qui marquent une vie, tu as profondément et positivement marqué la mienne, tu as été un réel soutien pour ces années thèse.

Un très grand merci à mon co-directeur de thèse : Professeur Jalal HALWANI. Merci de m'avoir proposé cette idée initiale de se lancer dans l'aventure « rivières du Nord du Liban ». Merci de m'avoir donné votre confiance pour participer à la formation en taxonomie marine en Turquie. Merci de m'avoir donné de telles conditions matérielles pour pouvoir mener à bien ces travaux de thèse. Je tiens particulièrement à vous remercier pour votre disponibilité, vos conseils et votre soutien dans mes débuts et de votre patience tout au long de ces années. Merci de m'avoir donné votre confiance pour enseigner à l'université de technologie et de sciences appliquées libano-française au département des sciences de l'environnement, c'était une expérience inoubliable !

Un grand merci à Madame Hélène FENET, enseignant-chercheur de l'université Montpellier1, d'avoir suivi mes travaux de thèse et de l'intérêt que vous y avez porté. Merci pour votre aide lors de mes premiers jours à Hydrosiences. Merci pour votre aide quant au démarrage de l'étude des eaux usées, pour les corrections de l'article filtres UV et d'avoir consacré du temps à lire ces quelques pages dans des délais restreints....

Merci à Abdel, pour toute l'énergie qui transite sans arrêt dans le labo... Merci pour la préparation des échantillons. Un super merci pour toi Super' David pour toute l'aide et tous les conseils précieux que tu m'as donné... merci de ta patience. Merci à Mireille pour sa patience et sans qui mon dernier séjour en France ainsi que mon retour au Liban n'auraient pas été possibles. Un grand merci pour tes qualités humaines, ta constante attention à l'égard des autres et ta bonne humeur si rafraîchissante. Merci à Nicole de m'avoir fait une place sous les hôtes et d'une manière générale à toute l'équipe : Aurélie, Zhi, Arthur, Audrey et Morgane ... pour leur aide.

Merci aux amis de toute part pour leur soutien, leurs encouragements, leurs conseils et leurs grandes sympathies, compagnons de thèse ou non, Saad, Sabrine, Amira, Mariam et bien d'autres ...

Merci à ma famille qui m'a toujours soutenu de quelques façons que ce soit tout au long de mon parcours. Merci mamia, mon ange, pour ton amour, ta présence, ton aide et très grand soutien depuis toujours.

Enfin, même si un thésard consacre beaucoup de temps à sa thèse, il est important de sentir la présence de ses proches, aussi, merci à toi Bili pour ton soutien inconditionnel et sans faille, particulièrement lors de la dernière partie de cette thèse qui ne fût pas la plus mince affaire ...

Merci pour ces années de thèse que l'on a pu vivre ensemble, de m'avoir fait rire dans les moments difficiles. J'espère pouvoir te procurer le même soutien pour notre vie ensemble. Merci pour les très bons moments que j'ai vécus à te suivre le long de la côte d'El-Mina, j'en garde d'excellents souvenirs. Merci pour tous les efforts que tu as faits pour m'aider en mission malgré les odeurs et les petits insectes sur l'eau ! Surtout mille mercis pour toute ton aide et ton soutien en diverses occasions. Merci de ton amour et de tes attentions qui, même à l'autre bout du monde, m'ont permis de trouver un sacré réconfort par moments.

Cette thèse représente l'aboutissement de ma formation et je l'espère le début de ma vie de chercheur.

Ce travail a donné lieu aux publications et aux communications internationales suivantes :

Communications par affiche

- I. Les filtres UV dans l'environnement aquatique: Validation de 2 méthodes d'extraction SPE et MAE : Identification et Quantification des molécules extraites par GC-MS/MS.

Amine H., Gomez E., Halwani J.

Journées scientifiques de l'EDST, Hadath campus, **Beyrouth, Liban**, février 2010.

- II. Occurrence of Sun-blocking agents in sediments from East-Mediterranean effluent-impacted Rivers.

Amine H., Gomez E., Halwani J.

Université Libanaise, EDST, Journées scientifiques du centre Azm pour la recherche en biotechnologies et ses applications, Laboratoire des Sciences de l'eau et de l'environnement LSEE, **Tripoli, Liban**, février 2012.

- III. UV filters from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones.

Amine H., Gomez E., Halwani J.

Journées scientifiques de l'EDST, Hadath campus, **Beyrouth, Liban**, Juin 2012.

Communications orales

- I. Emerging contaminants in the aquatic ecosystem: extraction, analysis and Biomonitoring.

Amine H., Gomez E., Halwani J.

INOC (Inter Islamic Science and Technology Network on Oceanography) training on marine pollution, Université Bahçeşehir, Istanbul-Turquie, septembre 21, 2010.

- II. Les perturbateurs endocriniens dans l'environnement aquatique : méthodes d'extraction et d'analyse.

Amine H., Gomez E., Halwani J.

Séminaire centre AZM 2011, **Tripoli-Liban**, janvier 2012.

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

Amine H., Gomez E., Halwani J., Casellas C., Fenet H. Marine.

ITU/MEDFRIEND: international conference on sediment transport modeling in hydrological watersheds and rivers, November 14-16, 2012, Istanbul, Turkey.

Publications

- I. Les écrans UV, nouveaux polluants émergents dans l'environnement aquatique: Extraction, Identification et Quantification des molécules. **Amine H.**, Gomez E., Halwani J. Proceedings de l'E3D 2012 : Eau, Déchets et Développement durable, 21-24 mars 2012, Agadir, Maroc (Annexe 7).
- II. UV filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene and ethylhexyl dimethyl PABA, from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones. **Amine H.**, Gomez E., Halwani J., Casellas C., Fenet H. Marine pollution bulletin 64 (2012) 2435–2442.

Table des matières

Liste des tableaux	18
Liste des figures	20
Liste des photographies	22
Liste des abréviations	23
Introduction	26
Chapitre 1. Synthèse bibliographique	38
1. Les filtres UV dans l'environnement	40
1. 1. Contexte réglementaire, production mondiale et usages	41
1. 2. Occurrence dans l'environnement	45
1. 2.1. Voies d'entrée directe par activités récréatives	47
1. 2.2. Voies d'entrée indirecte par les eaux usées	48
1. 3. Dégradation dans l'environnement	58
1. 4. Métabolisation chez l'homme	63
1. 5. Activité biologique des filtres UV	64
1. 6. Synthèse sur les filtres UV	67
2. Les alkylphénols (AP) et les alkylphénols polyéthoxylés (AP_nEO) dans l'environnement	68
2. 1. Production mondiale et usages	70
2. 2. Contexte réglementaire	72
2. 3. Occurrence dans l'environnement	74
2. 4. Dégradation dans l'environnement	88
2. 5. Activité biologique des AP et des AP _n EO	91
2. 6. Synthèse sur les AP et les AP _n EO	95
3. Les contaminants organiques persistants et classiques : les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les PolyChloroBiphényles (PCB)	97
3. 1. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	97
3. 1.1. Origines des hydrocarbures aromatiques polycycliques	103
3. 1.2. Outils d'identification des sources : approche moléculaire	105
3. 2. Les PolyChloroBiphényles	107
3. 3. Réglementation	113
4. Les méthodes d'analyse	116
5. Bilan de la synthèse bibliographique	119
Chapitre 2. Objectifs	121

Chapitre 3. Matériel et méthodes	126
1. Sites d'étude	128
1. 1. Les rivières côtières	130
1. 1.1. Rivière El-Kébir : Cadre géographique et anthropisation	132
1. 1.2. Rivière El-Baréd : Cadre géographique et anthropisation	134
1. 1.3. Rivière Abou Ali : Cadre géographique et anthropisation	135
1. 1.4. La côte de la ville d'El-Mina	139
2. Echantillonnage	140
2. 1. Stratégie d'échantillonnage	141
2. 2. Les eaux	143
2. 3. Les sédiments	144
3. Réactifs et matériels	146
3. 1. Réactifs	146
3. 1.1. Substances sélectionnées	146
3. 1.2. Etalons internes	148
3. 1.3. Solvants	149
4. Méthodes d'extraction	150
4. 1. Extraction en phase solide (Solid Phase Extraction : SPE)	150
4. 2. Extraction assistée par micro-ondes (Microwave Asisted Extraction : MAE)	151
4. 3. Dérivatisation par silylation	154
5. Méthodes d'analyse	154
6. Validation des méthodes	162
6. 1. Validation des méthodes d'extraction et d'analyse des FUV, des AP, des AP _n EO, des HAP et des PCB pour les matrices « Eaux »	162
6. 2. Validation des méthodes d'extraction et d'analyse des écrans UV, des AP, des AP _n EO, des HAP et des PCB pour la matrice « Sédiment »	164
6. 3. Résultats de la validation	166
6. 3.1. Validation des méthodes d'extraction et d'analyse dans les eaux	167
6. 3.2. Validation des méthodes d'extraction et d'analyse dans les sédiments	167
6. 3.3. Résultats de la validation pour les eaux et les sédiments	168
6. 4. Bilan de la validation « eau » et « sédiment »	173
7. Études statistiques	174
Chapitre 4. Les filtres UV, éthylhexyle methoxycinnamate, octocrylène et éthylhexyle diméthyle PABA, dans les sédiments des zones de transition et des zones côtières Est-Méditerranéennes impactées par des déversements des eaux usées non traitées.	177

UV filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene and ethylhexyl dimethyl PABA from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones.	185
--	-----

Chapitre 5. Les alkylphénols et les alkylphénols polyéthoxylés dans les sédiments et les eaux des zones de transition et des zones côtières Est-Méditerranéennes impactées par des déversements des eaux usées non traitées.	208
Alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates contamination from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones in a developing country.	212
Chapitre 6. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les polychlorobiphényles dans les sédiments et les eaux des zones de transition et des zones côtières : un contexte Est-Méditerranéen.	241
Conclusions et perspectives	268
Bibliographie	279
Annexes	316
Annexe 1.	317
Sites de prélèvements des trois rivières et de la côte de la ville d'El-Mina.	
Annexe 2.	319
Photographies des sites de prélèvements le long des trois rivières et de la ville d'El-Mina en Méditerranée orientale.	
Annexe 3.	322
Description des sites de prélèvements des sédiments prélevés en Méditerranée occidentale.	
Annexe 4.	328
Détermination de la granulométrie.	
Annexe 5.	330
Résultats de l'analyse des prélèvements ponctuels d'eau des trois rivières et de la côte d'El-Mina.	
Annexe 6.	334
Résultats bruts de l'analyse des 16 HAP et des 6 PCB dans les sédiments des trois rivières et de la côte d'El-Mina.	
Annexe 7.	338
Article accepté par le colloque international E3D'12 – Eaux Eau, Déchets & Développement Durable 2012- 21 au 24 mars 2012-Agadir, Maroc.	

Liste des Tableaux

Tableau 1. Filtres UV autorisés par l'Union Européenne (Communauté Européenne, 1976).	42
Tableau 2. Les filtres UV prioritaires pour une évaluation des risques environnemental et humain.	43
Tableau 3. Tonnage des filtres UV considérés comme Prioritaires par l'agence de l'environnement au Royaume-Unis (Environment Agency-UK, 2008).	44
Tableau 4. Propriétés des filtres UV retrouvés le plus fréquemment dans l'environnement.	46
Tableau 5. Concentrations des filtres UV dans les stations d'épuration.	50
Tableau 6. Niveaux de contamination dans le milieu aquatique en filtres UV.	52
Tableau 7. Niveaux de contamination des sédiments en filtres UV.	55
Tableau 8. Niveaux de contamination du biota en filtres UV.	56
Tableau 9. Écotoxicité in vivo de certains filtres UV retrouvés dans les matrices eau et sédiment.	66
Tableau 10. Propriétés des alkylphénols et des alkylphénols polyéthoxylés.	70
Tableau 11. Normes de qualité environnementale (NQE) de l'Union Européenne, concentrations maximales permises (CMP) des Pays-Bas et critères de recommandations chroniques (CrRCh) de l'agence de protection de l'environnement aux États-Unis.	73
Tableau 12. Concentrations en AP et en AP _n EO dans les stations d'épuration.	75
Tableau 13. Niveaux de contamination des eaux continentales en AP (nd : non détecté).	79
Tableau 14. Concentrations maximales en AP et en AP _n EO dans le milieu marin.	81
Tableau 15. Concentrations des AP et AP _n EO dans les sédiments (LQ : Limite de quantification ; nd : non détecté).	84
Tableau 16. Niveaux de contamination des organismes marins en AP et en AP _n EO.	87
Tableau 17. Principaux effets d'une exposition aux AP _n EO en milieu contrôlé sur les poissons (d'après la revue de Mills and Chichester, 2005).	92
Tableau 18. Niveaux de contamination de l'eau (phases dissoute et particulaire) pour différents sites Méditerranéens et mondiaux en HAP et en PCB totaux.	98
Tableau 19. Niveaux de contamination des sédiments en HAP totaux pour différents sites Méditerranéens et non Méditerranéens. (* Source : Latimer and Zheng, 2003) (p.s : poids sec).	99
Tableau 20. Valeurs des indices moléculaires en fonction des différentes sources d'après l'étude bibliographique et critique de Yunker et al. (2002) et celles des eaux usées et de divers sédiments d'après Aldarondo-Torres et al. (2010) et Yunker et al. (2012).	107
Tableau 21. Niveaux de contamination des sédiments en 7 PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) pour différents sites Méditerranéens et non Méditerranéens.	110
Tableau 22. Norme de qualité environnementale (NQE) provisoire pour les eaux maritimes intérieures et territoriales dans le cadre de la DCE pour certains HAP (Concentration totale, dissoute et particulaire).	114
Tableau 23. Concentrations observées dans les sédiments pouvant induire des effets biologiques déterminées par l'EPA pour les HAP et les PCB (d'après Ingersoll et al. 2000).	115

Tableau 24. Récapitulatif des caractéristiques des 4 familles de contaminants organiques de cette synthèse bibliographique.	120
Tableau 25. Données sur le débit des 3 rivières sélectionnées au Nord du Liban (d'après Al Hajjar, 1997).	131
Tableau 26. Caractéristiques physicochimiques des filtres UV, des alkylphénols et des alkylphénols polyéthoxylés sélectionnés.	147
Tableau 27. Caractéristiques physicochimiques du PCB 30, du chrysène-D12, du 4-n-Nonylphénol-2,3,5,6-D4,OD et du 4-(3,6-Diméthyle-3-héptyle)-phénol-3,5-D2 diéthoxylé.	148
Tableau 28. Programme MAE pour le nettoyage des liners.	151
Tableau 29. Programme MAE pour l'extraction des contaminants organiques à partir des sédiments.	153
Tableau 30. Les caractéristiques du programme de détection des 3 filtres UV en mode MS/MS et des étalons internes en modes SIM.	156
Tableau 31. Les caractéristiques du programme de détection des AP et des AP _n EO en mode SIM.	158
Tableau 32. Les caractéristiques du programme de détection des 16 HAP en mode SIM.	160
Tableau 33. Les caractéristiques du programme de détection des 6 PCB en mode SIM.	161
Tableau 34. Paramètres de linéarité des méthodes d'analyse dans l'eau et les sédiments (n = 21).	170
Tableau 35. Limites de détection et de quantification de l'analyse des molécules recherchées dans les matrices eau et sédiment.	171
Tableau 36. Rendements d'extraction et coefficients de variation (CV) de l'analyse des molécules d'intérêt dans l'eau et les sédiments à 3 niveaux de concentration (n = 6).	172
Tableau 37. Caractéristiques des méthodes d'analyse développées.	174
Tableau 38. Fréquence et niveaux de détection des trois FUV dans des prélèvements ponctuels d'eau de rivière et d'eau de mer.	183
Tableau 39. Niveaux de contamination des sédiments en HAP et en PCB totaux (p.s : poids sec, na : non analysé, nd : non détecté).	253
Tableau 40. Critères empiriques de qualité des sédiments « SQG » pour l'aide à l'évaluation générale de la toxicité des sédiments marins ou côtiers (1Long et al. 1995; 2MacDonald et al. 2000).	254

Liste des Figures

Figure 1. Tautomérie du 4-tertbutyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.	59
Figure 2. Voies de dégradation et les 2 isomères E et Z de l'EHMC.	60
Figure 3. Voie de dégradation de la BP-3 d'après Negreira et al. (2008).	63
Figure 4. Molécule d'alkylphénol polyéthoxylé.	68
Figure 5. Structures d'un Nonylphénol polyéthoxylé et du <i>p</i> -Octylphénol.	69
Figure 6. Principaux usages des alkylphénols polyéthoxylés (d'après Renner, 1997).	71
Figure 7. Voies de biodégradation du NP _n EO: la voie oxydative hydrolytique (A) et la voie non oxydative hydrolytique (B) (CAP _n EC : nonylphénol polyéthoxylé doublement carboxylé) (d'après Jonkers et al. 2001).	90
Figure 8. Schéma de la fixation de la 17β-œstradiol (A) et du 4-NP (B) au niveau du récepteur aux œstrogènes (d'après Vazquez-Duhalt et al. 2006)	93
Figure 9. Principales rivières libanaises (d'après SDATL, 2003	128
Figure 10. Carte des sites de prélèvement des eaux et des sédiments sur des sites Est-Méditerranéens et plus précisément libanais en 2010 et 2011.	130
Figure 11. Précipitations (mm) en 2011 à Tripoli	131
Figure 12. Tracé et bassin versant de la rivière El-Kébir en plus de la zone de prélèvements (encadrée en rouge) : Un bassin commun entre le Liban et la Syrie (d'après ESCWA, 2006).	133
Figure 13. Tracé et bassin versant de la rivière El-Baréd avec ces 3 secteurs de la source vers l'embouchure en plus de la zone de prélèvements (encadrée en rouge).	135
Figure 14. Tracé et bassin versant de la rivière Abou Ali de la source de Kadisha vers l'embouchure en plus de la zone de prélèvements (encadrée en rouge)	136
Figure 15. Tripoli Al-Fayhaa et la ville d'El-Mina	139
Figure 16. Conditions générales rencontrées à chaque site de prélèvement pour les trois rivières et la côte de la ville d'El-Mina.	142
Figure 17. Spectre de masse de l'octocrylène en full-scan (en haut) et en MS-MS sur l'ion 248 avec une énergie de collision de 1,45 et un Qz de 0,3 (en bas).	157
Figure 18. Chromatogramme en full scan des 16 HAP prioritaires concentrés à 1 mg L ⁻¹	159
Figure 19. Chromatogramme en full scan des 6 PCB concentrés à 1 mg L ⁻¹	161
Figure 20. Chromatogrammes en MS-MS sur l'ion 248, avec détection des ions 165+176+220, d'un extrait d'eau distillée dopé à 5 µg L ⁻¹ d'OC (en haut) et, sur le même ion, d'un extrait blanc d'eau distillée (en bas).	168
Figure 21. Chromatogrammes en MS-MS sur l'ion 178, avec détection des ions 121+132+161, d'un extrait blanc de sédiments (en haut) et d'un extrait de sédiments dopés à 50 ng g ⁻¹ p.s d'EHMC (en bas).	169
Figure 22. Distribution du "fioul" simulée par CYCOFOS du 13 Juillet 2006 au 6 août 2006 (d'après Coppini et al. 2010).	243
Figure 23. Images prises par MODIS.AQUA en 2006 (d'après Coppini et al. 2010).	244
Figure 24. Concentrations moyennes en ng g ⁻¹ de poids sec des HAP totaux (Σ16 HAP) dans les sédiments a/ des trois rivières et b/ des 6 secteurs de la ville d'El-Mina et des PCB totaux (Σ6 PCB) dans les sédiments c/ des trois rivières et d/ des 6 secteurs de la ville d'El-Mina.	249
Figure 25. Profils moléculaires de la contamination en HAP dans les sédiments des trois	257

rivières et des secteurs de la ville d'El-Mina pendant la saison sèche (août et octobre). Les écart-types moyens sont inférieurs à 10%.

Figure 26. Identification des sources de HAP présents dans les sédiments des trois rivières (zones C, T et U), des sites côtiers (MIII, MIV, MV et MVI) et des sites portuaires (Portcom et Portpe): utilisation de différents rapports de concentration. 260

Figure 27. Analyse en composantes principales des sédiments des trois rivières et de la côte de la ville d'El-Mina basée sur les concentrations moyennes (n=2 extractions) des différents contaminants ($\sum 16$ HAP, $\sum 6$ PCB, EHMC, OC, OD-PABA, 4n-NP, 4t-OP, NPm, NP₁EO, NP₂EO, OP₁EO et OP₁EO) en plus des mesures sur site des paramètres physicochimiques (salinité, oxygène dissous et pourcentage de la fraction fine de sédiments) étudiés (données centrées et réduites ; logiciel SPSS.19). 264

Liste des photographies

Photographie 1. La décharge d'Al-Fayhaa à l'embouchure de la rivière Abou Ali.	138
Photographie 2. Prélèvements manuels d'eaux en subsurface en position « contre-courant » (a) et filtration des échantillons (b).	143
Photographie 3. Illustration de la benne Van Veen utilisée pour les faibles profondeurs.	145

Liste des abréviations

ACP : Analyse en Composantes Principales

Acp : Acénaphène

Acpy : Acénaphylène

AhR : récepteur aryl-hydrocarbure

Ant : Anthracène

AP : Alkylphénol

AP_nEO : Alkylphénol Polyéthoxylé

AR : récepteur aux androgènes

B(a)A : Benzo[a]anthracène

B(a)P : Benzo[a]pyrène

B(ghi)P : Benzo[ghi]pérylène

B(k)F : Benzo[k]fluoranthène

BCF : Facteur de Bioconcentration

BP : Benzophénone

CAS : Chemical Abstract Service

Chr : Chrysène

CMR : Cancérigène, Mutagène, incidence sur la Reproduction

CL : Concentration Létale

C18 : chaînes carbonées octadécyl

CV : Coefficient de Variation

DBA : Dibenz[a,h]Anthracène

DDT : Dichlorodiphényltrichloréthane

DCE : Directive Européenne Cadre sur l'eau

EHMC : EthylHexyl MéthoxyCinnamate

ER : Récepteur aux oestrogènes

ERL : "Effect Range Low" (niveau d'effets peu probables)

ERM : "Effect Range Medium" (niveau d'effets probables)

EI : Etalon Interne

Flt : Fluoranthène

Flu : Fluorène

FUV : Filtre UV

GC : "Gas Chromatography" (Chromatographie en phase gazeuse)

GC-MS : chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

HCH : HexaChlorocycloHexane

HPVC : High Production Volume Chemical

Ind : Indeno[1,2,3-cd]Pyrène

INERIS : Institut National (français) de l'Environnement industriel et des Risques

IFREMER : Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la mer

Koc : coefficient de partage carbone organique/eau

Kow : coefficient de partage n-octanol/eau

LD : Limite de Détection

LPVC : Low Production Volume Chemical

LQ : Limite de Quantification

MAE : Microwave Assisted Extraction

Max : Maximum

Min : Minimum

MS : Spectrométrie de masse

MS-MS : Spectrométrie de masse en tandem

Nap : Naphtalène

NP : Nonylphénol

NPm : mixe de Nonylphénols avec différentes ramifications pour la chaîne alkyle

NP_nEO : Nonylphénol Polyéthoxylé

NQE : Normes de Qualité Environnementale

nd : non détecté

n : Nombre

OC : Octocrylène

OD-PABA : Octyl Diméthyl Acide p-AminoBenzoïque

OP : Octylphénol

4-t-OP : 4-tert-Octylphénol

OP_nEO : Octylphénol Polyéthoxylé

p.s : poids sec

PBT : Persistant, Bioaccumulable, Toxique

PCB : Polychlorobiphényles

PCDD : PolyChloroDibenzoDioxines

PCDF : PolyChloroDibenzoFuranes

PCPP : Produits de soins corporels et pharmaceutiques

PE : Perturbateur Endocrinien

Phe : Phénantrène

PR : Récepteur à la Progestérone

Pyr : Pyrène

PEL : "Probable Effect Level" (seuil d'effets probables)

PEC : "Predicted Effect Concentration" (concentration environnementale prédite)

PNEC : "Predicted No-Effect Concentration" (concentration la plus forte probablement sans effet)

r² : Coefficient de corrélation

SDATL : Schéma Directeur d'Aménagement du Territoire Libanais

SPE : Solid Phase Extraction

SPSS: Statistical Package for Social Sciences

STEP : Station d'épuration

SPMD : "Semi-permeable membrane device" (membrane semi-perméable)

TEL : "Threshold effect level" (seuil d'effets potentiels)

US-EPA : Agence américaine de protection de l'environnement

UE : Union européenne

UV : Radiation ultra-violet

UMR : Unité mixte de recherche

vPvB : "very persistent and very bioaccumulative"

INTRODUCTION

Le terme de pollution marine fait l'objet d'une définition, reconnue par l'ensemble de la communauté scientifique internationale (GESAMPⁱ), comme étant "l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, de substances ou d'énergie dans le milieu marin (y compris les estuaires) occasionnant des effets néfastes tels que des nuisances envers les ressources biologiques, des risques pour la santé de l'homme, des entraves aux activités maritimes (y compris la pêche), une altération de la qualité de l'eau de mer du point de vue de son utilisation et une dégradation des valeurs d'agrément".

La pollution chimique est une des modalités de la perturbation anthropique des milieux marins. La zone côtière est à l'interface entre les bassins versants et la mer et elle est affectée à la fois par les activités continentales et les activités liées à l'usage du milieu (transport maritime) (Marchand, 2005). La zone côtière est soumise non seulement à des pollutions accidentelles mais aussi à une pollution chronique liée à des apports d'origines multiples. Les apports de contaminants organiques dans la zone côtière peuvent être diffus comme les retombées atmosphériques ou les apports agricoles, ponctuels avec les rejets urbains ou industriels et intégrés comme les apports par les fleuves et rivières.

Certaines contaminations de nature chimique ont désormais un caractère global par leur étendue géographique ainsi que par la contamination généralisée de la géosphère et de la biosphère. C'est le cas de nombreux composés organiques dont certains sont dorénavant impliqués dans les cycles biogéochimiques naturels pour les décennies à venir, tels que les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les polychloro-p-dibenzodioxines et furanes (PCDD/F) issus de rejets d'activités urbaines et industrielles, ainsi que certains pesticides organochlorés (par exemple l'HexaChlorocycloHexane (HCH), le DichloroDiphénylTrichloroéthane (DDT)...) utilisés dans l'agriculture et d'autres applications de biocides (Erickson, 1997; Bernes, 1998; Tronczynski et al. 1999). Ces substances reconnues persistantes et toxiques s'accumulent dans les zones côtières et estuariennes qui forment des milieux récepteurs importants. Par contre, ce n'est que récemment que d'importants efforts de recherche ont été portés, en Europe (programme POSEIDON, programme BEEP, programme COMPRENDO) et en France (PNETOX, PNSE), afin d'identifier et de caractériser les sources de pressions et les molécules, dites émergentes, susceptibles d'engendrer des effets

ⁱ Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Environmental Protection-GESAMP

toxiques et des perturbations endocriniennes. Dès 2002, l'Agence Américaine de protection de l'environnement (US-EPA) a entrepris des études visant à caractériser les pressions de contamination sur l'ensemble de son territoire. Cette investigation (Focazio et al. 2008) a mis en évidence que d'autres molécules présentant un problème majeur, dans les eaux de surface et les eaux souterraines : les molécules dites émergentes (de part leur nombre de détection et les concentrations mesurées) avec les Produits de soins corporels et pharmaceutiques (PCPP), les pesticides et les agents industriels (plastifiants et détergents). Les données de présence de ces substances organiques, en milieu côtier sont parcellaires et ne permettent pas de conduire une réelle évaluation des risques induits par leur présence.

Les milieux côtiers

Les milieux côtiers sont considérés comme les réceptacles ultimes de la pollution organique en provenance du milieu continental. La littérature témoigne que les zones côtières les plus contaminées sont sous influence urbaine ou industrielle, et celles soumises à un important trafic maritime comme les ports. Les sites naturels et ceux situés au large sont moins touchés. En conséquence d'apports continus *via*, d'une part, les rejets directs des stations d'épuration (STEP) et d'autre part les apports chroniques des eaux continentales, les contaminants organiques rejoignent le milieu côtier.

Afin d'améliorer la qualité des eaux de surface continentales, la réduction des rejets des stations d'épuration est devenue une priorité. En zone côtière, ceci s'est traduit par une augmentation du nombre d'émissaires en mer permettant de rejeter les eaux usées, traitées ou non. La mise en place d'émissaires marins permet de limiter les rejets dans les rivières se déversant dans les zones côtières en les émettant directement à distance de la côte, dans des zones hydrologiques où la dilution et les courants sont plus favorables à la protection de la côte. Cependant, compte tenu de l'augmentation de population et des activités prévues sur les zones côtières dans les années à venir, la spécificité des villes côtières et l'impact de leurs émissaires restent à étudier.

La présence des contaminants organiques dans les milieux côtiers n'est pas aussi bien documentée que leur présence dans les écosystèmes continentaux, surtout dans les pays où aucun traitement préalable n'est effectué. Ainsi, l'intrusion en milieu côtier de ces contaminants peut se

faire par les eaux douces dans lesquelles sont déchargés les effluents domestiques et/ou industriels non traités, mais aussi par les ruissellements urbains ou agricoles, ou encore par déposition atmosphérique. Ce scénario, fréquemment rencontré dans les pays en voie de développement et plus précisément en zone Méditerranéenne, mérite d'être mis en valeur vue la rareté des études qui le considèrent.

La qualité des eaux de surface en un point quelconque reflète les effets combinés de plusieurs processus le long de son parcours. La plupart des bassins versants englobent diverses utilisations des terres et chacun a un impact sur la qualité de l'eau. Dans le monde, les charges de contaminants organiques déversées dans les écosystèmes aquatiques deviennent si intenses que ces écosystèmes sont fortement dégradés. Les écosystèmes d'eau douce et des zones côtières sont de plus en plus exposés au risque d'impacts de la pollution à l'échelle mondiale avec des décharges terrestres qui constituent la source prépondérante. Les pays développés et les pays en développement ont été affectés par les impacts des activités humaines sur les ressources en eau et le manque d'installations de traitement des eaux usées dans les zones de forte population dans les pays en développement a aggravé la situation.

Aborder la contamination du milieu côtier nécessite une méthodologie spécifique avec la sélection de compartiments à étudier, de méthodes analytiques adaptées. Les volumes d'eau du milieu marin sont très importants, associés à des concentrations dissoutes très faibles. Pour faciliter la détection des substances en milieu côtier, il apparaît nécessaire d'orienter les études vers des compartiments concentrateurs comme les sédiments.

Intérêt du sédiment comme compartiment approprié à l'étude des micropolluants organiques hydrophobes

Les propriétés physico-chimiques, à savoir l'hydrophobicité, peut entraîner l'accumulation potentielle de ces contaminants dans les sédiments et les organismes. De fortes concentrations en contaminants organiques dans les sédiments sont souvent observées à proximité des zones de rejets de stations d'épuration car la matière organique en suspension y est fortement présente et peut sédimenter associée à des contaminants hydrophobes. Selon les études d'adsorption et les calculs de bilan de masse (Ferguson et al. 2001; Isobe et al. 2001; Balmer et al. 2005), la suppression de ces substances lipophiles (ou semi-polaires) de l'eau est souvent liée à leur

adsorption sur la fraction de carbone organique contenue dans l'eau (matières en suspension), dans le sol ou dans les sédiments.

En raison de leur faible solubilité dans l'eau, les polluants organiques ont une forte tendance à se fixer sur la matière organique. La répartition de ceux-ci entre la phase eau et le sédiment peut être considéré comme un équilibre de partage entre la phase aqueuse et la phase organique des sédiments (Ahel and Giger, 1993 b). Le coefficient de partage carbone organique-eau (K_{oc}) du contaminant est utilisé pour prédire ce partage (Ferguson et al. 2001). Au vu du grand nombre de molécules différentes existantes, de nombreuses approches ont été développées afin de trouver des relations pour estimer le K_{oc} d'une molécule (Gawlik et al. 1997), avec notamment des régressions linéaires basées sur le coefficient de partage n-octanol/eau (K_{ow}) des molécules (Cousin and Jones, 1998).

La matière organique représente une faible proportion du volume total de sédiment (rarement supérieur à 10%) car celui-ci est une matrice relativement hétérogène constitué d'un dépôt de matériaux détritiques minéraux et organiques (Ramade, 1992). La matière organique présente dans les sédiments est généralement constituée de matériel macromoléculaire polymérisé hétérogène en taille et en poids. Ces macromolécules peuvent comprendre des centaines de molécules différentes, comme les protéines, les polysaccharides, les lipides, les acides humiques et fulviques, qui offrent au sédiment la caractéristique de posséder à la fois des sites hydrophiles et des sites hydrophobes permettant d'absorber à la surface des particules minérales et de complexer des contaminants organiques hydrophobes (Santschi et al. 1999). Le K_{oc} d'un composé peut varier en fonction de la composition et de la structure de la matière organique présente. Gauthier et al. (1987) ont ainsi mis en évidence que le K_{oc} du pyrène pouvait varier d'un facteur 10 en fonction de la structure et de la composition des acides humiques et fulviques. Le K_{oc} n'est donc pas dépendant seulement du K_{ow} des molécules.

La matière inorganique est formée de rocs, de coquilles et de composés minéraux. La taille des particules (argiles, carbonates et silicates) s'étend sur plusieurs ordres de grandeur, avec des diamètres inférieurs à 0,1 μm jusqu'à plusieurs mm (Sigg et al. 1992). Les particules inorganiques n'interviennent de manière prépondérante dans la répartition des contaminants que si la teneur en matière organique des sédiments est inférieure à 0,2% (Rebhun et al. 1992). La

fraction inorganique associée aux contaminants est généralement constituée de dépôts sédimentaires fins (Pierard et al. 1996; Christiansen et al. 1998).

De plus, les processus de resuspension-sédimentation peuvent modifier l'association des contaminants avec les particules. Latimer et al. (1999) ont montré que les HAP pouvaient être remis en solution pendant les phénomènes de resuspension des sédiments. Les organismes vivants présents dans les sédiments ont également un rôle car ils modifient les caractéristiques du milieu (bioturbation, biodégradation).

Le compartiment sédimentaire constitue ainsi un maillon essentiel de l'étude de la contamination d'un milieu par les contaminants organiques puisqu'il peut être utilisé en tant qu'enregistrement de la contamination.

Le contexte réglementaire

La volonté de réduire, voire d'éliminer les substances chimiques dangereuses des milieux marins et côtiers, se retrouve aujourd'hui dans la mise en œuvre de la Directive Cadre sur l'Eau (2000) souvent désignée par son sigle DCE (établissement de normes de qualité environnementale), dans les travaux de la Convention régionale OSPAR (Oslo-Paris 1992, en vigueur en 1998) qui concerne la protection du milieu marin de l'Atlantique Nord-Est (stratégie sur les substances dangereuses), dans la convention internationale MARPOL 73/78 (révisée en 1978, en vigueur en 1983) qui concerne la prévention de la pollution des mers depuis les navires et dans les programmes régionaux des institutions internationales comme le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) et son Plan d'Action Méditerranéen (MAP, 1975).

Au niveau européen, la DCE (2000/60/CE) adoptée le 23 octobre 2000, est l'élément majeur de la réglementation européenne concernant la protection globale des ressources en eau douce, saumâtres ou salées, superficielles ou souterraines, de « transition » et côtières. La DCE met en place un nouveau régime pour la prévention et la réduction de la pollution chimique des eaux de surface et des eaux souterraines. Elle impose à la commission européenne (CE) de soumettre des propositions spécifiques concernant les substances prioritaires présentes dans les eaux de surface. Certains polluants chimiques ont été jugés particulièrement préoccupants pour les eaux de surface dans l'ensemble de l'Union Européenne (UE), en raison de leur emploi

généralisé et de leurs concentrations élevées dans les cours d'eau, les lacs et les eaux côtières. Ils sont définis comme «substances prioritaires». 33 substances ou groupes de substances prioritaires ont été retenus dans la première liste de substances prioritaires adoptée par la décision 2455/2001/CE parmi lesquelles figurent les HAP, les nonylphénols (NP) et les octylphénols (OP) (Parlement européen, 2006). Il existe également un sous-ensemble de «substances dangereuses prioritaires» parmi lesquelles figurent les NP et les nonylphénols polyéthoxylés (NP_nEO) et sont soumises à des objectifs environnementaux plus stricts du fait de leur persistance, de leur bioaccumulation et de leur toxicité élevées (Parlement européen, 2006). L'annexe I de cette directive comprend des normes de qualité environnementale (NQE) (2008/105/CE) qui déterminent les limites de concentrations de 33 substances prioritaires et de 9 additionnelles à ne pas dépasser dans les eaux de surface pour protéger la santé humaine et l'environnement. D'après la DCE, ces NQE doivent reposer « sur la base d'informations concernant la toxicité, la persistance et le potentiel de bioaccumulation d'une substance et de données relatives à son devenir dans l'environnement ». Une liste des substances soumises à examen pour l'identification éventuelle comme substances prioritaires ou substances dangereuses prioritaires figure en annexe III. Cette directive intègre des NQE pour les sédiments et / ou le biota. La décision 2008/56/CE prévoit de chacun des pays membres de l'UE le développement de stratégies marines qui devront aboutir à l'exécution des programmes de mesures visant à atteindre ou à maintenir un bon état environnemental en 2020 au plus tard.

La réunion ministérielle d'OSPAR en 1998 s'est accordée sur l'objectif de cessation des rejets, des émissions et des pertes de toutes les substances dangereuses dans l'environnement marin du Nord-Est de l'océan Atlantique. Ces substances dangereuses incluent les HAP, dont le Fluoranthène, le benzo [g,h,i] pérylène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène, le benzo[a]pyrène, les NP et NP_nEO pour lesquels des « plafonds de rejet » (valeur qui spécifie un niveau de rejet qui ne devrait pas être dépassé) ont été déterminés. En plus des substances dangereuses, elle réglemente actuellement (pour sa région géographique) les normes européennes sur la biodiversité marine, l'eutrophisation, les rejets des substances radioactives, l'industrie pétrolière et du gaz ainsi que la surveillance des conditions environnementales en milieu marin.

La convention internationale MARPOL 73/78 a pour objectif la protection de l'environnement marin par l'élimination complète de la pollution par les produits pétroliers et

autres substances dangereuses depuis les navires et la minimisation des déversements accidentels de ces substances. Elle traite des mesures d'ordre technique à respecter concernant les hydrocarbures, les substances liquides nocives transportées en vrac (produits chimiques par exemple), les substances nuisibles transportées par mer en colis (citernes et conteneurs par exemple), les eaux usées, les ordures et la pollution de l'air.

Tout en reconnaissant que la pollution du milieu marin est généralement plus grave dans les zones côtières et les mers semi-fermées, des efforts ont été concentrés sur la promotion de la surveillance maritime régionale, conduisant à l'initiation par le PNUE du programme pour les mers régionales en 1974. Ce programme implique le développement et la mise en œuvre de programmes de surveillance pour les mers régionales. Le MAP fut le premier programme des mers régionales adopté par le PNUE. Les principaux objectifs de ce programme étaient d'aider les pays Méditerranéens à évaluer et à contrôler la pollution marine, à formuler leurs politiques nationales de l'environnement, afin d'améliorer la capacité des gouvernements à trouver de meilleures options de rechange pour les modèles de développement, et d'optimiser les choix pour l'allocation des ressources.

Il n'existe pas pour le moment aucun projet de normes de qualité environnementale pour les niveaux de concentrations en substances prioritaires dans les sédiments marins.

La Méditerranée

Les contaminations ont pour origine les activités continentales et les activités effectuées en milieu maritime.

Les rejets localisés, au niveau des rivières et des émissaires urbains (collecteurs, émissaires de stations d'épuration ou d'industries) sont d'autant plus importants en terme d'émission de pollution que la côte Méditerranéenne doit faire face à une pression anthropique de plus en plus forte et à une urbanisation croissante. Son taux d'urbanisation est proche de 65% et devrait atteindre 72% d'ici 2025. En plus de la forte pression démographique, les conditions climatiques Méditerranéennes accentuent la vulnérabilité des sites récepteurs. En effet, de fortes variabilités hydrologiques sont observées pour les rivières Méditerranéennes. De longues périodes sèches ont lieu au printemps et en été lors desquelles les rivières présentent un débit faible et donc une faible dilution des apports anthropiques, amenant à une dégradation de l'état

écologique du milieu. Par ailleurs, c'est pendant cette époque la plus critique au niveau environnemental, que la région Méditerranéenne accueille les touristes et voit sa population doubler. Afin de limiter l'impact des rejets d'eaux usées, des améliorations dans la prise en charge du traitement des eaux usées, des mises en place de stations d'épuration et des améliorations des performances de celles-ci sont observées. Il est également proposé pour préserver le littoral de rejeter les effluents en mer à l'aide d'émissaires. Un des risques pour les milieux récepteurs, qu'ils soient continentaux ou marins, est la contamination par les polluants organiques, présents en nombre dans les eaux usées, brutes ou traitées, d'origine domestique ou industrielle.

Les eaux usées municipales, non traitées ou soumises à des traitements différents, sont déversées directement dans la zone côtière par le biais des émissaires de différentes longueurs. Le Plan d'action pour la Méditerranée (MAP, 1975) a rapporté des informations clés sur de nombreuses villes côtières Méditerranéennes avec des populations entre 2 000 et 10 000 habitants (UNEP, 2008) ou plus de 10 000 habitants (UNEP, 2004) pour lesquelles les eaux usées municipales (traitées ou non traitées) sont évacuées dans la mer. Les résultats ont indiqué que plus de 50% des villes sont susceptibles de décharger des eaux usées dans la mer Méditerranée.

Les fleuves et les cours d'eaux qui se jettent dans la mer Méditerranée contribuent à la contamination du littoral. Le transfert de ces contaminants se fait essentiellement par la phase particulaire mais aussi par le flux de sédiment. Le flux de sédiments est un paramètre clé, après la décharge de la matière particulaire par les eaux des cours d'eaux, contrôlant le transfert de matière en provenance des cours d'eaux vers le milieu marin (UNEP, 2003). Ce transfert de sédiments est important du point de vue de la contamination organique importée du milieu continental vers le milieu marin et surtout côtier *via* les zones de transition. Du fait des fortes variabilités saisonnières du climat, les rivières Méditerranéennes tendent à avoir une très forte valeur de flux naturel de sédiments vers la mer Méditerranée. Une estimation de ce flux est de 730 millions de tonnes par an (UNEP, 2003). Ces importants transferts de sédiments se font généralement à l'occasion de « crues éclair » dues à de fortes précipitations qui saturent les réservoirs karstiques en amont des rivières et l'infiltration dans les sols (Serrat et al. 2001; Ludwig et al. 2004).

Orientation de l'étude

Ce travail de thèse s'intéresse à la contamination en zones de transition et en milieu côtier par des contaminants organiques hydrophobes issus des activités anthropiques. Pour appréhender cette problématique, nous avons choisi de travailler sur des filtres UV (FUV), sur des tensioactifs (alkylphénols (AP) et alkylphénols polyéthoxylés (AP_nEO)). Des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) ont également été sélectionnés pour permettre une comparaison sur les différentes sources de ces contaminants et comme référence des niveaux de contamination.

En effet, les données concernant l'occurrence, la dégradation et / ou la persistance des filtres UV sont très rares, en particulier pour les sédiments dans les milieux côtier. Certains auteurs ont rapporté que certains FUV, comme l'Octyl Diméthyl Acide p-AminoBenzoïque (OD-PABA) et l'EthylHexyl MéthoxyCinnamate (EHMC), étaient photodégradable, tandis que d'autres comme la Benzophenone-3 (BP-3), l'OctoCrylène (OC) et le 4-Méthyl Benzylidène Camphre (4-MBC) ont été très stables dans l'eau ultra-pure (Ricci et al. 2003; Rodil et al. 2009 a). Malgré le fait que certains FUV sont photodégradables (EHMC) rapidement par photolyse directe dans l'eau (MacManus-Spencer et al. 2011), ils pourraient être plus stables dans les sédiments en raison de la pénétration limitée de la lumière dans ce compartiment. Pour les AP et les AP_nEO entrant dans l'environnement à différents stades de dégradation, les mécanismes de biodégradation initiés dans les stations d'épuration des eaux usées vont se poursuivre dans les milieux naturels, avec des cinétiques plus lentes (Ahel et al. 1996; Gross et al. 2004; Naylor et al. 2006). Ainsi, les AP_nEO qui sont biodégradés en AP_nEO de chaînes éthoxylées de plus en plus courtes et en AP persistants. Il semble que la dégradation est faible dans les sédiments et ces contaminants adsorbés sur les sédiments, ne deviennent jamais biodisponibles dans la forme bioactive (Nonylphénol et Octylphénol) (Shang et al. 1999 a). Ahel et al. (1996) et Neamtu et Frimmel (2006) ont établi que le NP est sensible à la dégradation photochimique. Malgré la possibilité d'une dégradation (photolytique, chimique ou microbienne) (Budzinski et al. 1998; Johnsen et al. 2005; Liu et al. 2009), les assemblages des HAP et de PCB dans les sédiments tendent à être persistants.

Le chapitre 1 est consacré à une synthèse bibliographique apportant des informations sur la contamination organique du milieu marin par ces quatre familles de polluants. La première et la deuxième partie de ce chapitre sont consacrées respectivement aux filtres UV et aux alkylphénols. Elles constituent une description détaillée concernant la production et les différentes utilisations, l'occurrence et le devenir dans l'environnement en s'intéressant à leur dépôt dans le compartiment sédimentaire. Les émissions aux milieux récepteurs sont associées aux usages : les FUV sont utilisés pour prévenir des problèmes de santé humaine liés aux expositions aux radiations ultraviolet (UV) ainsi que pour garantir la photostabilité de différents types de produits d'usage quotidien, alors que les AP et les AP_nEO sont des détergents non ioniques utilisés comme détergents industriels et domestiques. Les HAP et les PCB, contaminants organiques plus largement étudiés figurent dans la troisième partie de cette synthèse. Ils sont recherchés afin d'envisager les différents types d'apports dans les sites d'étude, notamment la marée noire qui a envahi la côte Est de la Méditerranée en 2006. Le choix de chaque famille de contaminants organiques étant ainsi bien justifié en fonction : (i) des types d'apports diversifiés et (ii) des données d'occurrence, de persistance et d'écotoxicité, dans l'environnement aquatique. Une revue bibliographique des techniques d'extraction et de quantification des contaminants organiques à partir des matrices liquides et solides forme la quatrième partie de ce chapitre, qui finit par une synthèse de l'ensemble des informations.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation des objectifs de cette thèse.

Le chapitre 3 est consacré aux matériels et méthodes afin de décrire les différents sites étudiés, les techniques de prélèvement des différents échantillons environnementaux, leurs traitements, leur extraction, les moyens analytiques, ainsi que les étapes de la validation des méthodes analytiques et les études statistiques mis en œuvre.

Le chapitre 4 est présenté sous la forme d'un article rédigé en anglais. Il présente un premier aperçu des niveaux de trois filtres UV (EHMC, OC et OD-PABA), dans les sédiments des zones côtières étudiées. Il s'intéresse aux apports dits indirects *via* des rivières, des rejets d'eaux usées non traitées et des lixiviats de décharges, en absence de tout type d'apports directs provenant des activités de baignade. L'objectif est de déterminer la répartition spatiale et les

tendances temporelles de ces substances dans les milieux côtiers limités aux apports des rivières et aux ruissellements terrestres. Trois rivières en Méditerranée orientale ont été sélectionnées et les sédiments ont été prélevés dans leurs environnements côtiers, y compris les zones de transition des rivières pendant les saisons sèche et humide. Des sites de la Méditerranée occidentale ont également été analysés afin de faire une comparaison entre deux variantes de rejets indirects : les sites sélectionnés en Méditerranée de l'Est reçoivent depuis des décennies des déversements des eaux usées non traitées, alors que la sélection des sites en Méditerranée de l'Ouest a été basée sur le critère de réception des eaux usées traitées. Les résultats donnent un aperçu des modèles de contamination des sédiments en vertu de ces deux situations contrastées, représentatifs de la côte Méditerranéenne, sans activités de baignade.

Le chapitre 5 est également présenté sous forme d'un article en anglais. La distribution des AP et des AP_nEO dans le milieu aquatique a été documentée dans de nombreux pays, seules des études très limitées ont été menées dans les pays en développement, en particulier en Méditerranée orientale, où les sources de contamination peuvent être diverses (eaux usées non traitées d'origines essentiellement urbaines, activités agricoles, lixiviat provenant des décharges, etc.), et où les AP_nEO sont encore largement utilisés. Dans ce contexte et afin d'évaluer brièvement l'état de la pollution actuelle par les AP et les AP_nEO, trois rivières en Méditerranée de l'Est ont été sélectionnées et les sédiments ont été prélevés dans leurs zones de transition et les zones côtières de décharge pendant les périodes sèche et humide. Des sites côtiers touchés par le déversement direct d'eaux usées non traitées pendant des décennies ont également été échantillonnés. Ce travail donne une première approche pour comprendre la dynamique des AP et des AP_nEO en zones de transition et en milieu côtier, limités aux intrants des eaux de ruissellement terrestres, en absence de stations d'épuration, représentant la situation typique de la région Est de la Méditerranée. Les résultats obtenus sur des prélèvements ponctuels d'eau exprimés en fréquence de détection permettent de prendre en considération les niveaux de contamination circulant dans ces milieux.

Le chapitre 6 est consacré à la présentation et l'interprétation globale des résultats de la contamination des eaux et des sédiments par les HAP et les PCB. Compte tenu du rythme de prélèvements, la dynamique des contaminants sur sites entre les deux compartiments aqueux et

sédimentaire n'est pas possible (prélèvements ponctuels d'eau). Ainsi, la dynamique spatio-temporelle de ces contaminants dans la matrice « sédiment » est analysée en fonction des caractéristiques physico-chimiques du milieu et de l'origine de ces polluants (anthropique et/ou naturelle), pour les deux saisons sèche et humide. Une analyse des sources et origines des HAP a été faite par la suite. Le comportement de ces deux familles de « contaminants classiques » est interprété en présence des deux familles de « contaminants émergents » (FUV, AP et AP_nEO).

Enfin, une dernière partie est consacrée aux conclusions et perspectives.

Chapitre 1. Synthèse bibliographique

1. Les filtres UV dans l'environnement

Les filtres UV (FUV) sont définis par la directive européenne 76/768/CEE du 27 juillet 1976 comme des substances qui, contenues dans des produits cosmétiques de protection solaire, sont destinées spécifiquement à filtrer certaines radiations pour protéger la peau contre certains effets nocifs de ces radiations. Ces filtres peuvent être ajoutés à d'autres produits cosmétiques. Cette directive prévoit une liste limitative de 28 substances pouvant être utilisées comme filtre UV en cosmétique, ainsi que les concentrations maximales à utiliser (Tableau 1). Il ya deux types de filtres UV, inorganiques et organiques. Ceux inorganiques (TiO_2 , ZnO) travaillent principalement en reflétant et diffusant la lumière UV, et les organiques en absorbant cette lumière UV. Généralement, ces deux types de filtres UV donnent une bonne protection contre les irradiations UVB (280-315 nm), et sont utilisés en mélange pour couvrir toute la gamme des longueurs d'onde (Erlemann and Beyer, 1973). Ainsi, l'émission de filtres UV contenus dans les cosmétiques dans le milieu aquatique se fait principalement par les eaux de lavage du corps humain ou des vêtements, transportés par les eaux de station d'épuration ou introduits directement lors d'activités récréatives.

En plus de leur utilisation en cosmétologie, les filtres UV sont utilisés pour éviter la dégradation des polymères par les rayons UV dans des plastiques (Schlumpf et al. 2004), pour stabiliser la couleur des textiles (Soto and Sonnenschein, 2005), et dans l'industrie alimentaire, en surface des emballages, pour préserver le contenu, etc. Dans ce cas, ces filtres UV soumis à la directive européenne 67/548/CE du 27 juin 1967 relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses, prennent le nom de stabilisateurs UV. Ces utilisations induisent d'autres sources d'émission indirecte dans l'environnement en plus que celles liées à leur utilisation en cosmétique : rejets industriels, agricoles et domestiques bruts en plus des effluents de STEP. Il faut noter les différents types d'émissions de ces substances : depuis la production des molécules, en passant par la formulation de différents types de produits (produits cosmétiques et autres produits d'usage quotidien), jusqu'à l'utilisation par les consommateurs. Par exemple, le processus de fabrication du plastique génère 0,47 kg/jour/ type de stabilisateur UV dans les eaux usées et 0,15 kg/jour dans l'air (Environment Agency-UK, 2008).

L'ensemble des substances utilisées dans les produits cosmétiques, les écrans solaires ainsi que les stabilisateurs UV forment la classe désignée dans cette étude sous le nom de filtres UV.

Il existe deux voies d'entrée principales des filtres UV dans le milieu aquatique qui seront discutées dans cette étude: (i) les apports directs par l'intermédiaire des activités récréatives comme la baignade, la natation avec le lessivage de la peau dans les eaux de surface et le milieu marin, et (ii) les apports indirects par l'intermédiaire des stations d'épuration des eaux usées avec les eaux des douches et, éventuellement, l'excrétion après l'absorption percutanée ainsi que les différents types de rejets d'effluents non traités, directement ou *via* les rivières, dans l'environnement côtier marin. L'utilisation de protections solaires et donc l'importance relative des filtres UV varie selon les usages d'une population régionale et avec les conditions météorologiques et la saison. Alors que pour les stabilisateurs UV, entrant dans la composition des produits d'usage quotidien, les apports sont plus constants.

1. 1. Contexte réglementaire, production mondiale et usages

La concentration maximale autorisée des filtres UV dans les produits solaires diffère entre les différents pays en raison des variations législatives. Par conséquent, les filtres UV agréés ainsi que leurs concentrations maximales autorisées dans les produits commerciaux ont été réglementés par diverses autorités de réglementation en Europe (Kinani et al. 2010) aux États-Unis (Hee-Kyung et al. 2006) et en Corée (Hee-Kyung al. 2006). Actuellement, moins de 40 filtres UV sont enregistrés dans le monde (Klein and Steinberg, 1998). En Suisse, 22 composés chimiques sont enregistrés comme filtres UV (BAG, 1995) alors qu'effectivement 30 filtres UV (29 organiques et 1 inorganique) sont présents dans les cosmétiques sur le marché suisse (EU, 2008). Aux États-Unis, 14 composés organiques sont approuvés pour être incorporés dans les cosmétiques comme filtres UV (Rodil et al. 2009 a, b). En Corée, selon la Food and Drug Administration (KFDA), le maximum autorisé au niveau de l'HMB (2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone) et de l'DHMB (2,2'-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone) est de 5 et 3%, respectivement (Hee-Kyung al. 2006) alors que la concentration maximale permise de l'HMB dans les crèmes solaires est de 10% dans l'UE et 6% aux États-Unis.

Tableau 1. Filtres UV autorisés par l'Union Européenne (Communauté Européenne, 1976).

Famille chimique Substances	N° CAS ^a	Concentration maximale autorisée
Benzophénones		
Benzophénone-3 (BP-3)	131-57-7	10%
Benzophénone-5 (BP-5)	6628-37-1	5% en acide
Dérivés de l'acide p-aminobenzoïque		
Acide 4-p-aminobenzoïque (PABA)	150-13-0	5%
Ethyle-4-aminobenzoate éthoxylé	113010-52-9	10%
Ethylhexyl diméthyle PABA (OD-PABA)	21245-02-3	8%
Salicylates		
Homosalate (HMS)	118-56-9	10%
2-Ethylhexyl salicylate (EHS)	118-60-5	5%
Cinnamates		
Ethylhexyl méthoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3	10%
p-Méthoxycinnamate d'isoamyle	71617-10-2	10%
Dérivés du camphre		
Méthosulfate camphre de benzalkonium	52793-97-2	6%
Acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique et ses sels	90457-82-2	10% en acide
Acide benzylidène camphre sulfonique	56039-58-8	6% en acide
Polyacrylamidométhyl benzylidène camphre	113783-601-2	6%
4-méthyl benzylidène camphre (4-MBC)	36861-47-9	4%
3-Benzylidène camphre (3-BC)	15087-24-8	2%
Triazines		
Ethylhexyltriazone (OT)	88122-99-0	5%
Diéthylhexylbutamidotriazone	154702-15-5	10%
bis-Ethylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine	187393-00-6	10%
Benzotriazoles		
Drometrizole trisiloxane	155633-54-8	15%
Méthylène bis-benzotriazolyl tétraméthylbutylphénol	103597-45-1	10%
Dérivés de benzimidazoles		
Phénylbenzimidazole, acide sulfonique, et ses sels de potassium, de sodium et de triéthanolamine	27503-81-7	8% en acide
4-sulfonate de phényldibenzimidazole, sel disodique	180898-37-7	10% en acide
Dérivés de dybenzoyl méthane		
Butyl méthoxydibenzoylméthane (BMDM)	70356-09-1	5%
Diéthylaminohydroxybenzoylhexylbenzoate	302776-68-7	10%
Autres		
Octocrylène (OC)	6197-30-4	10% en acide
Polysilicone-15	207574-74-1	10%

^a Chemical Abstract Service.

Dans l'Union Européenne, les substances qui peuvent être utilisées comme filtres UV dans les produits cosmétiques sont réglementés par la directive 76/768/CEE. L'annexe VII de cette directive comprend les limites de concentration maximale des 27 filtres UV organiques (Tableau 1). Les substances énumérées peuvent également être ajoutées à d'autres produits cosmétiques à des concentrations inférieures aux concentrations maximales qui s'appliquent aux produits solaires. La liste ne comprend pas les stabilisateurs UV ajoutés dans le but de garantir la photostabilité du produit lui-même.

Alors que les risques pour la santé humaine de l'utilisation de produits cosmétiques sont depuis longtemps soumis à la législation européenne, les risques environnementaux de ces produits n'ont été abordés qu'à partir du règlement (CE) N° 1907/2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des substances chimiques (REACH). Les dispositions du règlement REACH impose un contrôle au moyen d'une combinaison de risques environnementaux potentiels (basé sur un scénario simple) : le potentiel PBT (persistante, bioaccumulable et toxique), les propriétés vPvB (très persistante et très bioaccumulable) et des preuves du potentiel de perturbation endocrinienne. En outre, les Benzophénones ont été classées parmi les produits chimiques soupçonnés d'avoir des effets perturbateurs endocriniens par le « World Wildlife Fund » et le « Japanese Environment Agency » (Hee-Kyung et al. 2006). Les filtres UV prioritaires (Environment Agency-UK, 2008) pouvant affectés le système endocrinien des espèces aquatiques et de l'homme figurent dans le Tableau 2.

Tableau 2. Les filtres UV prioritaires pour une évaluation des risques environnemental et humain.

Filtre UV
Homosalate*
Ethylhexyl salicylate
Benzophenone-3
Ethylhexyl methoxycinnamate
Octocrylene
3-Benzylidene camphor*
Ethylhexyl dimethyl PABA*
4-Methylbenzylidene camphor*
Butylmethoxydibenzoylmethane

* Préoccupation indiquée pour chacun des trois domaines - le risque PBT / vPvB et la perturbation endocrinienne (Environment Agency-UK, 2008).

Les stabilisateurs UV se divisent en deux grandes catégories : les absorbeurs UV qui absorbent la lumière dans la gamme 290-380 nm de longueur d'onde, et les piègeurs de radicaux libres qui interceptent les radicaux libres formés lors de la dégradation des polymères (HALS : Hindered Amine Light Stabilizers). D'après *l'International Cosmetic Dictionary and Handbook*, 113 composés sont définis comme étant des stabilisateurs UV (FDA, 1999; Gottschalck and McEwen, 2004).

Peu ou pas d'information est actuellement disponible sur les quantités de filtres UV utilisés en Europe et dans le monde. Les données du rapport de l'agence de l'environnement du Royaume-Unis publié en 2008, en l'absence de toute autre information, indiquent les tonnages utilisés, importés ou exportés en Europe suivant les classes HPVC (High Production Volume Chemical-substance chimique produite ou importée en quantités supérieures à 1 000 tonnes / an) et LPVC (Low Production Volume Chemical-substance chimique produite ou importée en quantités entre 10 et 1 000 tonnes / an) (Tableau 3).

Tableau 3. Tonnage des filtres UV considérés comme Prioritaires par l'agence de l'environnement au Royaume-Unis (Environment Agency-UK, 2008).

Filtre UV	Risque possible durant l'utilisation	Candidat PBT ^a /vPvB ^b	Effet endocrine Potentiel	Tonnage
Homosalate	✓	✓	✓	LPVC ^c
Ethyl hexyl salicylate	✓	-	-	LPVC
Isoamyl-p-methoxycinnamate	✓	-	-	LPVC
Benzophenone-3	-	-	✓	LPVC
Butyl methoxydibenzoyl methane	✓	-	✓	LPVC
Ethyl hexyl methoxycinnamate	✓	-	✓	HPVC ^d
4-methyl benzylidene camphor	✓	✓	✓	LPVC
Ethylhexyl dimethyl PABA	✓	✓	✓	LPVC
Octocrylene	✓	✓	-	LPVC

^a PBT : persistant, bioaccumulable, toxique

^b vPvB : very persistent and very bioaccumulative

^c LPVC : Low Production Volume Chemical-substance chimique produite ou importée en quantités entre 10 et 1 000 tonnes par an

^d HPVC : High Production Volume Chemical-substance chimique produite ou importée en quantités supérieures à 1 000 tonnes par an

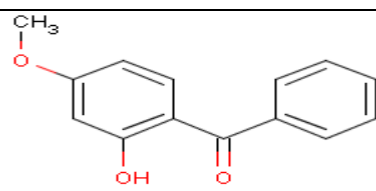
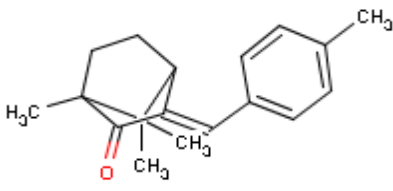
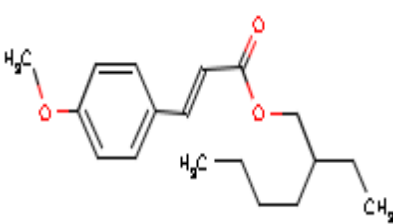
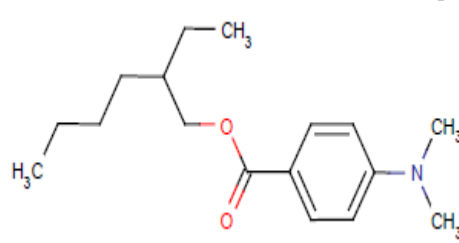
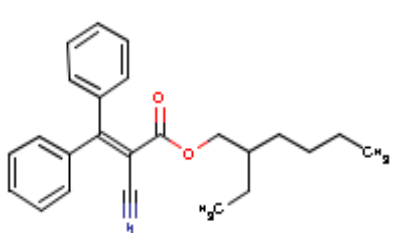
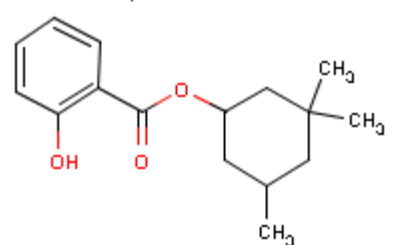
D'après ces différentes informations, nous sommes obligés de constater qu'établir les apports possibles dans l'environnement comporte des difficultés. Dn plus, l'estimation des émissions dans l'environnement devrait prendre en considération l'ensemble des quantités relarguées depuis les sites de production (en passant par la formulation des produits cosmétiques, la transformation des polymères, etc.) et la consommation aux différentes voies de rejet de ces substances dans l'environnement.

1.2. Occurrence dans l'environnement

Les premières découvertes des filtres UV dans l'environnement datent des années 80s, sans que ces études ne fassent le lien avec l'utilisation de ces substances en cosmétique et dans les produits d'usage quotidien (Connell, 1988). L'intérêt pour ces substances a augmenté suite à leur détection dans des poissons (Nagtegaal et al. 1997) et à la découverte d'effets inattendus par Schlumpf et al. (2001). Les propriétés mimétiques des hormones de quelques filtres UV mises en évidence par des études *in vitro* et *in vivo* ont fait l'objet de discussions et de controverses et sont aujourd'hui acceptées. Le caractère oestrogénique et anti-androgénique a été montré pour de nombreuses familles de filtres UV : les dérivés de benzophénone (Schlumpf et al. 2001; Schlumpf et al. 2004; Gomez et al. 2005), les salicylates (Schlumpf et al. 2001; Schlumpf et al. 2004; Gomez et al. 2005), les dérivés du camphre (Schlumpf et al. 2001; Holbech et al. 2002; Ma et al. 2003; Schlumpf et al. 2004; Gomez et al. 2005), les méthoxycinnamates (Schlumpf et al. 2001; Ma et al. 2003; Schlumpf et al. 2004; Gomez et al. 2005), l'acide p-aminobenzoïque et ses dérivés (Schlumpf et al. 2001; Schlumpf et al. 2004; Gomez et al. 2005). Le 4-méthylbenzylidène camphre, la benzophénone-3, la 2,4,4'-trihydroxybenzophénone (2,4,4'-triOH-BP), le 3-Benzylidène Camphre (3-BC) sont les plus puissants des perturbateurs œstrogéniques. Le 3-BC a été défini par Holbech et al. (2002) comme l'un des xœnoestrogènes les plus puissants retrouvés dans l'environnement.

Les études se concentrent en général sur les filtres UV les plus utilisés que sont l'EHMC, le 4-MBC, les BP, l'OC, l'OD-PABA, l'éthylhexyltriazone (OT) et l'homosalate (HMS). Ces substances sont lipophiles, leur log de Kow allant de 3,79 pour la BP-3 (Tableau 4) à 8,1 pour l'OT.

Tableau 4. Propriétés des filtres UV retrouvés le plus fréquemment dans l'environnement.

Filtre UV	Masse molaire en g	Formule développée	Log Kow	pKa	Solubilité dans l'eau en mg L ⁻¹
BP-3	228		3,79 ^a	7,56 ^a	68,6 ^a
4-MBC	254		5,1 ^b	-	
EHMC	290		5,80 ^a	-	0,155 ^a
OD-PABA	277		6,15 ^b	2,39 ^b	
OC	361		6,88 ^a	-	0,00381 ^a
HSM	262		6,16 ^a	8,09 ^a	0,42 ^a

^a Valeurs expérimentales provenant de la base de données de propriétés physico-chimiques. Syracuse research corporation: <http://www.syrres.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=386>.

^b Merck, information sur les produits.

Trois revues présentent la synthèse des connaissances sur l'occurrence, le devenir et la toxicité des filtres UV dans l'environnement : Giokas et al. (2007) présentent les niveaux de contamination d'échantillons biologiques et environnementaux et les méthodes analytiques associés ; Diaz-cruz et al. (2008) présentent les données d'occurrence des filtres UV dans l'environnement aquatique et axent leur travail sur leurs métabolites et leurs produits de dégradation. Brausch et Rand (2011) présentent les concentrations environnementales et les données de toxicité aigüe et chronique d'un ensemble de produits de soin parmi lesquels figurent les filtres UV.

Ces études permettent de connaître la contamination environnementale et plus particulièrement celle du milieu aquatique. La majorité des travaux provient de recherches effectuées en Suisse où de gros efforts de recherche ont été consacrés à cette thématique. Les données disponibles dans la littérature concernent les niveaux retrouvés dans des pays développés principalement européens. Aucune étude en Méditerranée orientale n'est disponible.

1. 2.1. Voies d'entrée directe par activités récréatives

Les activités de baignade sont des sources de contamination directe, puisqu'on a retrouvé des filtres UV en été dans des lacs récréatifs (Balmer et al. 2005) et des eaux de mer en zone de baignade (Giokas et al. 2004; Giokas et al. 2005) ne recevant pas d'autres sources de contamination. Les concentrations des filtres UV dans ces lacs sont plus importantes en période chaude qu'en période froide (Poiger et al. 2004; Balmer et al. 2005; Rodil and Moeder, 2008 a).

Les filtres UV dominants dans les eaux de surface prélevés dans les lacs récréatifs européens étaient l'OC, l'EHMC, le 4-MBC et la BP-3. Les niveaux de concentrations variaient de la limite de détection à 7 301 ng L⁻¹. Des concentrations élevées ont été détectées au cours de l'été dans les zones de loisirs, les échantillons prélevés avant la saison de baignade ont montré des concentrations inférieures à la limite de détection (Langford and Thomas, 2008; Rodil et al. 2009 b). Poiger et al. (2004) ont mesuré les concentrations des filtres UV dans une étude de bilan de masse régional pour deux lacs suisses de loisirs. L'EHMC, l'OC, le 4-MBC et la BP-3 ont été détectés dans ces lacs. En plus, deux salicylates: la 2-éthylhexyle salicylate (ESS) et la 3,3,5-triméthylcyclohexyle-salicylate (Homosalate, HMS), souvent employés comme filtres UV dans les crèmes solaires, ont été mesurées. Langford et Thomas (2008) ont recherché 4 filtres UV : la

BP-3, le 4-MBC, l'EHC et l'OC, dans l'eau de mer en zones côtières soumises à des activités récréatives en Norvège, en mai et juillet. Les concentrations de toutes les substances étaient inférieures en mai par rapport au mois de juillet, en pleine période de baignade. En juillet, seuls 3 échantillons ne contenaient pas des filtres UV, ces échantillons étant à distance des sources, dans une zone ouverte, à forte dilution. Des concentrations très élevées ont été mesurées dans la zone de baignade en été : jusqu'à 439,9 ng L⁻¹ pour la BP-3, 798,7 ng L⁻¹ pour le 4-MBC, 389,9 ng L⁻¹ pour l'EHC et jusqu'à 7 301,0 ng L⁻¹ pour l'OC. Diaz-Cruz et al. (2008) ont fourni une revue assez complète des données d'occurrence existantes. Les niveaux de concentration des filtres UV varient en fonction de la localisation, de la taille du corps d'eau (ex. eaux de surface et piscines), de la saison et même selon l'heure de la journée (les concentrations les plus élevées correspondantes aux heures les plus chaudes en été). Dans les piscines les concentrations peuvent atteindre les 330 ng L⁻¹ pour le 4-MBC et 400 ng L⁻¹ pour la BP-3.

Les filtres UV ont été peu recherchés dans le milieu marin. La BP-3, l'OD-PABA et le 4-MBC ont été détectés dans des eaux de mer en zone de baignade à des concentrations de 1,8 à 8,2 ng L⁻¹ pour la BP-3; traces à 19,7 ng L⁻¹ pour le 4-MBC ; de 7,4 à 10,7 ng L⁻¹ pour l'OD-PABA ; l'EHC n'a pas été détecté dans ces échantillons (Giokas et al. 2004; Giokas et al. 2005).

1. 2.2. Voies d'entrée indirecte par les eaux usées

Quelques études ont montré que la contamination du milieu aquatique par les filtres UV peut se faire aussi par voie indirecte à travers les eaux usées, traitées ou non traitées. Dans les eaux usées se trouvent les eaux de lavage, d'usage domestique, et d'excrétion rénale suite à l'absorption percutanée ou par voie orale (rouge à lèvres) des filtres UV, en plus des eaux d'activités récréatives réalisées dans les piscines et autres sites fermés.

Occurrence dans les stations d'épuration

Les études sur les filtres UV dans les stations d'épuration portent majoritairement sur les substances lipophiles : le 4-MBC, l'EHC, la BP-3, l'OC et l'OT. Ces filtres UV sont toujours retrouvés en entrée et en sortie de stations d'épuration ainsi que dans les boues à des niveaux de concentrations synthétisés dans le Tableau 5 (Balmer et al. 2005; Kupper et al. 2006; Li et al. 2007; Plagellat et al. 2006). Les concentrations varient cependant en fonction des substances, des

STEP et des saisons. En entrée de STEP, après sédimentation primaire, l'EHC est la substance retrouvée majoritairement à des concentrations allant jusqu'à 20 070 ng L⁻¹ (Kupper et al. 2006), suivie par la BP-3 et le 4-MBC à des niveaux équivalents pouvant atteindre respectivement des concentrations de 7 800 ng L⁻¹ et 6 500 ng L⁻¹ (Balmer et al. 2005).

En sortie de STEP, les concentrations en filtres UV sont variables, allant de la non détection pour l'EHC (Kupper et al. 2006) à des concentrations en µg L⁻¹ pour le 4-MBC (Balmer et al. 2005; Li et al. 2007). De manière générale, les concentrations en filtres UV dans les effluents sont de la dizaine à la centaine de ng L⁻¹: pour le 4-MBC (Rodil and Moeder, 2008 a), l'EHC (Li et al. 2007; Rodil and Moeder, 2008 a), l'OC (Kupper et al. 2006; Li et al. 2007; Rodil and Moeder, 2008 a), l'OD-PABA (Rodil and Moeder, 2008 a) et l'HMS (Rodil and Moeder, 2008 a). Les principaux filtres UV détectés dans les effluents des STEP européennes sont la BP-3, le 4-MBC, l'EHC et l'OC (Rodil et al. 2009 b). La substance majoritaire est le 4-MBC, suivie par le BP-3 puis à des niveaux équivalents par l'EHC et l'OC, avec des concentrations respectivement de 60 à 2 700 ng L⁻¹, 10 à 700 ng L⁻¹, <10 à 100 ng L⁻¹ et <10 à 270 ng L⁻¹ (Balmer et al. 2005; Rodil et al. 2009 b). Cependant, ces concentrations relatives ne sont informatives que pour une STEP et sont fonction des quantités utilisées qui sont variables dans le temps. Kameda et al. 2011 ont mesuré les concentrations de 18 filtres UV (8 filtres UV et 10 stabilisateurs UV) dans les effluents de quatre STEP. Les concentrations de la somme des 18 filtres UV variaient de 127 à 430 ng L⁻¹. Ils ont rapporté que le salicylate de benzyle, la BP-3, l'EHC et le salicylate d'octyle ont été dominants dans les eaux de surface recevant des effluents des STEP, et les concentrations de ces filtres UV variaient de 74 à 4 928 ng L⁻¹.

Tous les échantillons de boue de STEP dans les travaux de Plagellat et al. (2006) contiennent 4 filtres UV : le 4-MBC, l'EHC, l'OC et l'OT détectés à une concentration de l'ordre du µg kg⁻¹ de poids sec (p.s). En moyenne, les teneurs des boues en filtres UV sont de 517 µg kg⁻¹ p.s pour l'OT, de 4 834 µg kg⁻¹ p.s pour l'OC, de 1 777 µg kg⁻¹ p.s pour le 4-MBC et 110 µg kg⁻¹ p.s pour l'EHC. Des estimations faites sur la consommation de ces filtres UV dans les crèmes solaires en Suisse indiquent que le filtre UV le plus utilisé serait l'EHC, suivi par l'OC et le 4-MBC à des niveaux équivalents puis par l'OT, bien moins utilisé (Plagellat et al. 2006). Pour Plagellat et al. (2006), les différences entre les données de consommation et les niveaux dans les boues s'expliquent par les propriétés physicochimiques et la persistance des

substances. La lipophilie importante de l'OT (log Kow : 8,1), sa résistance à la biodégradation et sa photostabilité induisent des concentrations dans les boues plus importantes que des substances bien plus consommées comme l'EHC ou le 4-MBC. De même, l'OC, moins fréquemment utilisé que l'EHC et le 4-MBC, se retrouve être en forte concentration dans les boues car il est photostable et difficilement biodégradable. Inversement, l'EHC bien qu'ayant un log Kow de 5,8 et étant le plus utilisé, est moins retrouvé dans les boues car il est photodégradable. Ces auteurs ont trouvé des valeurs de 27,7 mg kg⁻¹ p.s pour l'OT, 18,74 mg kg⁻¹ p.s pour l'OC, 4,98 mg kg⁻¹ p.s pour le 4-MBC et 0,39 mg kg⁻¹ p.s pour l'EHC dans les boues. Ces concentrations sont comparables à celles retrouvées dans les mêmes échantillons pour d'autres polluants organiques ubiquitaires (ex. la somme des 16 HAP).

Tableau 5. Concentrations des filtres UV dans les stations d'épuration.

(Les autres filtres UV qui ont été recherchés et détectés sont mentionnés dans la légende)

Matrice	Min-Max					Références
	OD-PABA	EHMC	OC	BP-3	4-MBC	
Affluent en ng L ⁻¹	nd	5.10 ⁵ -19.10 ⁵	10 ⁵ -61.10 ⁵	720-7 800	560-5 500	Balmer et al. (2005) ^a
		1 732	5 322	234	278	Rodil et al. (2009 b) ^b
		54-116	34-153	92-722	475-2 128	Li et al. (2007) ^c
Effluent en ng L ⁻¹	< LD (0,4)	< 10 ⁴ -10 ⁵	< 10 ⁴ -3.10 ⁵	0,04-5,5	0,2-22	Balmer et al. (2005) ^d
		<LD (16)	179	19	62	Rodil et al. (2009 b) ^e
	nd	nd -12	nd	29-164	nd	Kameda et al. (2011) ^f
		164,1-189,3	24,8-31,2	<-15,5	5,3-17,2	Langford and Thomas (2008)
		23	10	42	38	Rodil et Moeder (2008 a) ^h
		11	18	54	38	Rodil et Moeder (2008 a) ⁱ
		<250	<119	<133	<190	Cuderman and Heath (2007) ^j
		33-57	29-76	86-438	343-1 109	Li et al. (2007) ^k
Boues en ng g ⁻¹ de poids sec		10-390	700-27 700		150-4 980	Plagellat et al. (2006) ^l

^{a, d} Suisse ; ^{c, k} chine ; ^{b, e} Allemagne (Ethylhexyl salicylate ; Homosalate ; Isoamyl methoxycinnamate ; Butyl methoxydibenzoylmethane) ; ^f Japon [2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazole (UV-P), 2-(5-Chloro-2-benzotriazolyl)-6-tert-butyl-p-cresol (UV-326), 2,4-Di-t-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)phenol (UV-327), 2-(20-Hydroxy-30,50-di-tert-amylphenyl) benzotriazole (UV-328), 2-hydroxyphenylmethyl ester benzoic acid, 2-ethylhexyl-2-hydroxybenzoate (Octyl Salicylate), ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate (etocrylene), 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol (UV-329), 2,4-Di-t-butylphenyl-3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzoate (UV-120), 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl) phenol (UV-234), 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazine-2-yl)-5-[(hexyl)oxy]-phenol (UV-1577), 3,3,5-trimethylcyclohexyl salicylate] ; ^g Norvège ; ^h Allemagne (mai) ; ⁱ Allemagne (juin) ; ^j Slovénie (hôpital) ; ^l Suisse (octyl-triazone) ; nd : non détecté ; LD : limite de detection.

L'efficacité des STEP est variable pour l'élimination des filtres UV. Les abattements varient de 18% pour le 4-MBC à plus de 99% pour la BP-3, l'EHC ou l'OC dans des STEP en Suisse (Balmer et al. 2005). L'élimination dans les stations d'épuration à boues activées passe par la sorption sur les solides et par la biodégradation (Balmer et al. 2005; Kupper et al. 2006; Rodil et al. 2009 b). La sorption varie selon les substances en fonction de leurs caractéristiques physicochimiques. Balmer et al. (2005) estiment ainsi que moins de 5% de la BP-3, 50% du 4-MBC, 90% de l'EHC et 99% pour l'OC sont fixés sur la matière organique. Dans une station chinoise de réutilisation d'eaux usées traitées par traitement de coagulation-floculation, microfiltration et ozonation recevant des effluents de STEP à boues activées, les abattements vont de 28% pour la BP-3, à 43% pour l'EHC. Ces abattements ne varient pas de manière significative entre la période chaude et la période froide alors que les concentrations sont différentes (Li et al. 2007). La faible efficacité de la station pourrait s'expliquer par l'absence de traitement biologique. Dans cette étude, l'ozonation présente l'efficacité la plus importante avec un taux d'élimination de 16-17% pour l'OC, à 26-28% pour l'EHC, tandis que la microfiltration présente l'efficacité la moins importante, inférieure à 10% (Li et al. 2007).

En l'absence de données sur l'utilisation des filtres UV, on suppose qu'elle est augmentée en été par l'utilisation des écrans solaires. Cette tendance est vérifiée dans les STEP pour l'OT (Plagellat et al. 2006), et pour la BP-3, le 4-MBC, l'EHC et l'OC (Balmer et al. 2005; Li et al. 2007) : les concentrations en période chaude étant plus importantes qu'en période froide. Cette variabilité saisonnière est toutefois temporisée par les autres utilisations de ces filtres UV, tant cosmétiques qu'industrielles. Ainsi Plagellat et al. (2006) ont montré que les filtres UV de STEP proviennent principalement des ménages privés, alors que le ruissellement des eaux de surface et les industries pouvant être considérés comme des sources d'entrée indirecte additionnelles.

Dans les eaux douces de surface

Deux types d'études s'intéressent à la contamination des eaux de lacs par les filtres UV : les articles présentant des méthodes analytiques, effectuant des mesures ponctuelles pour valider leur travail (Jeon et al. 2006; Cuderman and Heath, 2007; Rodil and Moeder, 2008 a) ; et des études spécifiques de la contamination de lacs ou de rivières par les filtres UV (Poiger et al. 2004; Balmer et al. 2005). Les principaux résultats sont synthétisés dans le Tableau 6. Les filtres UV sont présents dans les lacs à des niveaux pouvant atteindre la centaine de ng L⁻¹ pour la BP-3

(Poiger et al. 2004), pour le 4-MBC (Rodil and Moeder, 2008 a), pour l'EHMC (Cuderman and Heath, 2007) et pour l'OC (Rodil and Moeder, 2008 a). Les substances les plus répandues sont la BP-3 et le 4-MBC (Poiger et al. 2004; Balmer et al. 2005). Cette contamination est associée à une activité anthropique : les filtres UV sont retrouvés dans des lacs recevant des effluents de STEP alors qu'ils ne sont pas retrouvés dans des lacs de montagne (Balmer et al. 2005). Récemment, Kameda et al. (2011) ont conduit une étude intéressante sur 18 filtres UV dans 22 rivières, quatre stations d'épuration et 3 lacs au Japon. Les niveaux mesurés vont de quelques centaines de ng L⁻¹ à quelques milliers de ng L⁻¹ dans les rivières modérément et hautement polluées respectivement (Tableau 6).

Tableau 6. Niveaux de contamination dans le milieu aquatique en filtres UV.

Matrice		Min-Max			Références
		OD-PABA	EHMC	OC	
Eaux de surface en ng L ⁻¹	Cours d'eau	2	21-260	6-14	Kameda et al. (2011) ^a
	Lacs	5	18	1	Kameda et al. (2011) ^a
	Rivières (polluées)	nd	25-1 040	nd	Kameda et al. (2011) ^a
	Rivières	1-2	12-91	1	Kameda et al. (2011) ^a
	Rivière		<2-88	34-35	Cuderman and Heath (2007) ^b
	Lac		<2-92	<17-31	Cuderman and Heath (2007) ^b
			4,5		Giokas et al. (2004) ^c
		nd			Lambropoulou et al. (2002) ^d
	Piscines		3,0		Giokas et al. (2004) ^e
		2 100			Lambropoulou et al. (2002) ^f
Eaux récréatives en ng L ⁻¹			3,8-4,4		Lambropoulou et al. (2002) ^f
	Eaux de douche		4,1		Giokas et al. (2004) ^g
		53 00-6 200			Lambropoulou et al. (2002) ^h
	Eaux de baignade (12 h)		7,4		Giokas et al. (2005) ⁱ
	(15 h)		10,7		Giokas et al. (2005) ⁱ
			< 2 - 25	< 2 - 20	Poiger et al. (2004) ^j
	Lacs récréatifs		< 2 - 19	< 2 - 27	Poiger et al. (2004) ^k
		nd	3 009	4 381	Rodil et al. (2009 b) ^l
			<5-389,9	<5-7 301,0	Langford and Thomas (2008) ^m
Milieu marin en ng L ⁻¹	Océan Pacifique	92			Goksoyr et al. (2009) ⁿ
	Mer Ionienne		nd		Giokas et al. (2004) ^o
	Mer Ionienne	nd			Lambropoulou et al. (2002) ^o

^a Japon ; ^b Slovénie ; ^{c, d, e, f, g, h, i} Grèce ; ^j Zurich- Suisse; ^k Huttnersee-Suisse; ^l Cospuden-Allemagne ; ^m Norvège ; ⁿ Polynésie ; ^o Epire-Grèce ; nd : non détecté.

Dans l'eau de rivière, les concentrations des filtres UV, quand ces substances sont détectées, vont jusqu'à la centaine de ng L^{-1} pour la BP-3, l'HMS, l'EPMC dans des rivières slovènes (Cuderman and Heath, 2007). Rodil et Moeder (2008 a) ont mis en évidence des filtres UV dans des rivières allemandes à des niveaux maximaux de l'ordre de la dizaine de ng L^{-1} pour la BP-3, l'OC, l'EPMC, le 4-MBC et l'HMS. Cette équipe a noté une variation mensuelle des concentrations entre mai et juin pour la BP-3, l'OC, le 4-MBC et l'HMS avec une augmentation des concentrations pour la période la plus chaude. Poiger et al. (2004) ont trouvé que la BP-3 est le filtre UV le plus fréquemment détecté dans les eaux de surface à des niveaux de concentration de l'ordre de 2-125 ng L^{-1} dans un lac récréatif en juillet et août.

Une étude a réalisé des échantillonnages d'eau de microcouches de surface et détecté l'EPMC à des concentrations atteignant 92 ng L^{-1} dans l'océan Pacifique (Polynésie) (Goksoyr et al. 2009). L'EPMC a également été détecté jusqu'à 35 ng par SPMD (Semi-Permeable Membrane Device) dans le Pacifique (Goksoyr et al. 2009). L'OD-PABA et l'EPMC étaient inférieurs à la limite de détection (2,2 ng L^{-1}) dans des échantillons d'eau prélevés en mer ionienne en Grèce (Lambropoulou et al. 2002 ; Giokas et al. 2004) (Tableau 6).

Dans le milieu marin, les apports indirects des filtres UV par le biais des eaux usées domestiques, en plus des lessivages directs de produits solaires de la peau dans les zones de baignade, sont responsables de la contamination observée. Cependant, hormis les études effectuées en zone de baignade (Giokas et al. 2004; Giokas et al. 2005; Langford and Thomas, 2008; Goksoyr et al. 2009) peu d'études sont disponibles.

Dans les sédiments

Selon Balmer et al. (2005), l'adsorption des filtres UV lipophiles (ou semi-polaires) est souvent liée à la fraction de carbone organique contenue dans l'eau (matières en suspension), dans le sol ou dans les sédiments. En effet, ces résultats doivent être vérifiés expérimentalement, mais la présence des filtres UV dans les échantillons de sol et des sédiments a reçu beaucoup moins d'attention que celle dans les eaux naturelles et les études existantes sont limitées à quelques filtres UV. Des filtres UV ont été recherchés dans des sédiments de lacs et d'étangs en Corée (Jeon et al. 2006), des sédiments de rivières et de lacs récréatifs en Allemagne (Ricking et

al. 2003; Rodil and Moeder, 2008 b) et récemment dans des sédiments des rivières, des lacs et des cours d'eau au Japon (Kameda et al. 2011) (Tableau 7).

Seul l'OC et l'EHC ont été quantifiés dans des lacs récréatifs en Allemagne à des concentrations allant respectivement de 61 à 93, et de 14 à 34 ng g⁻¹ p.s de sédiments. L'HMS, le 4-MBC et l'OD-PABA n'ont pas été détectés dans ces lacs (Rodil and Moeder, 2008 b). Les concentrations de ces deux filtres UV variaient de 0,5-4,0 ng g⁻¹ p.s de sédiments dans deux rivières en Allemagne (Ricking et al. 2003). Au Japon, l'EHC et l'OC ont été détectés à des concentrations allant respectivement de 2,2 à 30,0 et de 0,4 à 50,0 ng g⁻¹ p.s de sédiments des rivières modérément et fortement polluées, de 3,0 à 101,0 et de 3,0 à 635,0 ng g⁻¹ p.s de sédiments des cours d'eau recevant des rejets directs des eaux usées domestiques. L'OD-PABA n'a pas été détecté (Kameda et al. 2011). Plus récemment, Gago-Ferrero et al. (2011) ont révélé la présence de l'OC, atteignant des concentrations de 2 400 ng g⁻¹ p.s dans des sédiments fluviaux en Espagne. Ils ont également constaté, pour la première fois, la présence de l'OD-PABA à des concentrations allant jusqu'à 5,2 ng g⁻¹ p.s, l'EHC n'excédant pas 42 ng g⁻¹ p.s, alors que la 4,4-dihydroxybenzophénone (4-DHB), un produit de dégradation oestrogénique de la BP-3, était présent dans trois échantillons à des concentrations comprises entre 12 et 21 ng g⁻¹ p.s. Zhang et al. (2010) ont déterminé cinq filtres UV du type benzophénone et deux benzotriazoles (inhibiteurs de corrosion), à savoir, la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone (2OH-4MeO-BP), la 2,4-dihydroxybenzophénone (2,4OH-BP), la 2,2'-dihydroxy-4 méthoxybenzophénone (2,2'OH-4MeO-BP), la 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophénone (2,2',4,4'OH-BP), la 4-hydroxybenzophénone (4OH-BP), le 1H-benzotriazole (1H-BT), et le 5-méthyl-1H-benzotriazole (5Me-1H-BT), en plus de quatre stabilisateurs UV du type benzotriazoles [2-(3-t-butyl-2-hydroxy-5-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole (UV-326), 2,4-di-t-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazole-2-yl) phénol (UV-327), 2-(2H-benzotriazole-2-yl)-4,6-di-t-pentylphénol (UV-328) et 2-(5-t-butyl-2 hydroxyphényl) benzotriazole (TBHPBT)] dans des sédiments des rivières aux États-Unis. La somme des composés recherchés était comprise entre 3,29 et 9,93, 5,81 et 22,5, 190 et 389 ng g⁻¹ p.s pour les sédiments des rivières Songhua, Saginaw, et Detroit, respectivement.

Les filtres UV ont été peu recherchés dans les sédiments marins. Schlenk et al. (2005) ont détecté la BP-3 à une concentration maximale de 1,6 µg kg⁻¹ dans les sédiments marins en Californie. Des concentrations similaires ont été mesurées par Kameda et al. (2007) dans les

sédiments de la baie de Tokyo avec 0,5, 1,0 et 79,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ p.s pour la BP-3, l'OD-PABA et l'EHMC, respectivement. Nakata et al. (2009) ont mesuré quatre stabilisateurs UV du type benzotriazole dans les sédiments de la mer d'Ariake au Japon. Les concentrations totales variaient de 7,9 à 720 ng g^{-1} p.s.

Tableau 7. Niveaux de contamination des sédiments en filtres UV.

Matrice		Min-Max			Références
		OD-PABA	EHMC	OC	
Sédiment en ng g^{-1} de poids sec	Rivières		0,5-4		Ricking et al. (2003) ^a
	Rivières (polluées)	nd	2,2-9,6	2,7-50,0	Kameda et al. (2011) ^b
	Rivières	nd	3,8-30,0	0,4-8,1	Kameda et al. (2011) ^b
	Lacs récréatifs		14-34	61-93	Rodil and Moeder (2008 b) ^c
	Lacs	nd	2,0-8,0	1,0-12,0	Kameda et al. (2011) ^d
	Cours d'eau	nd	3,0-101,0	3,0-635,0	Kameda et al. (2011) ^d

^{a, c} Allemagne ; ^{b, d} japon ; nd : non détecté.

Dans le biota

La première étude sur les filtres UV dans les poissons de lacs et de rivières a été réalisée en Allemagne (Nagtegaal et al. 1997). Depuis, quelques études ont apportées des données sur la contamination des organismes d'eau douce par les filtres UV (Straub, 2002; Balmer et al. 2005; Buser et al. 2006; Zenker et al. 2008; Fent et al. 2009; Mottaleb et al. 2009). Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

Les niveaux maximaux de contamination des poissons ont été rapportés pour des stations proches des sorties de STEP, d'ailleurs considérées comme la source principale de filtres UV dans les poissons de lacs et de rivières (Balmer et al. 2005; Buser et al. 2006; Fent et al. 2009). Les poissons sédentaires sont 5 fois plus contaminés que les poissons préférant les eaux « ouvertes » (Fent et al. 2009). De plus, les concentrations sont plus élevées en septembre qu'en mai pour l'OC et la BP-3 (Fent et al. 2009). L'EHMC a été détecté dans la seule espèce marine analysée par Fent et al. 2009 (*Anguilla anguilla*) à une concentration de 30 ng g^{-1} de lipides. La contamination de quelques macro-invertébrés et de quelques oiseaux a été étudiée pour l'EHMC et la BP-3 (Fent et al. 2009), seul l'EHMC a été détecté. Les niveaux étaient similaires dans les

moules et dans les crevettes alors que leur niche écologique et la localisation du prélèvement étaient différentes (Fent et al. 2009).

Tableau 8. Niveaux de contamination du biota en filtres UV.

Organisme	Min-Max				Références
	EHMC	OC	BP-3	4-MBC	
Mollusques en ng g ⁻¹ de lipides	22-150 ^a		nd (36) ^a		Fent et al. (2009)
Crustacés en ng g ⁻¹ de lipides	91-133 ^b		nd (36) ^b		Fent et al. (2009)
Poissons en ng g ⁻¹ de lipides			nd (15)-123 ^c nd (36) ^d nd (36) ^{e, g, h} nd (36)-151 ^f	nd (36)-166 ^c 50-1 800 ⁱ nd (23) ^d	Balmer et al. (2005) Zenker et al. (2008) Fent et al. (2009) Fent et al. (2009) Balmer et al. (2005) Buser et al. (2006) Zenker et al. (2008) Balmer et al. (2005) Zenker et al. (2008) Fent et al. (2009) Fent et al. (2009) Fent et al. (2009) Fent et al. (2009) Balmer et al. (2005) Buser et al. (2006)
	nd (28)-72 ^c 4-142 ^d 23-79 ^e nd (11)-205 ^f nd (11)-337 ^g 30 ^h	nd (3)-25 ^c 40-2400 ⁱ			
Oiseaux en ng g ⁻¹ de lipides	16-701 ^j		nd (36) ^j	nd (36) ^j 16-701 ^j	Fent et al. (2009) Fent et al. (2009)

^a Etude sur *Dreissena polymorpha* (n=5) ; ^b Etude sur *Gammarus* sp. (n=3) ; ^c Etudes sur plusieurs espèces : gardon, perche et corégone (n=10) ; ^d Etude sur poissons (n=9) ; ^e Etude sur *Leuciscus cephalus* (n=5) ; ^f Etude sur *Salmo trutta* (n=22) ; ^g Etude sur *Barbus barbus* (n=6) ; ^h Etude sur *Anguilla anguilla* (n=1) ; ⁱ Etude sur *Salmo trutta* (n=19) ; ^j Etude sur *Phalacrocorax* sp. (n=4) ; nd : non détecté ; nd (limite de détection).

Le caractère lipophile des filtres UV favorise la bioaccumulation dans les poissons, conduisant à une concentration biologique de ces contaminants similaires à celles des PCB et du DDT (Daughton and Ternes, 1999). Quelques études proposent des facteurs de bioaccumulation (BCF) : Fent et al. (2009) ont calculé des BCF pour l'EHMC à partir des concentrations mesurées dans l'environnement : les BCF obtenus pour deux espèces de poissons (*Barbus barbus*, *Leuciscus cephalus*) vont de 167 à 1 500, avec une moyenne à 762.

Le facteur de bioaccumulation du 4-MBC dans le brochet a été évalué entre 9 700 et 23 000 (Balmer et al. 2005). Ces valeurs sont inférieures à celles attendues compte tenu des propriétés lipophiles de la substance ($\log K_{ow} = 5,1$), et comparativement au méthyl triclosan ($\log K_{ow} = 5$) pour qui le facteur de bioaccumulation est estimé à 100 000 (Balmer et al. 2005). Tous ces BCF calculés étaient inférieurs aux valeurs attendues pour des substances ayant des logs K_{ow} aussi élevés.

Bachelot et al. (2012) ont mené la première étude sur la bioaccumulation de filtres UV dans des moules marines. Afin d'évaluer la prévalence de filtres UV dans les organismes marins, ils ont étudié la présence et l'accumulation de l'EHMC, l'OC et l'OD-PABA dans les tissus des moules marines sauvages recueillis le long de la côte française. *Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis* ont été échantillonnés dans une dizaine de sites le long des côtes Atlantiques et Méditerranéennes françaises de Juin jusqu'à Novembre 2012. 100% des échantillons de tissus de moules présentaient des concentrations quantifiables d'EHMC allant de 3 à 256 ng g⁻¹ p.s, tandis que 55% des échantillons présentaient des concentrations détectables d'OC allant de moins de 2 à 7 112 ng g⁻¹ p.s. Ces concentrations augmentent significativement avec la température de l'air en été, la pression touristique et la structure géomorphologique des sites d'échantillonnage (Bachelot et al. 2012).

Les données sur la bioaccumulation, le métabolisme et l'excrétion des filtres UV sont rares. D'après Bachelot et al. (2012), ces filtres UV contaminent l'environnement marin et côtier et sont présents dans les moules collectées le long de la côte française. Étant donné que ces composés sont en permanence rejeter dans l'eau, les effets aigus et à long terme exigent une étude plus approfondie concernant l'accumulation et le métabolisme, et ceci dans le contexte particulier de l'exposition discontinue.

Dans l'air

L'analyse de la poussière, issue de différents milieux, y compris des appartements privés, des bâtiments publics et des cabines de véhicules, a montré que l'EHMC et l'OC sont omniprésents dans ces matrices, avec des concentrations maximales de 15 et 41 ng g⁻¹, respectivement (Negreira et al. 2009 a).

1. 3. Dégradation dans l'environnement

Différents mécanismes de dégradation et transformation environnementales des filtres UV ont été documentés. Une revue de Santos et al. (2012) a été récemment publiée sur la dégradation des FUV en solutions aqueuses et en solutions chlorées.

Les filtres UV sont connus pour subir les processus de photo-isomérisation et de photodégradation suite à l'exposition à la lumière naturelle et / ou artificielle, et produire par conséquent, une série de sous-produits qui n'ont pas les mêmes capacités de protection ni les mêmes profils toxicologiques que les composés mères.

La présence de la matière organique dissoute en milieu aqueux retarde la photodégradation des filtres UV, ceci peut être expliqué par un processus de compétition pour les photons entre ces polluants et la matière organique dissoute. En plus la présence de la matière organique, de microorganismes, de matières en suspension dans l'eau réduit la pénétration de la lumière à travers la surface de l'eau et donc ralentit la photodégradation de ces molécules. L'hydrophobicité de certains filtres UV les rend moins disponibles à l'action photolytique de la lumière. En outre, la composition de l'eau peut jouer un rôle important dans l'inhibition ou l'amélioration de la photoaltération de ces composés organiques (Sakkas et al. 2003).

Les filtres UV sont également libérés par les baigneurs dans les piscines et réagissent ainsi avec les agents de désinfection, comme le chlore, en donnant des sous-produits chlorés, un groupe de composés qui a également de graves effets toxiques. En plein air, dans les eaux de piscine, les effets combinés du rayonnement solaire et des agents de désinfection, produisent des composés chlorés résultant à la fois des filtres UV parents et de leurs produits de photodégradation.

Photodégradation par classe de filtres UV

Jusqu'à présent, très peu d'articles ont traité de la formation de produits de photodégradation des filtres UV dans des solutions aqueuses sous lumière naturelle et/ou artificielle. Malgré l'existence de nombreux filtres UV, seuls quelques-uns ont suscité un vif intérêt dans les études environnementales aquatiques en raison des quantités importantes utilisées dans les produits cosmétiques.

Rodil et al. (2009 a) ont récemment signalé une stabilité importante de la BP-3 en solution aqueuse suite à l'exposition à la lumière artificielle. Aucun produit de photodégradation n'a été déterminé. Liu et al. (2011) ont également signalé la photostabilité de la BP-3 sous UV ainsi que sous la lumière naturelle. L'interaction de la BP-3 avec un autre filtre UV (benzotriazole), et avec des acides humiques en solution, entraîne une augmentation significative du pourcentage de dégradation de la BP-3. Un photo-produit de la BP-3, produit par la perte des groupes fonctionnels de benzoyle et d'hydroxyle, a été identifié comme le 2,4-diméthylanisole. Gago-Ferrero et al. (2011) étaient les premiers qui ont mesuré des concentrations allant de 12 à 21 ng g⁻¹ p.s du 4-DHB, un produit de dégradation oestrogénique de la BP-3, dans les sédiments de l'Èbre en Espagne.

Huong et al. (2008) ont constaté que, sous irradiation en solution aqueuse, la forme énolique (forme prédominante dans les écrans solaire) du 4-tertbutyl-4'-methoxydibenzoylméthane (BMDM) tautomérise à la forme cétolique (Figure 1) et est également entièrement photodégradée. Les auteurs ont identifié des photo-produits divers: les acides benzoïques substitués, les benzils, les dibenzoylméthanes et les dibenzoyléthanes. Certains de ces composés ont également été proposés par Schwack et Rudolph dans une étude précédente (Schwack and Rudolph, 1995).

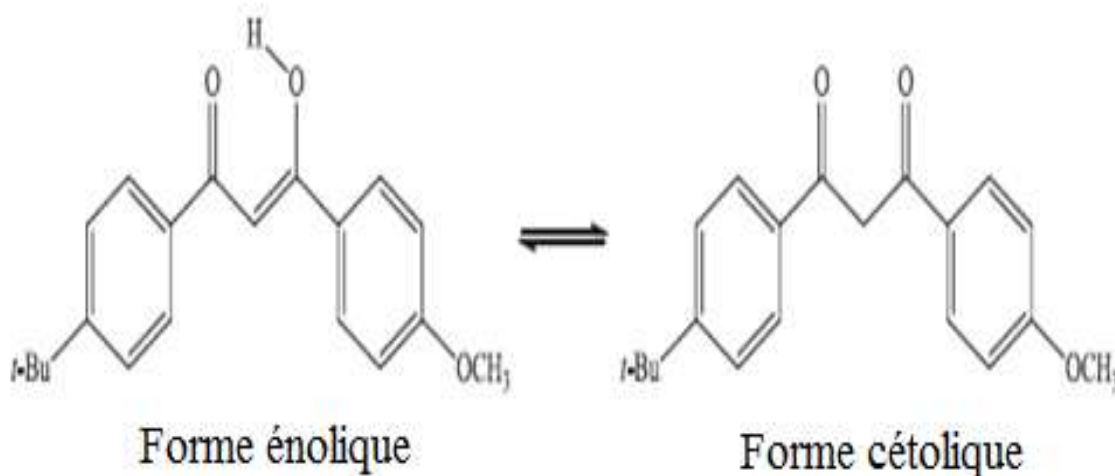


Figure 1. Tautomérie du 4-tertbutyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

Serpone et al. (2002) ont étudié la photostabilité de l'EHMC sous irradiation artificielle. Les auteurs ont signalé la dégradation de la structure cinnamate et la formation de produits de dégradation, sans pouvoir les identifier. Rodil et al. (2009 a) ont récemment rapporté la photo-isomérisation de E à Z de l'EHMC (Figure 2) et de l'isoamyl-*p*-méthoxycinnamate (IMC), en solution aqueuse par irradiation artificielle, la demi-vie d'élimination de l'EHMC étant de 22 h. L'E-EHMC s'isomérise en Z-EHMC dont la concentration est maximale après 7 h, puis il se forme des dimères d'EHMC. L'isomérisation suivie de la dimérisation de l'EHMC à la lumière avait déjà été démontrée (Broadbent et al. 1996), le Z-EHMC devenant majoritaire par rapport à l'E-EHMC en 3 h. En parallèle, Rodil et al. (2009 a) ont rapporté la formation des dimères de cyclo-butane résultant probablement d'une réaction de cyclo-addition [2+2]. Récemment, d'autres produits de photodégradation de l'EHMC sous irradiation artificielle en solutions aqueuses ont été identifiés incluant le 4-méthoxybenzaldéhyde, le 2-éthyle hexanol, cyclodimères, et un dimère produit de l'hydrolyse (MacManus-Spencer et al. 2011).

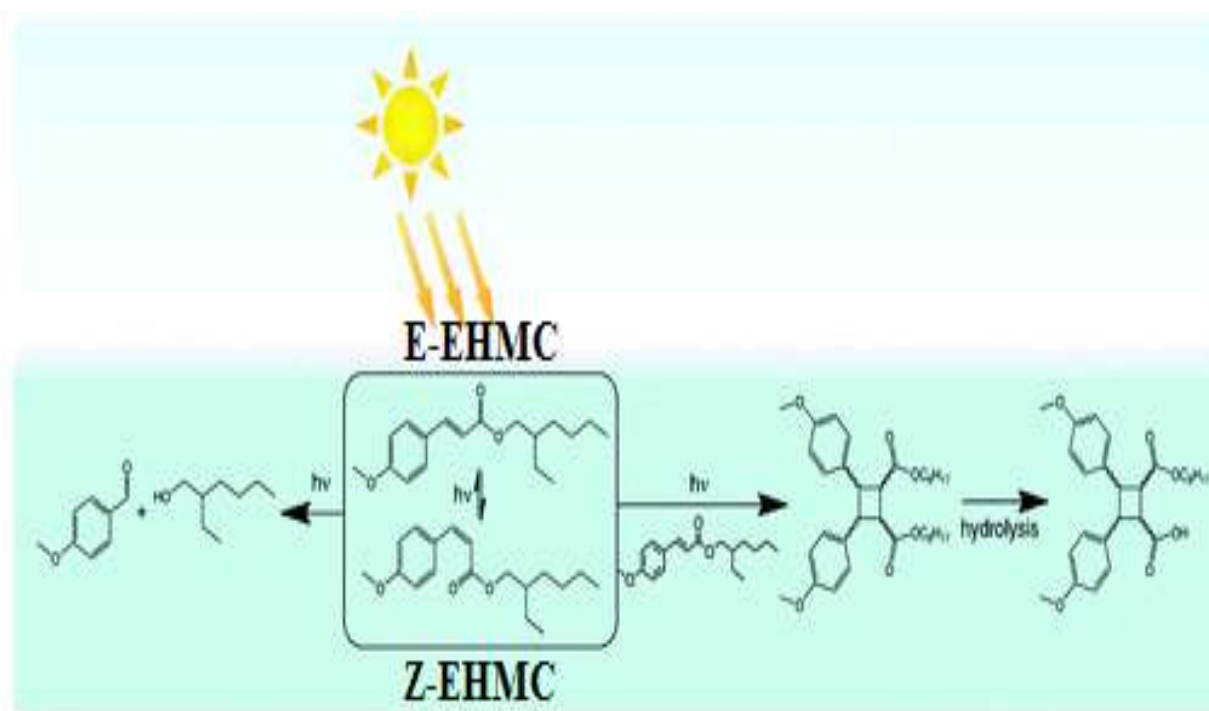


Figure 2. Voies de dégradation et les 2 isomères E et Z de l'EHMC.

Rodil et al. (2009 a) ont récemment rapporté la photo-isomérisation du 4-MBC de E à Z dans une solution aqueuse exposée à la lumière artificielle. La forme E était majoritaire en début

d'expérience, au bout de 14 h, le ratio Z/E était de 3. Aucun photo-produit supplémentaire n'a été détecté.

Serpone et al. (2002) ont constaté une photodégradation significative de l'OD-PABA dans l'eau sous irradiation solaire artificielle. Sakkas et al. (2003) ont étudié la photostabilité de l'OD-PABA dans trois solutions aqueuses: l'eau distillée, l'eau de mer et l'eau de piscine, dans des conditions d'ensoleillement artificiel et naturel. Ils ont constaté que les produits de dégradation ont été fortement dépendants de la constitution de la solution irradiée. La demi-vie d'élimination de l'OD-PABA en eau distillée est de 27 h; en eau de piscine, elle est de 32 h et en eau de mer de 39 h. Jusqu'à quatre produits de dégradation ont été détectés dans les trois solutions aqueuses dans des conditions naturelles ou artificielles d'éclairage et qui sont: le 2-éthylhexyl-p-méthyle aminobenzoate, le 2-éthylhexyl-p-aminobenzoate et le 2-éthylhexyle-p-diméthylaminohydroxybenzoate. Ces produits ont résulté de la désalkylation et des réactions d'hydroxylation de l'OD-PABA. Rodil et al. (2009 a) ont récemment signalé la photodégradation de l'OD-PABA en solution aqueuse sous lumière artificielle. La demi-vie d'élimination étant de 20 h. Ils ont rapporté la formation de trois produits de dégradation : deux déjà détectés par Sakkas et al. (2003) (le 2-éthylhexyl-p-méthylaminobenzoate et le 2-éthylhexyl-p-aminobenzoate) et résultant d'une désalkylation de l'OD-PABA correspondant à la perte d'un ou deux des groupes méthyle du composé parent. L'autre produit de dégradation (le 2-éthylhexyl-p-diméthylaminométhylbenzoate) a été proposé comme un dérivé méthylé de l'OD-DPABA.

Serpone et al. (2002) ont signalé que la photodégradation de l'Acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique (PBSA) est particulièrement rapide et étendue dans l'eau. Inbaraj et al. (2002) ont constaté que l'irradiation solaire artificielle du PBSA en solution aqueuse génère une variété de radicaux libres et des espèces réactives de l'oxygène, qui conduisent à sa dégradation dans l'eau et à la diminution de sa capacité de protection solaire. Zhang et al. (2010) ont récemment confirmé la photodégradation du PBSA sous irradiation artificielle dans des solutions aqueuses. Les auteurs ont également identifié six produits de photodégradation dans l'eau pure: un produit désulfoné (2-phénylbenzoimidazole), trois produits formés à partir du clivage du cycle benzénique adjacent au cycle imidazole (dérivés de l'acide phényle imidazole carboxylique) et deux composés produits à partir de l'ouverture du cycle imidazole (benzimidamide et benzamide).

Réaction avec le chlore

Les études sur le devenir des filtres UV dans les eaux chlorées telles que les piscines sont rares avec trois rapports publiés : Sakkas et al. 2003, Negreira et al. 2008 et Nakajima et al. 2009. Ils nous renseignent sur la réactivité des filtres UV en présence de chlore, existant aussi en milieu marin.

Dans les eaux de piscine chlorées, Sakkas et al. (2003) ont détecté cinq produits chlorés de l'OD-PABA en raison de la présence supplémentaire de chlore soit le 2-éthylhexyl-p-chloro-aminobenzoyl (Cl-OD-PABA), le 2-éthylhexyle dichloro-p diméthylamino (Cl_2 -OD-PABA), le 2-éthylhexyl-p-chloro-méthylaminobenzoyl (Cl-ODM-PABA), le 2-éthylhexyle dichloro-p méthylaminobenzoyl (Cl_2 -ODM-PABA) et le 2-éthylhexyl-p-amino dichlorobenzoyl. Malgré le fait que l'eau de mer peut contenir du chlorure, aucun dérivé chloré n'a été identifié, probablement en raison de la faible concentration de chlorure. Cette étude n'a fourni aucune donnée sur les taux des réactions d'halogénéation de l'OD-PABA ni sur la stabilité des sous-produits chlorés générés.

Dans une étude plus récente menée par Negreira et al. (2008), la stabilité de trois filtres UV [l'éthylhexyle salicylate (ES), l'OD-PABA et la BP-3] a été étudiée dans des échantillons d'eau chlorée à des pH neutres et en présence de sels de potassium et de bromure. L'effet de la lumière n'a pas été pris en compte. Pour l'OD-PABA, seuls des mono-espèces halogénées ont été détectées (Cl-OD-PABA et Br-OD-PABA avec la même structure que le filtre UV parent), tandis que pour la BP-3 des sous-produits mono- et di-halogénés ont été identifiés [Cl-BP-3 (2 isomères), Cl_2 -BP-3 (1 isomère), Br-BP-3 (2 isomères), Br_2 -BP-3 (1 isomère) et Br-Cl-BP-3 (2 isomères)] (Figure 3). En outre, plusieurs formes halogénées du 3-méthoxyphénol ont été identifiées comme produits de clivage de la BP-3. La BP-3 a suivie une voie de réaction plus complexe que celle suivie par l'OD-PABA.

Nakajima et al. (2009) ont également conduit une étude sur la cinétique de dégradation de deux filtres UV (l'OD-PABA et l'EHMC) en présence du chlore, et dans les conditions qui simulent celles des sites de désinfection des piscines. En accord avec l'étude de Negreira et al. (2008), l'OD-PABA réagit rapidement avec le chlore libre et le taux de consommation de chlore augmente avec la diminution du pH. En comparaison avec l'OD-PABA, l'EHMC réagit plus

lentement dans les mêmes conditions. En ce qui concerne les sous-produits de chloration de l'OD-PABA, les auteurs ont détecté les mêmes composés trouvés par Sakkas et al. (2003): Cl-ODM-PABA, Cl₂-ODM-PABA, Cl-OD-PABA, Cl₂-OD-PABA et le 2-éthylhexyl-p-amino dichlorobenzoate. En ce qui concerne l'EPMC, quatre isomères monochloro-substitués (Cl-EPMC), et deux isomères dichloro-substitués (Cl₂-EPMC), ont été trouvés.

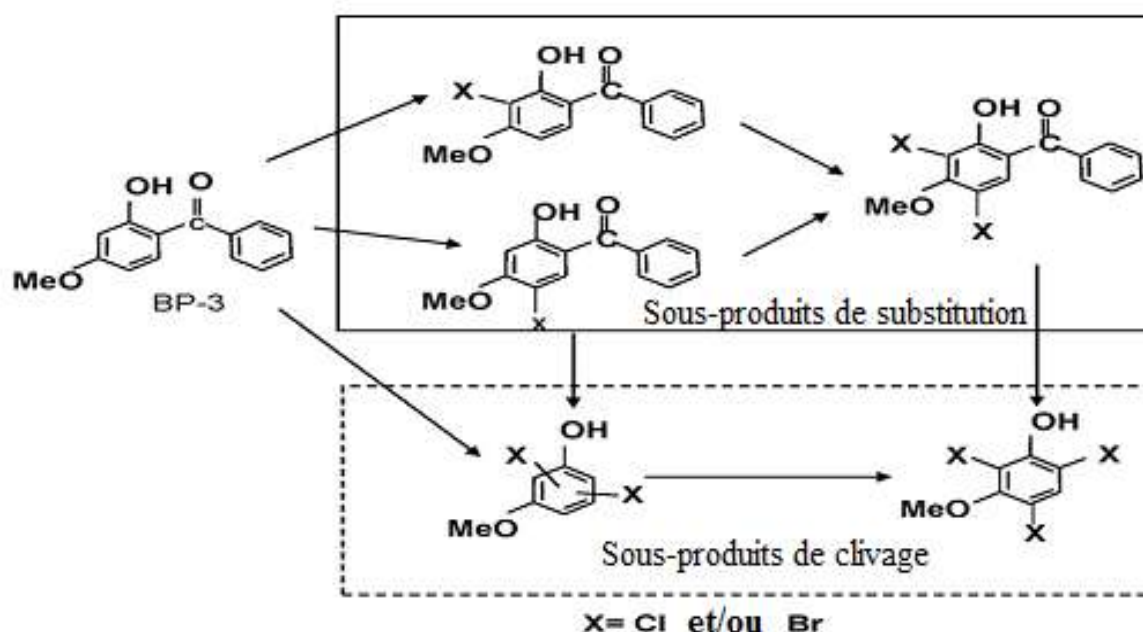


Figure 3. Voie de dégradation de la BP-3 d'après Negreira et al. (2008).

1.4. Métabolisation chez l'homme

L'extraction et l'identification des sous-produits de métabolisation humaine ou animale des filtres UV ont rarement été rapportées. Une raison possible est que les sous-produits peuvent avoir des propriétés différentes de celles des composés parents, ainsi des modifications des procédures analytiques sont nécessaires pour les extraire de la matrice biologique complexe. Pourtant, la connaissance d'une possible métabolisation des filtres UV peut nous renseigner sur la nature de métabolites et autres produits de transformation dans les milieux aquatiques.

À ce jour, la BP-3 est le filtre UV les plus fréquemment examiné pour la formation de métabolites (Okereke et al. 1993; Okereke et al. 1995). Lorsqu'elle est appliquée sur la peau, la BP-3 est en partie absorbée par le corps humain et excrétée sous forme de métabolites plus polaires, comme la 2,4-dihydroxybenzophénone (BP-1) et la 2,2-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone (BP-8) (Negreira et al. 2009 b). Une partie de ces composés, également utilisés comme agents de protection solaire, se forment par des réactions catalysées par le cytochrome P-450 (Ingelman-Sundberg and Hagbjork, 1982). Les métabolites de type hydroxy (par exemple, la 2,4-dihydroxybenzophénone, la 2,3,4-trihydroxy-4-méthoxybenzophénone et la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone, qui est un agent mutagène bactérien (Mortelmans al.1986)) sont les sous-produits les plus fréquemment identifiés, les métabolites de la forme O-désalkylés étant identifiés moins fréquemment (Okereke et al. 1995; Felix and Hall, 1998).

León et al. (2010) ont décrit une méthode d'analyse mise au point pour déterminer les niveaux de la BP-3 et de la BP-4 dans l'urine humaine. 12,5 g de crème solaire contenant 8% de BP-3 et 45% de BP-4 ont été appliqués sur le corps de trois volontaires humains (deux hommes de 27 et 64 ans et une femme de 35 ans). Leurs urines ont été recueillies avant et après l'application de la crème solaire sur une période de 1-3 jours. La quantité totale de BP-3 excrétée variait de 55 à 180 µg (0,006 à 0,018% de la quantité de BP-3 appliquée), tandis que la BP-4 variait entre 190 et 540 µg (de 0,04 à 0,1% de la quantité totale de BP-4 appliquée). La BP-3 est devenu indétectable après 25-30 h, alors que la BP-4 a été détectée dans les échantillons d'urine prélevés 50 h après l'application de la crème solaire. Ces résultats montrent que la BP-4 est excrétée en quantités plus importantes que la BP-3 dans tous les cas. Cela peut-être dû au fait que la BP-3, qui est plus lipophile que la BP-4, est excrétée par conjugaison avec l'acide glucuronique. Ces métabolites peuvent être déconjugués dans les milieux aquatiques, participant aux niveaux de concentration détectés.

1.5. Activité biologique des filtres UV

Les filtres UV ont des effets hormonaux sur les mammifères (Schlumpf et al. 2004) mais aussi sur les poissons (Inui et al. 2003; Fent et al. 2006; Fent et al. 2009). Inui et al. (2003) ont prouvé l'existence d'une activité oestrogénique de l'EHMC et du 4-MBC chez les poissons mâles de medaka (*Oryzias latipes*).

Ils ont rapporté une augmentation des niveaux d'expression de l'ARNm du récepteur aux oestrogènes de type α (ER- α) dans le foie suite à l'exposition à ces molécules. Cette augmentation est positivement autorégulée par l'exposition à des composés oestrogéniques, ainsi qu'une augmentation de la concentration plasmatique en vitellogénine et en choriogénine.

Les effets endocriniens causés par l'exposition aux filtres UV sur le poisson comprennent : l'induction de la vitellogénine (le 3-BC, le 4-MBC, la DHB, la BP-3 et l'EPMC), des effets sur l'histologie des gonades (le 3-BC) et aussi sur la fécondité (le 3-BC et la BP-3) (Inui et al. 2003; Kunz et al. 2006 a, b, c; Coronado et al. 2008; Kunz and Fent, 2009). Des effets sur la reproduction ont également été montrés pour l'espèce d'escargot *Potamopyrgus antipodarum* (le 4-MBC) et l'oligochète *Lumbricus variegatus* (le 3-BC) (Schmitt et al. 2008). Kunz et Fent (2006 b) et Kunz et al. (2006 b, c) ont démontré l'activité œstrogénique pour plus de neuf filtres UV. Pour certains d'entre eux, d'autres activités hormonales (antioestrogénique, androgéniques et antiandrogéniques) ont été documentées *in vitro* et *in vivo* (Kunz and Fent, 2006 a, b; Christen et al. 2011) entraînant des effets nocifs sur la fécondité et la reproduction chez les poissons (Kunz and Fent, 2009). Zucchi et al. (2010) ont montré que l'EPMC induit une diminution des spermatocytes dans les testicules et une diminution des ovocytes dans les ovaires prévitellogènes.

Actuellement des mélanges de filtres UV sont ajoutés dans les produits de soin et autres matériaux, en fonction du facteur de protection désiré contre les radiations UV, pour cela une étude des effets hormonaux « en mélange » est indispensable. Les mélanges de filtres UV ont montré des interactions synergiques *in vitro* et additives à l'activité antagoniste *in vivo* (Kunz and Fent, 2009). Cette information est pertinente, les milieux aquatiques sont exposés à des mélanges de filtres UV.

Pour certains filtres UV, des données sont disponibles sur l'écotoxicité pour les crustacés, les algues et les coraux (Danovaro et al. 2008; Rodil et al. 2009 b; Fent et al. 2010) (Tableau 9). Les résultats de ces études indiquent que, par rapport à la dose, certains effets autres que ceux observés chez les daphnies peuvent être aussi dangereux que les effets endocriniens sur les poissons. Une seule étude sur le potentiel phytotoxique de quelques filtres UV a été conduite par Rodil et al. (2009 b), par l'évaluation *in vitro* de l'inhibition de la reproduction de la microalgue *Scenedesmus vacuolatus*. Cette étude montre que cette algue est l'espèce la plus sensible pour la

BP-3 et l'EHMC. Ainsi, les poissons (Inui et al. 2003) semblent être moins sensibles par rapport à la fois à D. magna (Fent et al. 2010) et aux coraux (Danovaro et al. 2008).

Tableau 9. Écotoxicité in vivo de certains filtres UV retrouvés dans les matrices eau et sédiment.

Filtre UV	Espèce	Durée/effet	Critère d'évaluation/ Valeur	Références
BP-3	<i>Daphnia magna</i>	48 h/immobilisation	EC50/1,9 mg L ⁻¹	Fent et al. (2010)
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	14j/ Induction de la vitellogénine	LOEC/ 0,75 mg L ⁻¹	Coronado et al. (2008)
	<i>Oryzias latipes</i>	21 j/ réduction du pourcentage des œufs fertilisés	LOEC/0,62 mg L ⁻¹	Coronado et al. (2008)
	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	24h/densité cellulaire	EC50/0,36 µg L ⁻¹	Rodil et al. (2009 b)
4-MBC	<i>Daphnia magna</i>	48 h/ immobilisation	EC50/0,56 mg L ⁻¹	Fent et al. (2010)
	<i>Oryzias latipes</i>	7j/activité oestrogénique	LOEC/9,9 mg L ⁻¹	Inui et al. (2003)
	<i>Potamopyrgus antipodarum</i>	56j/embryons sans coquilles	EC50/1,17 (0,39-3,51) mg kg ⁻¹ p.s	Schmitt et al. (2008)
EHMC	<i>Daphnia magna</i>	48 h/immobilisation	EC50/0,29 mg L ⁻¹	Fent et al. (2010)
	<i>Oryzias latipes</i>	7j/ Induction de la vitellogénine, de la choriogénine et de l'ARNm de l'ERα	LOEC/9,87 mg L ⁻¹	Inui et al. (2003)
	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	24h/densité cellulaire	EC50/0,19 µg L ⁻¹	Rodil et al. (2009 b)
OC	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	EC50/ toxicité aigüe	ND (mesurée) et 0,05 mg L ⁻¹ (calculée par log logistic model)	Rodil et al. (2009 b)
	<i>Acropora sp.</i>	Libération des zooxanthelles	0,033 mg L ⁻¹	Danovaro et al. (2008)
OD-PABA	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	24h/densité cellulaire	EC50/0,17 mg L ⁻¹	Rodil et al. (2009 b)

ND : la concentration-réponse n'a pu être calculée en raison d'un manque de données concernant la dose-effet dépendant dans la gamme de solubilité de la substance (Rodil et al. 2009 b) ; p.s : poids sec de sédiments.

Fent et al. (2010) ont réalisé la première tentative d'évaluation du risque environnemental lié aux filtres UV en se basant sur des données de toxicité aigüe (les valeurs de la concentration létale CL50 (48 h) du 4-MBC, de l'EHMC, de la BP-3 et de la BP-4 étaient respectivement de 0,56, 0,29, 1,9 et 50 mg L⁻¹, respectivement) (Tableau 9). Cette toxicité augmente avec le log Kow du composé. Ils concluent que ces filtres UV doivent subir une analyse écotoxicologique

plus approfondie, vu que le risque environnemental lié à leur présence dans l'environnement aquatique ne peut pas être exclu. Considérés comme un mélange dans les eaux de surface, ces FUV peuvent présenter un risque écotoxicologique pour les organismes aquatiques sensibles (Fent et al. 2010). En conséquence de nouvelles données sur l'occurrence environnementale et les effets de filtres UV sont nécessaires pour une évaluation plus précise.

1. 6. Synthèse sur les Filtres UV

L'étude de la bibliographie fait apparaître que certains filtres UV, utilisés pour prévenir les effets néfastes des rayonnements solaires sur la santé humaine et pour garantir la photostabilité d'une large gamme de produits d'usage quotidien, sont largement consommés. Ces substances sont émises dans l'environnement par deux voies principales : les rejets de STEP et les activités récréatives. Certains filtres UV, comme l'EPMC ou l'OC, sont retrouvés dans tous les compartiments du milieu aquatique dont les eaux, les sédiments et les organismes d'eau douce à des concentrations similaires à celles des PCB et du DDT (Daughton and Ternes, 1999). Ils ont été retrouvés en milieu marin avec des concentrations maximales en période estivale.

En général, les concentrations maximales en FUV ont été mesurées dans des environnements salins en période estivale. Cependant, les données disponibles sur la contamination par des FUV en zones de transition et en milieux côtiers sont rares. Les études comparatives sur les niveaux de contamination des eaux et des sédiments, en présence des rejets des effluents bruts, domestiques et agricoles en région Méditerranéenne sont très parcellaires, voir inexistantes. De plus, les données sur la répartition entre eau et sédiments en zones de transition, plus particulièrement dans des conditions écologiques extrêmes (anoxie) sont inexistantes.

2. Les alkylphénols et les alkylphénols polyéthoxylés dans l'environnement

Les alkylphénols polyéthoxylés (AP_nEO) sont des composés chimiques d'origine uniquement anthropique. Ils font partie de la vaste classe des surfactants non-ioniques et présentent une caractéristique essentielle : ce sont des molécules amphiphiles. L'élément de base de la molécule est un noyau phénolique sur lequel est substitué un radical alkyle. La molécule comprend un nombre variable de groupes éthoxylés (-CH₂-CH₂-O-) (Figure 4). Les formulations commerciales sont généralement un mélange complexe d'homologues, oligomères ou isomères. Les principaux alkylphénols (AP) utilisés sont le nonylphénol (NP) et l'octylphénol (OP), avec des nonylphénols polyéthoxylés (NP_nEO) et des octylphénols polyéthoxylés (OP_nEO). La longueur de la chaîne éthoxylée varie entre 1 à 50 unités éthoxy, selon l'application. Les produits de nettoyage ont généralement une distribution de Poisson de la longueur de la chaîne éthoxylée, centrée autour de 9 (NP₉EO) ou 10 (NP₁₀EO) unités éthoxylées (Swisher, 1987). Les deux groupes sont généralement (> 90%) de type *para*- (Porter, 1991; Warhurst, 1995) (Figure 5). Le groupe nonyle est généralement synthétisé à partir d'un trimère du propylène, produisant une chaîne ramifiée (Porter, 1991).

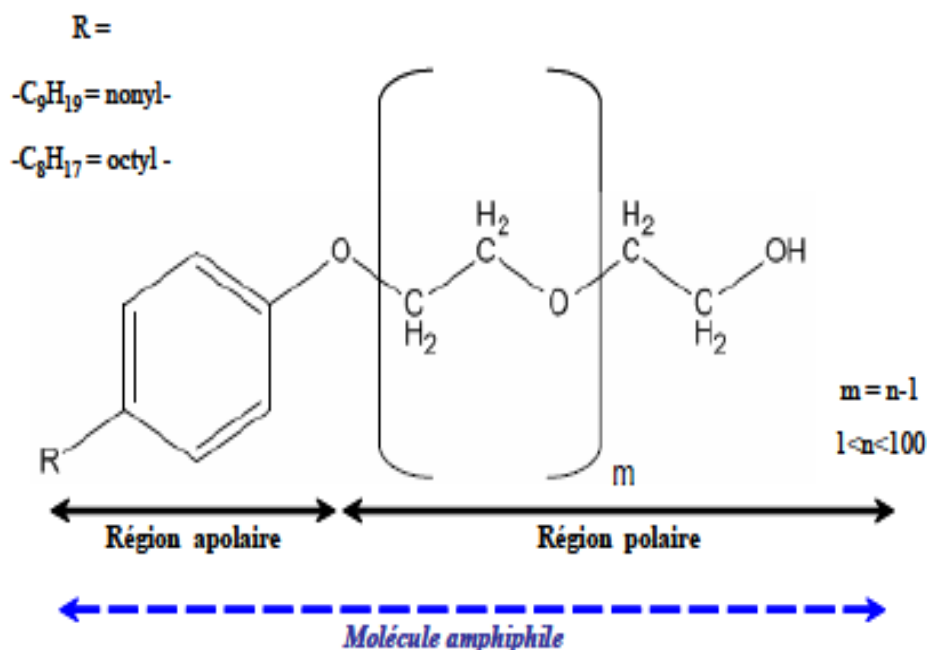


Figure 4. Molécule d'alkylphénol polyéthoxylé.

Les propriétés physico-chimiques des AP_nEO sont déterminées d'une part par la longueur de leur chaîne éthoxylée et d'autre part par la nature de leur radical alkyle (longueur et isomérie). La solubilité augmente avec la longueur de la chaîne éthoxylée, avec l'arborescence du radical alkyle (Talmage, 1994) et avec la température (2°C et 25°C) (Ahel and Giger, 1993 a); elle diminue lorsque la longueur du radical alkyle augmente (Tableau 10). La lipophilie (ou hydrophobicité) des AP_nEO augmente lorsque la longueur de la chaîne éthoxylée diminue (Ahel and Giger, 1993 b). Les valeurs de K_{oc} (ou constante organique des sols qui définit la distribution d'un composé entre les phases liquides et solides des sols) obtenues pour différents AP et AP_nEO tendent à mettre en évidence que ces composés ont une bonne affinité pour la composante particulaire (sols, sédiments) et que cette affinité est d'autant plus élevée que la longueur de leur chaîne éthoxylée diminue (Tableau 10).

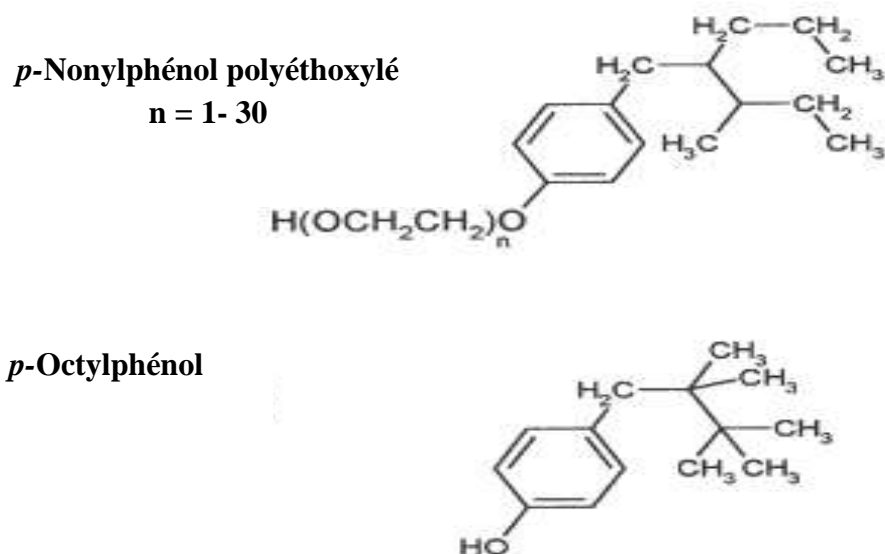


Figure 5. Structures d'un Nonylphénol polyéthoxylé et du *p*-Octylphénol.

L'ensemble des propriétés physico-chimiques résumées dans le Tableau 10 semble montrer que les AP_nEO et leurs métabolites possèdent de bonnes capacités de dispersion dans l'environnement et spécifiquement dans les écosystèmes aquatiques (bonne solubilité, valeur de log K_{ow} laissant supposer une bonne affinité pour les phases solides et valeurs de K_{oc} laissant supposer une bonne affinité pour les composantes organiques).

Tableau 10. Propriétés des alkylphénols et des alkylphénols polyéthoxylés.

AP /AP _n EO	Solubilité ^a en mg L ⁻¹	log Kow ^b	log Koc ^c
Alkylphénols (AP)			
Nonylphénol (NP)	5,43	4,48	5,39
4 tert-Octylphénol (4-t-OP)	12,6	4,12	5,18
Alkylphénol polyéthoxylés (AP_nEO)			
Nonylphénol monoéthoxylate (NP ₁ EO)	3,02-9,48	4,20	5,5
Nonylphénol diéthoxylates (NP ₂ EO)		4,20	5,2
Octylphénol monoéthoxylate (OP ₁ EO)	8,0-24,5	4,10 ^d	-
Octylphénol diéthoxylate (OP ₂ EO)		4,00 ^d	-

^a Ahel and Giger, 1993 a; ^b Ahel and Giger, 1993 b; ^c Ferguson et al. 2001; ^d Ying et al. 2002.

2.1. Production mondiale et usages

Les AP_nEO ont commencé à voir le jour en 1945 en remplacement des savons. Depuis 1950, ils ont été utilisés dans une grande variété d'applications industrielles, agricoles et ménagères, et en 1997 la production mondiale des AP_nEO a été estimée à 500 000 tonnes (Ying, 2006). Selon Staples et al. (1998 et 2001), une part importante d'AP_nEO est utilisée pour des usages industriels (environ 55% du total des AP_nEO), 30% sont utilisés dans les nettoyants industriels et institutionnels et les détergents, et environ 15% dans les produits ménagers et de soins personnels (Figure 6). D'après Knepper et al. (2003), cette production est d'environ 700 000 tonnes. Dans une récente revue, Soares et al. (2008) rapportent des productions annuelles de nonylphénol de l'ordre de 154 200 tonnes aux États-Unis, 73 500 tonnes en Europe, 16 500 tonnes au Japon et près de 16 000 tonnes en Chine. En France, les volumes de vente de nonylphénols et autres alkylphénols ne sont pas connus (INERIS, 2005) alors qu'environ 17 600 tonnes de NP_nEO ont été utilisés au Royaume-Unis en 1992 (CES, 1993).

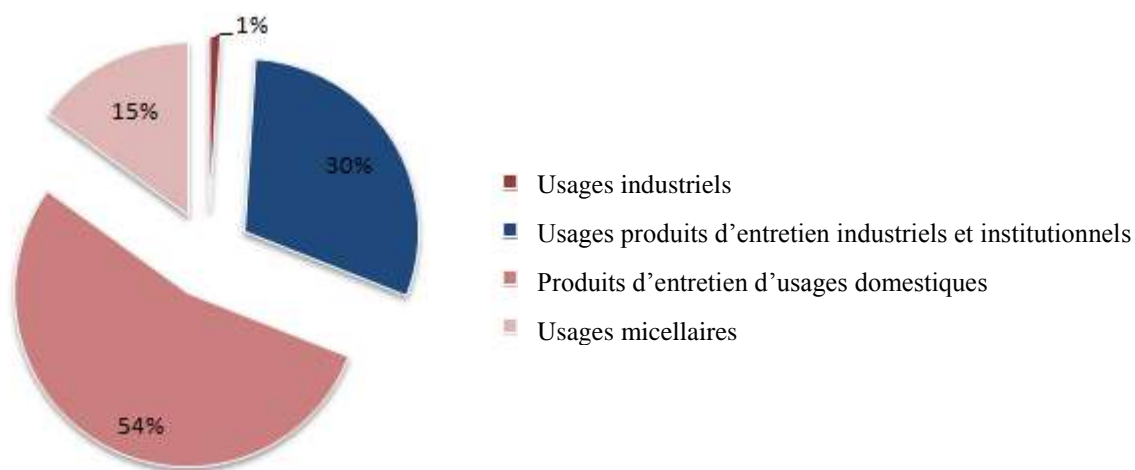


Figure 6. Principaux usages des alkylphénols polyéthoxylés (d'après Renner, 1997).

En Europe, les principaux secteurs d'utilisation des AP_nEO sont les suivants (INERIS, 2005) :

- Production et formulation de produits destinés au secteur industriel (ils sont présents dans des produits détergents, dispersants, désinfectants, des agents floculants pour le traitement des eaux usées),
- Polymères en émulsion et peintures,
- Produits phytosanitaires, engrais ("Alex Pack", "Agral 90"),
- Industrie électronique et électrique,
- Nettoyage industriel, institutionnel, domestique,
- Tanneries, industrie textile,
- Production de pâtes à papier,
- Additifs pour lubrifiants et carburants.

Hors Europe, les AP_nEO sont également utilisés dans de nombreux produits domestiques, par exemple aux États-Unis on les trouve dans de nombreux détergents liquides des vêtements. En Europe, ces produits contiennent des éthoxylates légèrement plus cher, mais beaucoup plus sûr, comme les éthoxylates d'alcool.

2.2. Contexte réglementaire

Les premiers constats quant à la toxicité et la persistance de ces composés ont conduit à leur élimination volontaire de plusieurs usages en Europe. En 1996, la convention d'OSPAR pour la prévention des pollutions marines a noté qu'un rapport préliminaire d'évaluation des risques environnementaux révélait un PEC/PNEC (Predicted Effect Concentration/Predicted No Effect Concentration) voisin de 1 dans les eaux de rivière et les eaux côtières, indiquant la possibilité que des effets toxiques en milieu naturel se déroulent. Le nonylphénol et les nonylphénol polyéthoxylés sont entrés dans la liste « OSPAR » des substances prioritaires en 1998, l'octylphénol en 2000. Ces composés font également partie de la liste des 33 substances prioritaires établie par la Directive Cadre européenne sur l'eau (Directive 2000/60/CE, 2000). En conséquence, des normes de qualité environnementale (NQE) ont été établies par la Commission Européenne (Directive fille, 2008) ; elles fixent des valeurs moyennes annuelles (NQE) dans les eaux de surface (eaux douces et marines) pour les NP et OP égales à $0,33 \mu\text{g L}^{-1}$ et $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivement (COM, 2006-397 final). Cette concentration de NP est proche du 90^{ème} percentile ($0,268 \mu\text{g L}^{-1}$) trouvé par Loos et al. (2008) dans 122 échantillons d'eau prélevés dans plusieurs fleuves européens (Tableau 13). A la suite de leur inscription comme substances dangereuses, les nonylphenols et les nonylphénol polyéthoxylés ont fait l'objet d'une restriction d'emploi et de mise sur le marché. Ainsi la Directive 2003/53/CE du 18 juin 2003 spécifie que les NP et NP_nEO ne peuvent être placés sur le marché ou employés comme substances ou constituants de préparations dans des concentrations égales ou supérieures à 0,1% de la masse pour différentes applications et usages.

Ces dispositions de mise sur le marché et d'usages sont applicables, dans les pays membres de la communauté européenne, depuis le 17 janvier 2005 (INERIS, 2005). Pour les Pays-Bas, les concentrations maximales permises (CMP), ont été récemment proposées dans l'eau et les sédiments, et sont de $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ et $0,15 \text{ ng g}^{-1}$ p.s pour les NP_nEO, et de $0,33 \mu\text{g L}^{-1}$ et $0,105 \text{ ng g}^{-1}$ p.s pour les NP, respectivement (Van Vlaardingen et al. 2003). À partir des données disponibles dans la littérature, ces CMP des NP_nEO ont été dépassées dans un certain nombre d'échantillons d'eau et de sédiments à plusieurs endroits (Tableau 13). Il est intéressant de noter que seuls l'Europe, le Canada et le Japon ont engagé des processus de substitution et de limitations des usages de ces composés. De nombreux pays asiatiques ainsi que certains pays Sud

américains continuent à produire et utiliser les AP et AP_nEO dans des proportions importantes, sans envisager, pour l'heure, d'en limiter les usages et la production. Les États-Unis, au travers de l'US-EPA, reconnaissent les risques liés à la production et aux usages des nonylphénols et ont élaboré des critères de recommandations chroniques (CrRCh) pour la qualité des eaux qui spécifie que la concentration en NP dans les eaux douces doit être inférieure à 6,6 µg L⁻¹ (norme 20 fois supérieure à la norme européenne) et 1,7 µg L⁻¹ pour les eaux marines (Tableau 11).

Au Royaume-Unis il y a eu un accord volontaire contre l'utilisation des AP dans les produits de nettoyage domestique depuis 1976. Un projet de gestion des risques a été mis en place par ce pays, qui propose une gamme d'interdictions sur l'utilisation des AP, y compris le nettoyage industriel et institutionnel, les textiles, le cuir, les pâtes à papiers, le travail des métaux, les produits cosmétiques et le secteur agricole. Il propose également des limites sur les rejets de la production des NP_nEO, la polymérisation en émulsion, la production de phénol / formaldéhyde et les industries des stabilisateurs du plastique.

Tableau 11. Normes de qualité environnementale (NQE) de l'Union Européenne, concentrations maximales permissibles (CMP) des Pays-Bas et critères de recommandations chroniques (CrRCh) de l'agence de protection de l'environnement aux États-Unis.

AP /AP _n EO	NQE ^a	CMP ^b		CrRCh ^c	
	Eaux de surface en µg L ⁻¹	Eaux de surface en µg L ^{-1 d}	Sédiment en µg g ⁻¹ p.s ^e	Eaux douces en µg L ⁻¹	Eaux salées en µg L ⁻¹
Nonylphénol (NP)	0,3	0,33	0,105	≤ 6,6	≤ 1,7
4 tert-Octylphénol (4-t-OP)	0,1				
Nonylphénol polyéthoxylés (NP ₁₊₂ EO)		0,12	0,15		
Nonylphénol polyéthoxylés (NP ₃₋₈ EO)		14	8,7		
Nonylphénol polyéthoxylés (NP _{>8} EO)		10	2,9		
Octylphénol polyéthoxylés (OP ₁₊₂ EO)		7,3	3,6		
Octylphénol polyéthoxylés (OP ₃₋₈ EO)		1,8	0,45		
Octylphénol polyéthoxylés (OP _{>8} EO)		2,1	0,23		

^a NQE : Normes de qualité environnementale (Brooke and Thursby, 2005) ; ^b CMP : Concentrations maximales permissibles aux Pays-Bas (Van Vlaardingen et al. 2003); ^c CrRCh : critères de recommandations chroniques de l'agence de protection de l'environnement aux États-Unis (US-EPA) ; ^d concentration totale (dissoute et particulaire) ; ^e p.s: poids sec.

La législation européenne actuelle régit l'utilisation agricole des boues d'épuration. Après les mesures de la Commission Européenne commencées en 1999, le troisième projet de directive sur les boues contenait une proposition de valeurs limites pour plusieurs contaminants organiques. Pour le NP et les NP_nEO, la concentration de 50 mg kg⁻¹ p.s a été proposée en tenant compte de la situation dans les différents pays européens (les valeurs limites de la gamme de 50 à 100 mg kg⁻¹ p.s) (Diaz-Cruz et al. 2009).

En dépit de toutes ces interdictions volontaires, ces contaminants ont encore une utilisation très répandue, et on les retrouve à l'entrée des STEP à des concentrations allant de moins de 1 µg L⁻¹ à 880 µg L⁻¹ (Petrovic et al. 2002) et ils sont un bon indicateur de contaminations industrielle et urbaine.

2.3. Occurrence dans l'environnement

Dans les stations d'épuration

Renner (1997) estimait que près de 60% des AP_nEO produits sont rejetés dans les écosystèmes aquatiques. Une étude de modélisation a conclu que 83% de la production britannique de NP_nEO pénètre dans l'environnement, avec 37% dans le milieu aquatique (CES, 1993).

Afin de comprendre leur devenir dans l'environnement, il est important d'identifier et de quantifier leurs sources et de comprendre les mécanismes conditionnant leur devenir dans les écosystèmes aquatiques (dégradation, stockage). Il est également nécessaire de connaître leur impact sur les organismes du milieu (toxicité, modes d'action).

Les STEP sont considérées comme la principale source de surfactants non ioniques dans l'environnement (Field et al. 1995). Dans les eaux usées, et selon les conditions aérobies ou anaérobies, les AP_nEO sont dégradés en AP (tels les NP et les OP) et en AP_nEO à chaîne courte (1-3 unités éthoxylées) et en acides alkylphénoxy carboxyliques (AP_nEC) qui sont les composés les plus persistants (De Voogt et al. 1997; Kuruto-Niwa et al. 2005).

En sortie de STEP, Ahel et al. (1994 a) ont observé une forte augmentation des concentrations des nonylphénols mono- et di- éthoxy carboxylés (NP₁EC et NP₂EC), résultant à

la fois du caractère réfractaire de ces composés ainsi que leur formation suite à la biodégradation des NP_nEO. La composition des dérivés alkylphénoliques est très variable et a révélé un fort impact sur la distribution des composés alkylphénoliques individuels dans divers types d'échantillons d'eaux usées. La variation des concentrations des AP_nEO et des AP dans les eaux usées municipales et industrielles non traitées est élevée, et peut-être un signe des rejets irréguliers. Les niveaux moyens étaient dans le microgramme par litre (Vethaack et al. 2005).

Tableau 12. Concentrations en AP et en AP_nEO dans les stations d'épuration.

Matrice	Moyenne ± écart-type Min-Max						Réf.
	NP _m	4-t-OP	NP ₁ EO	NP ₂ EO	OP ₁ EO	OP ₂ EO	
Affluent en ng L ⁻¹	1 574±1 063	94±157	2 224±1 772	1 479±1 093	39±210	402±355	a
Effluent en ng L ⁻¹	700-4 000						b
	20 200-5 400						c
	800-15 100	120-1 700					d
	80-1 240	20-480	0,21-2,96				e
	<LD-5,0	<LD-13 000	<LD-156 000	<LD-4 700			f
	180-1 600	29-300	69-1 800	42-830			g
	786±794	40±31	154±242	87±78	9,4±17,0	28±27	h
Boues en µg g ⁻¹	3,6-93			1,2-233			i
de poids sec	16,5-215,5						j
	1,089±0,215	0,179±0,095	1,080±0,371	< LD	0,0081±0,0059	0,0161±0,0094	k

LD : limite de détection, p.s : poids sec.

^{a, h, k} Pothitou and Voutsas (2008); ^b Di Corcia et al. (1994); ^c Blackburn and Waldock (1995); ^d Lee et al. (1997); ^e Isobe et al. (2001); ^f Gonzalez et al. (2004); ^g Clara et al. (2007); ⁱ Fountoulakis et al. (2005); ^j Ghanem et al. (2007).

NP_nEC dans les effluents de STEP : NP₁EC entre 129 et 307 ng L⁻¹ (Gonzalez et al. 2004), NP₁EC entre 246 et 5 510 ng L⁻¹ (Jonkers et al. 2010); NP₂EC entre 77 et 2 320 ng L⁻¹ (Jonkers et al. 2010); NP₃₋₄EC entre 30 et 671 ng L⁻¹ (Jonkers et al. 2010).

Les AP_nEO sont partiellement éliminés dans les stations d'épuration des eaux usées en composés alkylphénoliques et autres. Les taux d'élimination mesurés de NP_nEO variaient de 93 à 99% aux États-Unis (Naylor, 1995), de 66% à 99% au Japon (Nasu et al. 2001), de 74 à 98% en Italie (Di Corcia et al. 1994; Crescenzi et al. 1995), et de 47 à 89% en Suisse (Ahel et al. 1994 a). Ceci suggère que seule une dégradation partielle se produit. Par ailleurs, les NP_nEO ont été

détectés dans les boues des STEP à des concentrations allant de <1 à 300 mg kg^{-1} p.s, avec les nonylphénols mono- et di-éthoxylés comme espèces prédominantes (Diaz-Cruz et al. 2009).

La biodégradation des NP_nEO sous conditions aérobies produit des concentrations marginales de NP, le composé le plus toxique et le plus persistant, et de NP_nEC et de NP_nEO à chaînes éthoxylées plus courtes (Schroder, 2001). Le traitement biologique élimine plus de 75% des AP_nEO (93% selon Prats et al. 1999 et 77% selon Jonkers et al. 2001). Cette dégradation est favorisée par les températures douces (comprises entre 18 et $22,5^\circ\text{C}$) (Ahel et al. 1994 a). Les rendements de dégradation peuvent dépasser 98% en été (Ahel et al. 1994 a). Dans les STEP, les concentrations de NP augmentent de $0,02$ à $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ dans les eaux usées brutes contre $5,5$ à $6,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ dans les eaux usées traitées (Sheahan et al. 2002), ou de $0,1$ à $0,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ dans les eaux usées brutes contre $0,5$ à $1,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ dans les eaux usées traitées (Nakada et al. 2006); ce résultat dépend des conditions d'oxygénation. Les concentrations sont généralement de l'ordre de quelques $\mu\text{g L}^{-1}$, voire moins (Tableau 12). Dans la voie hydrolytique oxydative, les principaux métabolites sont les alkylphénols éthoxycarboxylés (AP_nEC), suivies par les métabolites doublement oxydés des AP_nEO (CAP_nEC) (Di Corcia et al. 1998; Jonkers et al. 2001). En outre, les conditions aérobies facilitent la biotransformation des AP_nEO plus que les conditions anaérobies. Ahel et al. (1994 a) ont entrepris une étude détaillée sur la biodégradation des NP_nEO et leurs métabolites dans 11 stations d'épuration en Suisse. Un bilan de masse moyenne a été calculé pour les NP_nEO et leurs métabolites dans les 11 stations. Ils ont conclu que moins de 40% des NP_nEO (calculé sur une base molaire) contenus dans l'affluent ont subi une biodégradation ultime, 20% sont adsorbés dans les boues, et 40-45% rejetés dans les effluents secondaires.

La biodégradation des NP_nEO sous conditions anaérobies produit aussi des NP, qui s'adsorbent sur les boues. Cela amène à la diminution des NP_nEO et des NP dans la phase aqueuse (Schroder, 2001). Les concentrations des NP_nEO dans les eaux usées brutes peuvent atteindre des centaines de $\mu\text{g L}^{-1}$. Après traitement, les concentrations des NP_nEO et des NP passent à quelques dizaines de $\mu\text{g L}^{-1}$ (Jobling et al. 1996; Clara et al. 2007). Les analogues octylphénoliques des NP_nEO et leurs métabolites ne représentaient qu'une faible proportion du total des composés alkylphénoliques, généralement moins de 10%. Dans la voie hydrolytique non oxydative, les principaux métabolites sont les alkylphénols polyéthoxylés à court chaîne et les alkylphénols tels que le NP et l'OP.

Le NP se trouve aussi dans les eaux usées à l'entrée des STEP en raison de sa présence dans d'autres composés (formulations de pesticides, peintures, plastiques, etc.). Les concentrations de NP varient de $3,29 \mu\text{g L}^{-1}$ à $6,50 \mu\text{g L}^{-1}$ à l'entrée des STEP avec toutes les concentrations des effluents inférieures à $1,72 \mu\text{g L}^{-1}$. Le NP est fréquemment détecté en quantités importantes dans les boues digérées en raison de sa grande affinité pour les phases solides (log Kow et log Koc élevés) (Soares et al. 2008). Dès 1994, Ahel et al. avaient montré que plus de 90% des NP étaient rejetés *via* les boues. D'après Gonzalez et al. (2004), l'élimination globale de NP par le traitement des boues activées est de 75% alors qu'elle était de 91% dans un bioréacteur membranaire. Le NP a été trouvé dans les boues à des concentrations inférieures au mg kg^{-1} p.s (Diaz-Cruz et al. 2009) jusqu'à plusieurs g kg^{-1} p.s (Giger et al. 1984), ce qui est au-dessus de la limite proposée par le 3^{ème} projet de la directive européenne des boues (50 mg kg^{-1} p.s). Les travaux de Giger et al. (1984) ont montré que les concentrations de NP dans les boues digérées varient de $0,45$ à $2,53 \text{ g kg}^{-1}$ p.s, tandis qu'elles variaient de $0,08$ à $0,5 \text{ g kg}^{-1}$ p.s. dans les boues aérobies stabilisées. En outre, Giger et al. (1984) ont constaté que la concentration de NP dans les boues d'épuration augmente de 15 fois au cours de la digestion anaérobie.

Dans les eaux souterraines

Les données sur les AP et les AP_nEO dans les eaux souterraines ne sont pas nombreuses. Les concentrations enregistrées vont de quelques dixièmes à quelques $\mu\text{g L}^{-1}$ (Ahel et al. 1996; Gross et al. 2004). Leur présence est liée à l'épandage des eaux usées, à l'infiltration des eaux de surface contaminées (Ahel et al. 1996), aux fuites des système de collecte des effluents (Rudel et al. 1998), ou encore à l'infiltration des lixiviats des décharges et des eaux issues de l'activité agricole (irrigation par les effluents et épandage des boues) (Zoller et al. 1990) ou bien la contamination par les rejets industriels et les sols contaminés (Soares et al. 2008).

Dans les eaux douces de surface

Les concentrations de NP et d'autres composés alkylphénoliques dans les eaux de surface dans les pays développés ont été bien documentées (Bennie et al. 1997; Ying et al. 2002). Les concentrations mesurées dans ces pays ont diminué considérablement au cours des dix dernières années en raison des restrictions (Commission Européenne, 2003) sur l'utilisation de détergents

contenant des NP_nEO et l'élimination volontaire des formulations de tensioactifs de type NP_nEO du nettoyage industriel.

En Europe, dans les eaux douces comme en STEP, les formes du NP polyéthoxylés et polyéthoxycarboxylés sont majoritaires par rapport aux homologues d'OP, avec des exceptions pour le NP mesuré dans des sites recevant des rejets industriels (Jonkers et al. 2005 a, b). En effet, Ahel et al. (1996) ont rapporté les niveaux du NP et de ses dérivées éthoxylés dans des rivières Suisses recevant des rejets de STEP. Des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$ ont été mesurées avec des niveaux similaires des formes mono- et di- éthoxylées (2,0 à 20,0 et 0,8 à 21,0, $\mu\text{g L}^{-1}$ de NP₁EO et de NP₂EO, respectivement). Les NP₂EC étaient majoritaires avec des concentrations allant de 20,6 à 28,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, suivi par le NP (0,7 à 26 $\mu\text{g L}^{-1}$). En 2005 et dans des estuaires industrialisés (Pays-Bas), Jonkers et al. ont mesuré des concentrations de quelques $\mu\text{g L}^{-1}$ de NP_nEO (1,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) et de NP_nEC (6,5 $\mu\text{g L}^{-1}$). Le NP avait les concentrations les plus importantes mesurées pendant cette étude (9,6 $\mu\text{g L}^{-1}$) (Jonkers et al. 2005 b). Dans les eaux en zone humide (Cootes Paradise, Canada), les formes diéthoxylées (33,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), polyéthoxylées ($3 < n < 17$, 91,7 $\mu\text{g L}^{-1}$) et diéthoxycarboxylées (9,67 $\mu\text{g L}^{-1}$) du NP présentaient les concentrations les plus importantes. Le 4-t-OP et l'OP₁EC variaient du non détecté à 12 et 410 ng L^{-1} , respectivement (Mayer et al. 2007).

Dans d'autres régions du monde, dépourvues de mesures de restriction, les concentrations retrouvées sont basiquement les mêmes que celles mesurées antérieurement en Europe. Cela se justifie car, malgré de nombreuses années d'efforts visant à prévenir la pollution des milieux aquatiques, des études ont indiqué que les eaux de surface et les eaux souterraines sont contaminées par des AP_nEO (Zoller, 1997; Zoller and Hushan, 2000; Zoller, 2004). En outre, les AP_nEO sont encore largement utilisés dans plusieurs pays asiatiques et Méditerranéens.

Ainsi, les NP et les NP_nEO avec de courtes chaînes éthoxylées ont été mesurés dans les eaux de surface dans certains pays asiatiques. Cheng et al. (2006 a) ont rapporté que les concentrations totales des composés alkylphénoliques dans les échantillons d'eau de surface de 18 rivières variaient considérablement selon les compositions des eaux usées qui y sont déversées. La plus forte concentration de NP (jusqu'à 5,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) a été détectée dans la rivière Kaoping, qui a reçu une grande quantité des eaux usées industrielles de la zone industrielle dans le Sud de Taiwan (Tableau 13). Les concentrations moyennes de NP étaient plus basses que celles

mesurées par Wang et al. (2011) dans les 40 rivières à Taïwan. Toutefois, les données sur les concentrations des autres produits de dégradation ne sont pas disponibles dans cette étude. Les résidus de NP₁EO n'ont été détectés que dans la rivière Kaoping à de faibles concentrations allant du non détecté à 0,5 µg L⁻¹. Des concentrations de NP et de NP_nEO totaux, allant de 1,7 à 7,3 µg L⁻¹ et de 2,5 à 98 µg L⁻¹, respectivement, ont été détectées dans le fleuve des Perles en Chine (Zhao et al. 2009). Des niveaux relativement bas de NP, allant de 0,1 à 0,55 µg L⁻¹, ont été trouvés dans la rivière Haihe au secteur Tian-Jin en Chine (Jin et al. 2004). Des concentrations de NP allant du non détecté à 41,3 µg L⁻¹ ont été mesurées dans le lac Shihwa en Corée (Li et al. 2004). Des concentrations de NP de <0,02 à 0,3 µg L⁻¹ et des NP_nEO allant jusqu'à 0,5 µg L⁻¹ ont été détectées dans les eaux de surface provenant de huit rivières au Japon (Tsuda et al. 2002) (Tableau 13).

Tableau 13. Niveaux de contamination des eaux continentales en AP.

Matrice	Min-Max			Références
	NPm	4n-NP	4-t-OP	
Eaux de surface en ng L ⁻¹	10-100			Clark et al. (1992) ^a
	500-25000			Petrovic et al. (2001) ^b
	20-300			Tsuda et al. (2002) ^c
	nd-147,0			Furuichi et al. (2004) ^d
	nd-1053			Hohenblum et al. (2004) ^e
	nd-41300			Li et al. (2004) ^f
	100-500			Jin et al. (2004) ^g
	nd-5100			Cheng et al. (2006 a) ^h
	nd-2470			Koh et al. (2006) ⁱ
			nd-81,9	Furuichi et al. (2004) ^j
			nd-94	Hohenblum et al. (2004) ^k
			nd-2470	Koh et al. (2006) ^l
			1,0-2470	Zhao et al. (2009) ^m
			2,3-52,1	Wang et al. (2011) ⁿ
		34,2-599		Xu et al. (2006) ^o
		28,1-8890		Zhao et al. (2009) ^p
		122,4-2065,7		Wang et al. (2011) ^q

^a États-Unis ; ^b Espagne ; ^{c, d, j} Japon ; ^{e, k} Autriche ; ^{f, i, l} Corée ; ^{g, m, n, o, p, q} Chine ; ^h Taïwan ; nd : non détecté.

En Méditerranée orientale, Zoller (2006) a mesuré des concentrations de NP_nEO allant de 12,5 à 75,1, de 4,2 à 25,0, et de 0,9 à 2,6 et $\mu\text{g L}^{-1}$ dans les rivières recevant des rejets des eaux usées, dans des estuaires et dans les eaux côtières Israéliennes (50-60 m), respectivement.

De ces études on pourra conclure que les NP_nEO présentaient des concentrations plus importantes que les NP avec les formes diéthoxylées majoritaires.

Dans le milieu marin

Bien qu'une quantité raisonnable de données est maintenant disponible sur l'apparition des AP et des AP_nEO dans les eaux douces en Europe, en Amérique du Nord et en Asie (Bennie et al. 1997; Knepper et al. 2003), les connaissances sur leur sort ultérieur dans les eaux salines sont encore limitées. En général, les concentrations des NP_nEO dans des environnements salins sont d'un ordre de grandeur plus faible que celles en eau douce (Blackburn and Waldock 1995; Marcomini et al. 2000; Bester et al. 2001; Heemken et al. 2001; Isobe et al. 2001) (Tableau 14). Des concentrations des AP_nEO estuariennes et marines typiques et maximales rapportées dans la littérature sont d'environ 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Kvestak and Ahel, 1994; Ferguson et al. 2001; Jonkers et al. 2003) avec parfois des valeurs maximales autour de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ aux États-Unis (Lara-Martin et al. 2011), de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ en Espagne (Petrovic et al. 2002) et 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ en Israël (Zoller and Hushan, 2000). Le long de la côte Catalane (Espagne) recevant des rejets des STEP, des concentrations de NP₁EO (9,2 $\mu\text{g L}^{-1}$) plus importantes que celles de NP₁EC (0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$) ont été mesurées (Gonzalez et al. 2004). D'après les produits de dégradation mesurés, on pourra conclure que dans le milieu marin, la biodégradation par voie non-oxydative est plus importante que celle par voie oxydative ; ce qui est en accord avec ce qui a été rapporté par Giger et al. (1984) et Ying et al. (2002).

Kvestak et Ahel (1994) ont examiné la répartition des NP_nEO dans l'estuaire de la rivière Krka, un estuaire fortement stratifié dans la région mi-Adriatique, dans lequel les eaux usées municipales non traitées sont déversées. Les niveaux des NP_nEO dans les eaux usées varient entre 70 et 2 960 mg L^{-1} , tandis que ceux de l'estuaire variaient entre 1,1 à 6 mg L^{-1} dans l'eau saumâtre et de 0,1 à 0,7 mg L^{-1} dans la couche saline. Il y avait des preuves de biodégradation limitée, indiquée par un changement de la longueur de la chaîne éthoxylée entre le rejet des eaux usées et l'estuaire. Toutefois, dans certains cas, des concentrations exceptionnellement élevées ont été

trouvées en raison des sources locales (Blackburn and Waldock, 1995). Jonkers et al. (2005 b) ont étudié la distribution des NP_nEO, des NP_nEC et du NP dans des estuaires au Pays-Bas. Les concentrations des NP_nEC étaient de 6,5 µg L⁻¹, suivies par les NP_nEO (1,1 µg L⁻¹) et le NP (0,96 µg L⁻¹), alors que ces valeurs étaient de l'ordre du ng L⁻¹ en milieu marin. Une étude sur les NP et NP_nEO, dans les estuaires britanniques débouchant dans la mer du Nord, a montré que dans plus de 80% des échantillons d'eau de ces estuaires, les concentrations de NP en mélange étaient inférieures à 0,1 µg L⁻¹. D'après ces résultats, on pourra conclure que dans les milieux estuariens, la biodégradation par les 2 voies oxydative et non-oxydative puisse avoir lieu ; ce qui est en accord avec ce qui a été rapporté par Marcomini et al. (2000) et Jonkers et al. (2003).

Tableau 14. Concentrations maximales en AP et en AP_nEO dans le milieu marin.

Matrice	Max					Références
	NP _m	NP ₁ EO	NP ₂ EO	OP ₁ EO	OP ₂ EO	
Milieu marin en ng L ⁻¹	4100					Petrovic et al. (2002) ^a
	210	9200	160			Gonzalez et al. (2004) ^b
			4200			Zoller (2006) ^c
	670	64				Jonkers et al. (2005 a) ^d
	500	73				Jonkers et al. (2005 a) ^e
	269					Fu et al. (2007) ^f
	1433	413	843			Li et al. (2008) ^g

^a Catalogne et Andalousie (Espagne) ; ^b Catalogne (Espagne) ; ^c Côte Méditerranéenne ; ^d Côte, Mer du Nord ; ^e Pleine mer, Mer du Nord ; ^f Baie de Jiaozuo ; ^g Baie de Masan.

Les études montrent que dans les estuaires des quantités importantes des AP_nEO restent dans les sédiments et la colonne d'eau. La biodégradation des AP et des AP_nEO est clairement possible, mais elle est lente, surtout si les conditions sont anoxiques ou anaérobies. Plus de recherches sont particulièrement nécessaires avant de tirer des conclusions définitives concernant le comportement des AP_nEO et des AP dans les estuaires et le milieu marin.

Ekelund et al. (1993) ont étudié la biodégradation du NP, marqué au Carbone-14 sur les carbones du phénol, dans l'eau de mer, dans 2 expériences avec et sans sédiment. Environ 45% du NP a été libéré sous forme de 14-CO₂ après 58 jours dans les 2 expériences. Ces résultats indiquent que le NP peut être minéralisé dans l'eau de mer, bien que la décomposition soit lente.

En raison des concentrations relativement élevées des AP et des AP_nEO dans l'eau de mer résultant des rejets des eaux usées brutes et/ou traitées, les sédiments marins, agissant comme des dissipateurs pour ces contaminants, présentent des concentrations plus élevées que dans la phase dissoute.

Dans les sédiments

L'association entre AP/AP_nEO et particules joue un rôle important dans le devenir de ces composés dans les écosystèmes dulçaquicoles, estuariens et marins, jusqu'à l'équilibre entre la phase dissoute, la phase aqueuse et la phase colloïdale. Les phénomènes de sorption seraient déterminés par la teneur en carbone organique (Chen et al. 2006; Li et al. 2007) des matériels en suspension et la formation de micelles qui favoriseraient les phénomènes de sorption (Hou et al. 2006). En raison de leur caractère amphiphile, les AP et les AP_nEO sont également adsorbés sur les sédiments exempt de matières organiques par interactions hydrophiles (John et al. 2000; Ying, 2006). La composition spécifique retrouvée dans les sédiments est différente de celle retrouvée dans la colonne d'eau, avec le NP nettement majoritaire devant les NP₁EO et NP₂EO. Le Tableau 15 propose un aperçu de la contamination des sédiments par les AP et les AP_nEO.

Li et al. (2004) montrent d'importantes variations de la concentration de NP dans la phase particulaire avec la saison. En effet, le pourcentage de NP dans la phase particulaire atteint 60% en août, il décroît avec la température pour atteindre 28% en décembre. Ces tendances ont également été observées par Cailleaud et al. (2007) en estuaire de Seine. L'adsorption aux matières en suspension est observée pour les NP₁EO, NP₂EO et le NP, notamment dans des eaux de surface, où une plus grande affinité aux sédiments est soulignée. Dans ce contexte, 2 à 42% de NP, 9 à 45% de NP₁EO et 11 à 18% de NP₂EO étaient associés aux matières en suspension (Patrolecco et al. 2006). Cette variation saisonnière des pourcentages retenus par les matières en suspension est à prendre en considération dans le transport des AP et des AP_nEO.

En raison de la contamination du milieu marin par des AP et des AP_nEO résultant des rejets des eaux usées, les sédiments les plus pollués se trouvent le long du littoral (lagunes, ports). En générale, les concentrations de ces contaminants dans des échantillons d'eau profonde sont inférieure (Bester et al. 2001) que dans les régions côtières, les lagunes (Pojana e al. 2007), les estuaires (Jonkers et al. 2005 b), et bien évidemment les ports (Ferguson et al. 2001). Pour

illustrer ce point, des concentrations en NP allant jusqu'à 20 700 ng g⁻¹ p.s ont été trouvées dans les sédiments prélevés près d'une prise d'égout dans la baie de Tokyo (Kurihara et al. 2007). Les NP ont également été trouvés à des niveaux élevés (13 700 ng g⁻¹ p.s) dans les sédiments de la baie Jamaïcaine (États-Unis) impactés par les entrées des eaux usées (Ferguson et al. 2001). Les niveaux des NP₁EO et NP₂EO montrent des concentrations maximales de 13 300 et 3 580 ng g⁻¹ p.s, respectivement (Tableau 15). Généralement, les concentrations de NP dans des échantillons de haute mer ont été plus faibles (13 à 55 ng g⁻¹ p.s en mer du Nord) (Bester et al. 2001) que dans les échantillons des zones côtières, des lagunes et des estuaires (David et al. 2009). Comme observé dans l'eau, les concentrations des OP ont été inférieures à celles des NP dans les sédiments marins (Isobe et al. 2001; Ferguson et al. 2003; Schlenk et al. 2005; Cheng et al. 2006 a; Senthil Kumar et al. 2008). Les concentrations mesurées dans les sédiments marins suggèrent que les phénomènes de biodégradation y sont très lents. Des concentrations maximales de NP_nEO, NP_nEC et de NP ont été mesurées en milieu estuarien de (620, 560 et 1 100 ng g⁻¹ p.s respectivement) (Jonkers et al. 2005 b) ainsi qu'en zones humides (1 250, 30 et 1 750 ng g⁻¹ p.s respectivement) (Mayer et al. 2007) suggérant une certaine biodégradation.

Le profil vertical de distributions des AP et des AP_nEO a également été étudié en utilisant des carottes de sédiments qui sont utiles pour étudier les variations de la consommation et l'efficacité du traitement des eaux usées. En effet, Ferguson et al. (2003) et Jin et al. (2007) ont trouvé des concentrations plus élevées des AP dans les couches de surface que dans les couches profondes de sédiments provenant des carottes prélevées dans le canal Beipaiming (Chine du Nord) et dans la baie Jamaïcaine (États-Unis), à la fois touchés par les rejets des STEP. Selon Ferguson et al. (2003), cette tendance générale reflète l'utilisation commerciale accrue de ces composés au cours des 50 dernières années. Les concentrations observées des AP dans les couches de sédiments sont aussi liées à la mise en œuvre des stations d'épuration, Ferguson et al. (2003) notent que l'amélioration locale des processus d'épuration biologique pour obtenir les boues activées a augmenté la proportion de métabolites primaires du NP_nEO, par exemple, les NP₍₀₋₃₎EO. En utilisant des carottes de sédiments prélevées dans l'estuaire de la rivière des Perles, Peng et al. (2007) ont constaté un déclin des concentrations de NP dans la couche datée de la fin des années 1980s, correspondant à l'apparition du traitement des eaux usées, tandis que l'augmentation de la concentration des NP enregistrée dans la couche qui date du 1990 pourrait s'expliquer par l'augmentation de la croissance économique et le manque d'installations de

traitements efficaces des eaux usées. Ils concluent à une certaine stabilité du NP dans les sédiments (peu de phénomènes de biodégradation, pas de changement dans la distribution isomérique du NP). Ces composés apparaissent donc comme persistants dans les sédiments naturels avec un temps de demi-vie pouvant atteindre 60 années (Shang et al. 1999 a et b).

Tableau 15. Concentrations des AP et AP_nEO dans les sédiments.

Milieu	Min-Max en ng g ⁻¹ de poids sec						Réf.
	NPm	4-t-OP	NP ₁ EO	NP ₂ EO	OP ₁ EO	OP ₂ EO	
Rivière	59-7 808	1-93					a
Rivière		< LQ-8,6					b
Rivière	30-13 000	3-670					c
Baie	142-20 700						d
Lac	10,4-5 054,1						e
Baie	92-557		38-1 680	1-600			f
Baie	113-3 890	4-179					g
Côte	130-190	27-49					h
Mangrove	nd – 571,9						i
Estuaire	0.9-1 080		2,4-34,6	1-198,9			j
Lagune	47-192						k
Rivière	367-997	21-77					l
Rivière	10-259	< 0,5-8					m
Côte	10-153		nd-< 10				n
Mer	13-55		< 10				o
Mer	55-153			20-400			o
Mer	18-590						p
Atlantique	23-1 050						p
Rivière	30-2 330						q
Rivière	69,0-5 998,9	1,22-143,1					q
Rivière	75-340		32-320	30-200			r
Baie	7-13 700	2,4-45	26,4-13 300	16,1-3 580	21	8	s
Côte	130-3 200	1,9-8,2	11,6-330	3,2-600	1,9-8,0	1,9-8,1	t
Estuaire	10,0-18	2,6-6,9					u
Port	170-72 000	10-1 800					v
Estuaire	30-9 050	2-340					w

^a Chen et al. (2006), Rivière des perles, Chine ; ^b Wang et al. (2011), Rivière Liao, Chine, ^c Isobe et al. (2001), Rivières sumidagawa and tamagawa, Japon ; ^d Kurihara et al. (2007), Baie de Tokyo ; ^e Li et al. (2004), Lac Shihwa, Corée ; ^{f, g} Li et al. (2008), Khim et al. (1999), Baie Masaya, Corée ; ^h Cheng et al. (2006 a), Côte, Taiwan ; ⁱ Chang et al. (2009), Mangrove, Taiwan ; ^j Jonkers et al. (2003), Estuaires du Rhine et Schildt, Pays-Bas ; ^k Pojana et al. (2007), Lagune de Vénice, Italie ; ^l Heemken et al. (2001), Rivière Elbe, Allemagne ; ^m Bolz et al. (2001), Rivières et cours d'eau, Allemagne ; ⁿ Bester et al. (2001), Côte, Mer des Wadden ; ^o De voogt et al. (1997), Mer du Nord, pleine mer-Mer du Nord, Allemagne ; ^p Petrovic et al. (2002), Mer Méditerranée-Côte Atlantique, Espagne ; ^q Navarro-Ortega et al. (2010), Rivière Èbre, Espagne ; ^r Rice et al. (2003), Rivière Cuyahoga, États-Unis ; ^s Ferguson et al. (2001), Baie Jamaïcaine, États-Unis ; ^t Schlenk et al. (2005), Californie, États-Unis ; ^u Senthil Kumar et al. (2008), Estuaires de Marsh, États-Unis ; ^v Bennie et al. (1997), Port Hamilton, Grands lacs, Canada ; ^w Lye et al. (1999), Estuaires du Tyne et du Tees, Royaume-Unis ; LQ : Limite de quantification ; nd : non détecté.

La distribution des oligomères des NP_nEO (n allant de 0 à 19) le long d'une carotte de sédiments marins (Shang et al. 1999 a, b) prélevée dans le détroit de Georgia (Canada) a montré une prédominance de ceux > 2. Ces résultats suggèrent que les NP_nEO sont conservés pour un temps très long une fois qu'ils sont déposés dans les sédiments marins. Peng et al. (2007) notent la même tendance pour les distributions des NP que Shang et al. (1999 a, b) et suggèrent également qu'une faible dégradation des NP se produit dans les sédiments. Ferguson et al. (2003) ont trouvé des preuves de la conversion *in situ* et de la diagenèse du NP₁EO en NP dans la partie supérieure du sédiment. La distribution des AP dans les profils de sédiments pourrait également être la conséquence de la migration verticale de ces composés, comme décrit par Marcomini et al. (2000) et Peng et al. (2007). Ils ont expliqué ce transport vertical par diffusion d'eau interstitielle et / ou par biomixing. Par conséquent, la distribution verticale des AP et des AP_nEO dans les sédiments est influencée par de nombreux facteurs comme les points de décharge et les processus de traitement des eaux usées, la dégradation qui se produit dans les sédiments et le transport vertical.

Néanmoins, il semble que la dégradation des AP et AP_nEO est faible dans les sédiments. De nombreuses études (Heinis, 1999; Staples et al. 1999; Staples et al. 2001) se sont attachées à déterminer le temps de ½ vie de certains AP_nEO dans les sédiments : entre 20 et 66 jours pour le NP, 20 jours pour le NP₁EO, entre 2,5 et 69 jours pour le NP₉EO (Shang et al. 1999 a et b). Jin et al. (2008) rapportent un taux de séquestration du NP dans les sédiments de la Baie de Bohai de 0,94% par an. En conséquence, l'adsorption de ces surfactants sur les sédiments, en particulier ceux avec une longue chaîne éthoxylée, ralentit leur dégradation en NP et OP (Shang et al. 1999 b).

Comme décrit précédemment, les AP et les AP_nEO ont été largement étudiés dans les écosystèmes d'eau douce à travers le monde (Bennie et al. 1997; Naylor et al. 1998 ; Blackburn et al. 1999; Lye et al. 1999; Tsuda et al. 2000 ; Bester et al. 2001; Ferguson et al. 2001 ; Isobe et al. 2001 ; Jonkers et al. 2003 ; Rice et al. 2003 ; Basheer et al. 2004; Li et al. 2004; Shao et al. 2005). En revanche, leur présence dans les sédiments côtiers et marins n'est pas aussi bien documentée que dans les sédiments d'eau douce. Jusqu'à présent, quatre études ont été menées en Méditerranée sur la contamination par ce type de composés. En effet, Gonzalez et al. (2004) ont étudié l'impact des rejets de STEP sur les sédiments marins le long de la côte Catalane en

Espagne. Des concentrations comprises entre <2 et $1\,731$; <7 - 625 ; <4 - 404 et <4 - 766 ng g^{-1} p.s de NP, NP₁EO, NP₂EO et NP₁EC, respectivement, ont été mesurées. David et al. (2010) ont rapporté des niveaux de NP entre 4 et 660 ng g^{-1} p.s dans les sédiments de trois lagunes côtières françaises, tandis que le 4-t-OP était inférieur aux limites de quantification. Pojana et al. (2007) ont mesuré les NP dans les sédiments de la lagune de Venise, où des concentrations allant jusqu'à 192 ng g^{-1} p.s ont été documentées. Arditoglou et Voutsas (2008) ont mené une étude sur des sédiments marins de la zone côtière de Thessalonique dans le Nord de la Grèce, où diverses activités urbaines, industrielles et agricoles, générant des effluents non traités s'y déversent. Les concentrations des composés nonylphénoliques étaient de 266, 137 et 94 ng g^{-1} p.s pour le NP, le NP₁EO et le NP₂EO, respectivement, alors que pour les composés octylphénoliques et comme prévu, les estimations étaient de 8,0 et 12,7 ng g^{-1} p.s pour le 4-t-OP et l'OP₂EO, respectivement, tandis que l'OP₁EO n'a pas été détecté.

Dans le biota

Les AP et certains AP_nEO se bioaccumulent dans les organismes aquatiques. Les résultats dépendent de la composition de ces contaminants, de leur hydrophobicité et de leur interaction avec un substrat ou une matrice particuliers (Li et al. 2008). Des études ont montré que ces contaminants peuvent être trouvés en abondance dans des organismes qui se trouvent en aval des effluents des stations d'épuration (Ferguson et al. 2001; Petrovic et al. 2002; Jonkers et al. 2003; Cheng et al. 2006 a). La concentration finale des contaminants organiques dans les tissus de ces organismes correspond à un pseudo-équilibre résultant d'un équilibre entre l'absorption et la dépuration (Baumard et al. 1998 b). Par ailleurs, la teneur en lipides, qui dépend du cycle biologique, a un impact sur la quantité de contaminants bioaccumulables. En règle générale, les tissus avec une teneur élevée en lipides accumulent plus de composés lipophiles (Livingstone and Pipe, 1992).

La bioaccumulation des composés organiques lipophiles a été observée chez les organismes en milieu marin comme les poissons, les bivalves, les vers, etc. Il est à noter que le niveau trophique peut jouer un rôle dans les tendances de contamination observées dans les organismes en raison de la biotransformation des contaminants pouvant se produire dans les organismes aux niveaux trophiques supérieurs (Broman et al. 1990; Leonards et al. 1997; Baumard et al. 1998 b). Les concentrations des AP dans les poissons ont montré les plus faibles

niveaux enregistrés pour les organismes marins. Une proportion plus élevée des AP et des AP_nEO a été trouvée dans les organismes les plus exposés à des sédiments (organismes benthiques et filtreurs) (Tableau 16). Pris ensemble, ces résultats soulignent le fait que la capacité de bioaccumulation des AP et des AP_nEO par les organismes marins dépend de leur mode d'alimentation.

Tableau 16. Niveaux de contamination des organismes marins en AP et en AP_nEO.

Organisme	AP/AP _n EO	Min-Max	Références
Poissons en ng g ⁻¹ de lipides	4-t-OP	0,2-31,4	Basheer et al. (2004)
	NP ₁ EO	0,4-7,2	Basheer et al. (2004)
	NP ₂ EO	0,2-5,7	Basheer et al. (2004)
	OP ₁ EO	1,7-5,5	Basheer et al. (2004)
	OP ₂ EO	0,1-4,5	Basheer et al. (2004)
	4-t-OP	0,3-3,8	Ferrara et al. (2005)
	OP ₁ EO	0,2-21,1	Ferrara et al. (2005)
	NPm	5-60,5	Ferrara et al. (2008)
Mollusques en ng g ⁻¹ de lipides	NP+OP+NP ₁₋₆ EO+OP ₁₋₆ EO	6-525	Ferrara et al. (2008)
	NPm	67-696	Ferrara et al. (2001)
	4-t-OP	3,06-11,05	Ferrara et al. (2001)
	NPm	67-696	Ferrara et al. (2008)
	4-t-OP	3,6-11,5	Ferrara et al. (2008)
Crustacées en ng g ⁻¹ de lipides	NP+OP+NP ₁₋₆ EO+OP ₁₋₆ EO	44-55	Ferrara et al. (2008)
	4-t-OP	2,7-4,7	Ferrara et al. (2005)
	OP ₁ EO	1,2-16,8	Ferrara et al. (2005)
	OP ₂ EO	118-399	Ferrara et al. (2005)

On s'attendrait à ce que le caractère lipophile (Ahel and Giger, 1993 b) des AP et des AP_nEO (log Kow de 4,48 pour le NP et d'environ 4,2 pour les NP₁EO, NP₂EO et NP₃EO) conduirait à la bioaccumulation, et cela a été démontré être le cas. Les niveaux de bioaccumulation de NP ont été déterminés dans des expériences de laboratoire pour le saumon, les crevettes et les moules, avec des valeurs de 100 à 3 400 fois (le poids du tissu humide) (Warhurst, 1995). Une bioaccumulation particulièrement notable d'environ 7 000 fois (poids sec), conduisant à des niveaux de NP d'un maximum de 38 mg kg⁻¹, a été déterminée dans des algues macrophytes (Ahel et al. 1993).

Dans les organismes supérieurs, les niveaux de bioaccumulation peuvent inclure une bioamplification dans la chaîne alimentaire, et aussi l'absorption des sédiments contenant des niveaux plus élevés que dans l'eau (Ahel et al. 1993). En outre, le métabolisme dans l'organisme peut avoir un rôle, par exemple de transformation des NP₂EO en NP₁EO et des NP₁EO en NP.

Une recherche américaine a révélé que le NP est présent comme un polluant atmosphérique dans l'atmosphère côtière urbaine de New York et de New Jersey (2,2 à 70 ng m⁻³), apparemment due à sa vaporisation à partir de la rivière d'Hudson (Dachs et al. 1999). L'apport et le transport de NP par voie atmosphérique seraient aussi à considérer.

2.4. Dégradation dans l'environnement

Les phénomènes de dégradation et de transformation biologiques (Figure 7; Ahel et al. 1994 a, b) sont importants dans le cas des AP_nEO. Le mécanisme de biodégradation s'articule selon deux étapes :

La biodégradation primaire conduit à l'oxydation d'AP_nEO. La voie majoritaire de biodégradation est la perte successive de groupements éthoxyle (White et al. 1994). En conditions anaérobies, les produits de dégradation sont majoritairement des AP₁EO et AP₂EO. Cette voie de dégradation est principalement observée dans les eaux marines et les sédiments (Giger et al. 1984; Ying et al. 2002). En conditions aérobies, les produits de dégradation sont des acides alkylphénoxy-polyéthoxyacétiques (AP_nEC), plus particulièrement AP₁EC et AP₂EC (Ahel et al. 1994 a) (Figure 7), et des acides carboxyalkylphénoxy-polyéthoxyacétiques (CAP_nEC) (Di Corcia et al. 1998; Lu et al. 2008; Soares et al. 2008). Cette voie de dégradation est principalement observée dans les eaux douces (Jonkers et al. 2001). En outre, les conditions aérobies facilitent la biotransformation des AP_nEO plus que les conditions anaérobies. Dans les milieux estuariens, la biodégradation par les 2 voies oxydative et non-oxydative a été rapportée (Marcomini et al. 2000; Jonkers et al. 2003). L'alkylphénol est quant à lui le produit de biodégradation primaire ultime, en condition aérobie et anaérobie (Ahel et al. 1994 a) (Figure 7). Des études menées en laboratoire ont également montré que la vitesse de biodégradation est d'une part dépendante de l'agitation des eaux (le phénomène est d'autant plus rapide que l'agitation de l'eau est élevée) et d'autre part de la température (lorsque la température du milieu augmente la vitesse du phénomène augmente) (Ahel et al. 1994 a). Bradley et al. (2008) ont

démontré une minéralisation rapide et complète dans des conditions oxygènes du 4n-NP dans les sédiments des cours d'eau. En revanche, aucune minéralisation du 4n-NP n'a été observée dans ces sédiments sous conditions anoxiques (méthanogène). La biodégradation primaire se déroule principalement au sein même des stations d'épuration, elle est favorisée par la présence de micro-organismes (Ahel et al. 1994 a; Corvini et al. 2006).

La biodégradation ultime conduit à la conversion complète des molécules, et notamment du NP, en CO₂, H₂O et sels minéraux. La plupart des micro-organismes capables de dégrader le NP sont des genres *Sphingomonas* et *Bacillus*. Ce phénomène est sous le contrôle d'un certain nombre de paramètres : position et longueur de la chaîne alkyle, structure de la chaîne alkyle, concentration initiale en NP, pH et concentration en oxygène (aération) (Corvini et al. 2006).

Ball et al. (1989) ont été les premiers à étudier la biodégradation d'un mélange d'OP_nEO dans les eaux usées par des cultures bactériennes, dans des conditions aérobies et anaérobies. Avec un inoculum de boues activées, dans des conditions aérobies, les OP_nEO à chaînes longues (n=4-5) ont été rapidement (<12 h) clivés en des OP_nEO de plus courtes chaînes (n=1-3). Dans le même temps, les OP_nEC ont été produits, et ont été dégradés plus lentement, avec des traces présentes après 127 jours. Une faible concentration d'OP a été détectée. Ils ont également constaté qu'un mélange d'OP_nEC pourrait être transformé en OP_nEO, mais de longues périodes d'adaptation ont été nécessaires, avec > 36 jours pour l'OP₃EC. Dans des conditions anaérobies, la conversion des OP_nEO en OP₁EO survient dans 10 jours, suivis d'une lente transformation en OP. Les OP_nEC avec n=2-4 semblent être totalement récalcitrants, alors que les OP₁EC, OP₅EC et OP₆EC ont été transformés, principalement en OP et OP₁EO. Les cultures anaérobies semblent accumuler de l'OP. Le sort éventuel de la chaîne courte des OP_nEO et des OP_nEC dans des conditions aérobies n'a pas été établi, bien que des tentatives ont été faites pour localiser des intermédiaires avec des octyles modifiés marqués au tritium, qui a montré une conversion de 20% en 3H₂O à l'échelle du laboratoire avec des tests de boues activées à 25°C (Holt et al. 1992).

Ces études montrent clairement que les bactéries sont capables de transformer les AP_nEO en AP_nEO de chaînes plus courtes, en AP_nEC et en AP. Il est probable que ce métabolisme peut se produire mais très lentement.

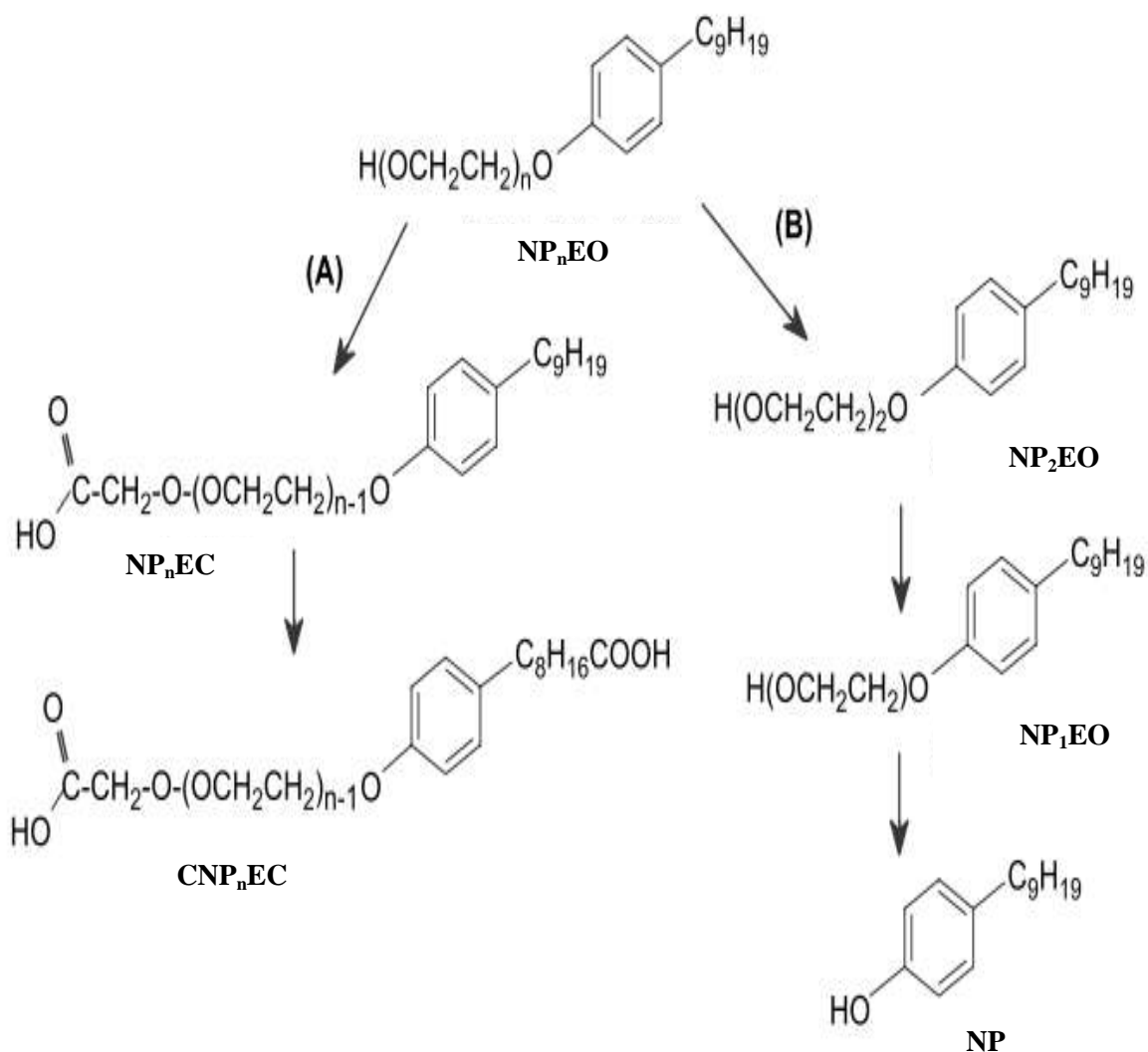


Figure 7. Voies de biodégradation du NP_nEO : la voie oxydative hydrolytique (A) et la voie non oxydative hydrolytique (B) (CAP_nEC : nonylphénol polyéthoxylé doublement carboxylé) (d'après Jonkers et al. 2001).

En plus de la décomposition microbienne, Ahel et al. (1996) ont établi que le NP est sensible à la dégradation photochimique. La photolyse a été beaucoup plus lente avec les NP_nEO , et donc peu susceptible d'être importante dans l'environnement (Ahel et al. 1996). Neamtu et Frimmel (2006) ont mis en évidence que la photodégradation du NP était dépendante d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques (la présence de Fe^{3+} et d'espèces réactives de l'oxygène, la présence de matières organiques dissoutes). Les produits intermédiaires issus de cette photodégradation étaient le 1,4-hydroxybenzène et le 1,4-benzoquinone.

2.5. Activité biologique des AP et des AP_nEO

C'est Soto et al. (1991) qui ont par hasard mis en évidence les propriétés oestrogéniques de ces molécules *in vitro*. En effet, lors d'une étude des cellules humaines MCF-7, ils ont trouvé que l'utilisation de nouveaux tubes en polystyrène entraînait une prolifération cellulaire. Après extraction et analyse, ils ont mis en évidence la présence de NP. De plus amples tests montrèrent que le NP pouvait induire les récepteurs à progestérone ainsi qu'une activité mitotique de l'endomètre chez le rat. White et al. (1994) ont étudié la capacité de certains métabolites à stimuler la synthèse de vitellogénine chez les hépatocytes de truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*), ils ont pu mettre en évidence que les OP, NP, NP₂EO, NP₁EC étaient capables d'induire une synthèse de la vitellogénine et agissaient comme des œstrogène-mimétiques ayant une action agoniste de l'hormone naturelle (Figure 8). Les AP agissent comme des agonistes du récepteur à oestrogène dans le foie. Il a été mis en évidence *in vitro* que l'efficacité du NP à se fixer sur les récepteurs aux oestrogènes était intimement liée à sa structure (Routledge and Sumpter, 1996; Chikae et al. 2003; Preuss and Ratte, 2007) ; la position *para*- semblant être un pré-requis indispensable. De même, il a été mis en évidence que la bromation ou la chloration du NP (qui se déroule lors du traitement tertiaire au sein de certaines STEP) engendrait une diminution du pouvoir oestrogénique des NP (Hu et al. 2002; Hill and Smith, 2006). Des études ont mis en évidence qu'en plus de son effet œstrogène-mimétique, le NP présente des capacités anti-androgéniques (Sohoni et al. 2001; Hill and Smith, 2006).

Jobling et al. (1996) ont pu mettre en évidence *in vivo* une inhibition du développement gonadique ainsi que l'induction de la synthèse de vitellogénine chez des poissons mâles exposés avec un ordre d'efficacité OP>NP>NP₂EO>NP₁EC, à partir d'une concentration seuil de 20 µg L⁻¹ pour le NP. L'induction de la vitellogénine a également été mise en évidence chez *Cyprinodon variegatus* (Rondeau mouton) à une concentration seuil de 3 µg L⁻¹ (Hemmer et al. 2001) mais également chez des carpes mâles adultes exposées (Chikae et al. 2003).

Certains travaux récents conduits en laboratoire ont montré que, moins d'une semaine après l'arrêt de l'exposition au NP, les niveaux de vitellogénine reprenaient une valeur normale ; preuve que son usage, seul, comme biomarqueur d'exposition serait insuffisant. Un certain nombre d'études (Gray et al. 1997; Tanaka and Nakanishi, 2001) semblent conclure qu'une

exposition au NP dans des stades précoces du développement pourrait conduire à des altérations des processus clés du développement, pouvant aboutir à des effets délétères chez les populations de poissons. Kurihara et al. (2007) ont démontré que le NP présent dans les sédiments induit la production de vitellogénine dans les choques morts masculins (*Fundulus heteroclitus*) et ceci en injectant des extraits organiques des sédiments de la baie de Tokyo dans ce poisson. L'induction de la vitellogénine dans les poissons est donc un biomarqueur commun et fiable, mais ce n'est pas seulement spécifique aux AP mais plutôt global pour les oestrogènes environnementaux. Les principaux effets observés chez des poissons exposés au NP et à l'OP sont exposés dans le Tableau 17.

Tableau 17. Principaux effets d'une exposition aux AP_nEO en milieu contrôlé sur les poissons (d'après la revue de Mills and Chichester, 2005).

AP	Espèce	Effets
Nonylphénol	<i>Pimephales promelas</i>	Réduction de la production d'œufs
Nonylphénol	<i>Medaka</i>	Sexe ratio
Nonylphénol	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Réduction de l'indice gonado somatique (♂)
Octylphénol	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Réduction de l'indice gonado somatique (♂)
Octylphénol	<i>Medaka</i>	Diminution du comportement sexuel
Octylphénol	<i>Guppies</i>	Diminution du comportement sexuel
Octylphénol	<i>Medaka</i>	Intersexe gonadique
Octylphénol	<i>Medaka</i>	Diminution de la fertilité des œufs
Nonylphénol	<i>Pimephales promelas</i>	Diminution des caractères sexuels (♂)
Nonylphénol	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Diminution de la ponte et de la viabilité des œufs
Octylphénol	<i>Medaka</i>	Difformités physiques
Nonylphénol	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Altérations des concentrations plasmatiques en stéroïdes

Bien que la majorité des études se soient focalisées sur l'induction de la synthèse de la vitellogénine chez des organismes exposés aux AP et AP_nEO, il a été également démontré qu'une exposition à ces molécules pouvait induire une perturbation du développement testiculaire

(Jobling et al. 1996; Jobling and Nolan, 1998) et une perturbation du développement ovarien (Servos, 1999). Le NP peut également induire une suppression de l'activité EROD et du Cytochrome P450-1A chez *Salmo salar* (saumon atlantique) (Arukwe et al. 1997) ainsi que chez *Oncorhynchus mykiss* (Navas and Segner, 2001).

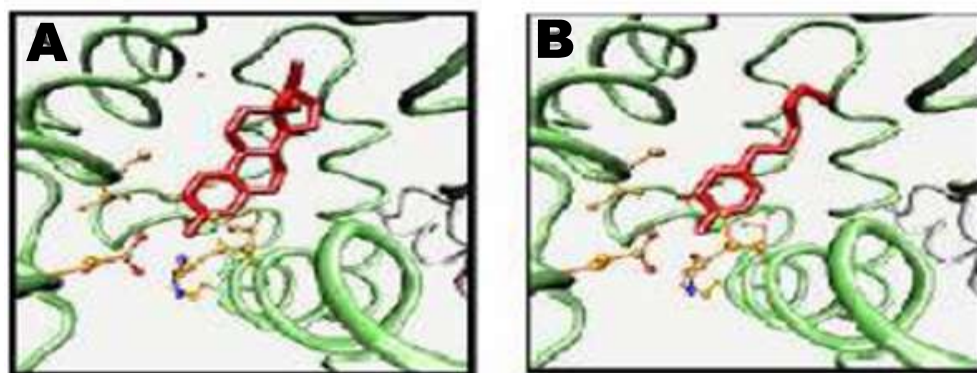


Figure 8. Schéma de la fixation de la 17β-œstradiol (A) et du 4-NP (B) au niveau du récepteur aux œstrogènes (d'après Vazquez-Duhalt et al. 2006).

Les AP_nEO à longue chaîne éthoxylée sont considérés comme n'étant pas toxiques. Le NP est 200 fois plus toxique que le NP₉EO. Les valeurs de concentrations létales (CL50) pour *Oryzias latipes* varient de 1 400 µg L⁻¹ pour le NP à 110 000 µg L⁻¹ pour le NP₁₆EO (Servos, 1999).

Le NP et l'OP ont des valeurs de toxicité aiguë similaires : 17-3 000 µg L⁻¹ chez les poissons, 20-3 000 µg L⁻¹ chez les invertébrés, et 27-2 500 µg L⁻¹ chez les algues (Servos, 1999). A chaîne équivalente, les composés carboxylés AP_nEC sont moins toxiques que les composés éthoxylés, ils ont des valeurs de toxicité aiguë égales à celles des AP_nEO possédant 6 à 9 groupements «éthoxy» (Servos, 1999). Récemment, la toxicité du NP, NP₁EO, NP₂EO seuls et en mélange (binaire ou ternaire) sur *Ceriodaphnia dubia* et *Pimephales promelas* a été évaluée, les résultats mettent en évidence que les mélanges binaires et ternaires diminuent les valeurs de CL50 en conséquence d'effets additifs et synergiques (TenEyck and Markee, 2007).

Les valeurs de la toxicité chronique pour le NP et l'OP sont aussi faibles que 6 µg L⁻¹ chez les poissons, *Oncorhynchus mykiss* (NOEC : No Observable Effect Concentration sur la taille, à 91 jours) et de l'ordre de 3,9 µg L⁻¹ chez les invertébrés (NOEL : No Observable Effect Level sur la taille, à 28 jours) (Servos, 1999). En se basant sur les données de toxicité du 4-NP, il

est couramment admis qu'une concentration de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ suffirait à soumettre à des risques une part importante des communautés aquatiques.

Les valeurs de toxicité chronique obtenues au cours des tests de toxicité ont permis de déterminer des PNEC dans l'eau pour certains composés alkylphénoliques. Le PNEC_{eau} du NP est de $0,33 \mu\text{g L}^{-1}$ (INERIS, Fiches substances : Nonylphénols), le PNEC_{eau} de l'OP est de $0,061 \mu\text{g L}^{-1}$ (INERIS, Fiches substances : Octylphénols). Si ces valeurs sont comparées avec celles mesurées dans les eaux naturelles (Tableau 13), des rapports PEC/PNEC supérieurs à 1 sont obtenus, indiquant la possibilité que des effets toxiques en milieu naturel se déroulent. Le PNEC_{eau} du NP a permis de calculer une valeur de PNEC pour les sédiments, le $\text{PNEC}_{\text{sédiment}}$ du NP est de $3,9 \text{ ng g}^{-1}$ (poids humide) (INERIS, Fiches substances : Nonylphénols). Si cette valeur est comparée avec celles mesurées dans les sédiments naturels (Tableau 15) des rapports PEC/PNEC supérieurs à 1 sont obtenus, indiquant la possibilité que des effets toxiques en milieu naturel se déroulent.

Outre les effets de dérégulation endocrinienne, les AP ont démontré d'autres effets toxiques. Pour l'heure, les informations concernant la génotoxicité des AP_nEO, notamment NP et OP, sont assez contradictoires :

- embryotoxicité (diminution des divisions mitotiques) lors de l'exposition larvaire d'oursin de mer (Arslan and Parlak, 2007),
- pas de génotoxicité avérée chez la Tilapia du Nil (Rivero et al. 2008),
- induction d'effets génotoxiques réparables (Tayama et al. 2008),
- capacité du NP seul ou en mélange (β -naphthoflavone) à induire des anomalies nucléaires érythrocytaires chez le bar juvénile (Teles et al. 2004).

De même, Isidori et al. (2007) mettent en évidence une forte corrélation entre présence d'AP et génotoxicité dans les stations d'épuration.

Il est couramment admis qu'une exposition au NP, dans les stades précoces et adultes, aurait le potentiel d'engendrer des effets délétères sur le système immunitaire. A titre d'exemple, on pourra citer l'induction de variations de la réponse fonctionnelle des hémocytes chez la coque exposée à des concentrations sublétales de NP (Matozzo et al. 2008). Canesi et al. (2007) ont quant à eux mis en évidence que le NP développait des effets équivalents à ceux des oestrogènes

naturels sur les hémocytes de moules. De plus une étude menée sur les effets en mélanges d'oestrogènes et de xénooestrogènes laisse penser que les effets sur les hémocytes pourraient être plus importants que ceux attendus lors d'expositions individuelles. Des expositions au NP peuvent également induire des troubles du métabolisme protéique, du métabolisme lipidique et du métabolisme calcique (Christiansen et al. 1998; Meier et al. 2007; Li et al. 2008 ; Matozzo et al, 2008; Schoenfuss et al. 2008; Yang et al. 2008). Par ailleurs, les concentrations mesurées de NP sont, pour la plupart, en dessous du seuil d'induction de la vitellogénine chez les poissons ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) et en dessous du seuil d'expression d'intersexualité chez madaka ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) (Jobling et al. 1996), malgré que dans certaines études (Cheng et al. 2006 b; Yang et al. 2008; Wang et al. 2011), le PNEC pour le NP ($0,33 \mu\text{g L}^{-1}$) a été dépassé ce qui peut être dangereux pour les organismes aquatiques.

2.6. Synthèse sur les alkylphénols et les alkylphénols polyéthoxylés

L'étude de la bibliographie fait apparaître que, depuis 1950, les AP et les AP_nEO utilisés dans une grande variété d'applications industrielles, agricoles et ménagères, sont largement consommés. Les eaux usées domestiques et industrielles et les effluents des STEP constituent les principales sources d'émissions de ces substances dans l'environnement. Les NP et les NP_nEO sont retrouvés dans tous les compartiments du milieu aquatique dont les eaux, les sédiments, les organismes aquatiques et aujourd'hui dans l'atmosphère. Les analogues octylphénoliques des NP_nEO et leurs métabolites ne représentaient qu'une faible proportion du total des composés alkylphénoliques, généralement moins de 10%, dans les différents compartiments de l'environnement aquatique. Cette observation est importante pour l'évaluation des perturbateurs endocriniens potentiels associés aux AP_nEO et leurs métabolites, parce que l'OP est un perturbateur endocrinien 4 fois plus puissant que le NP, ceci a été démontré par Jobling et sumpter (1993) sur des hépatocytes primaires de truite (*Oncorhynchus mykiss*).

En général, les concentrations dans des environnements salins sont d'un ordre de grandeur plus faible que celles en eau douce. Cependant, les données disponibles sur la contamination par des AP et des AP_nEO de courtes chaînes en zones de transition et en milieux côtiers marins sont rares. Les études comparatives sur les niveaux de contamination des eaux et des sédiments, en présence des rejets des effluents bruts, domestiques et agricoles surtout, dans ces compartiments

environnementaux en région Méditerranéenne sont très parcellaires, voir rares ou inexistantes. De plus, les données sur la répartition entre eau et sédiments en zones de transition, plus particulièrement dans des conditions écologiques extrêmes (Anoxie) sont inexistantes.

Ces trois points, détaillés dans le chapitre 5, font partie de l'objet de ce travail de thèse.

3. Les contaminants organiques persistants et classiques : les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et les PolyChloroBiphényles

Afin d'évaluer l'exposition aux différentes classes de contaminants organiques, en considérant les différents types d'apports à la côte Est-Méditerranéenne, et en envisageant la marée noire qui a envahit la côte libanaise en 2006, les contaminants organiques persistants et classiques dits « modèles » représentés par les 16 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les 6 PolyChloroBiphényles (PCB) prioritaires de l'agence américaine de protection de l'environnement ont été examinés.

La présentation de ces deux familles de contaminants organiques, les HAP et les PCB, se limite à la description succincte et générale concernant leurs origines, leurs propriétés physico-chimiques et leur mode de transport avant leur dépôt dans le compartiment sédimentaire. Dans tous les cas, il ne s'agit pas ici de la présentation d'une synthèse bibliographique sur la chimie environnementale de ces deux familles de contaminants organiques, étant donné une littérature scientifique abondante à ce sujet.

Nous verrons que les HAP forment une famille complexe en raison du grand nombre de composés qui la constitue et des différentes origines de formation. Pour cette famille il sera aussi présenté une synthèse des connaissances permettant d'identifier des sources de ces composés dans l'environnement marin.

3.1. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAP sont produits sous la forme de mélanges de HAP dont la composition exacte dépend de la source et également des conditions de leur formation. Les HAP ont un caractère fortement hydrophobe avec un log Kow entre 3,37 et 7,64. Le Kow augmente avec le poids moléculaire et également avec la présence de groupements alkyles. Plus la molécule est hydrophobe, plus elle a tendance à être adsorbée par les particules avec une affinité forte pour la matière organique.

Les principaux types de source des HAP dans l'environnement contemporain sont : anthropique (pétrole et combustion) et naturelle (biogénique et diagénétique). Malgré la

possibilité d'une dégradation (photolytique, chimique ou microbienne) (Budzinski et al. 1998; Johnsen et al. 2005), les assemblages des HAP dans les sédiments tendent à être persistants. Dans le compartiment sédimentaire, la dégradation sera d'autant plus faible que le sédiment sera anoxique (Kennish, 2001; Neff, 2002).

La présence et l'élimination des HAP dans le processus de traitement anaérobique-anoxique-oxique des eaux usées ont été étudiées par Tian et al. (2012) dans la ville de Taian dans l'Est de la Chine. D'après Tian et al. (2012), une relation significative a été observée entre l'efficacité d'élimination et le log Kow des HAP dans l'étape de granulation (lorsque les valeurs de log Kow étaient plus élevées que d'environ 5), suggérant que ces composés ont été principalement éliminés par l'adsorption sur les particules de boue et le transfert des boues les systèmes de traitement. Le temps de séjour a un impact sur le rendement d'élimination dans le processus de traitement biologique aux stades primaires et secondaires. En outre, les rendements d'élimination dépendaient considérablement des variations saisonnières.

Les activités continentales et les activités effectuées en milieu maritime, en plus des déversements massifs de fioul, contribuent à la contamination du milieu marin. Dans les sédiments marins, de larges gammes de concentrations en HAP peuvent être observées le long du littoral Méditerranéen. Les concentrations mesurées dans les sédiments (Tableau 19) peuvent être jusqu'à 100 000 fois plus importantes que dans l'eau (Tableau 18).

Tableau 18. Niveaux de contamination de l'eau (phases dissoute et particulaire) pour différents sites Méditerranéens et mondiaux en HAP et en PCB totaux.

Contaminant	Sites	Min-Max en ng L ⁻¹	Références
Σ HAP	Port de Leghorn ^a	795 - 226 000*	Cincinelli et al. (2001)
	Port de Masnou ^b	226 - 331	Perez et al. (2003)
	Golfe Saronikos ^c	103 - 459	Valavanidis et al. (2008)
	côte d'Alexandrie ^d	13 - 120	El Nemr and Abd-Allah (2003)
	lagune de Venise ^e	12 - 267	Manodori et al. (2006)
	Port d'Halifax ^f	5 - 250	Hellou et al. (2005)
Σ PCB	Côte égyptienne [*]	36 - 412	Abd-Allah (1999)
	Lagune de Venise ^g	0,45 - 10,5*	Manodori et al. (2006)
	Etang de Thau ^h	0,138 - 0,708	Castro-Jimenez et al. (2008)
	Baie de San Diego ⁱ	0,064 - 0,246	Zeng et al. (2002)
	Mer Baltique	0,02 - 0,017	Bruhn and McLachlan (2002)

^a Mer Tyrrhénienne, Italie ; ^b Méditerranée Ouest ; ^c Grèce ; ^d Egypte ; ^e Italie ; ^f Canada ; ^g Italie ; ^h France, ⁱ États-Unis.* signifie que le prélèvement effectué correspond à la micro-couche de surface, les autres concentrations correspondent à la colonne d'eau.

La pollution de la rivière Sarno par les 16 HAP prioritaires de l'US-EPA et son impact environnemental sur le golfe de Naples (mer Tyrrhénienne, Méditerranée centrale) ont été estimés par Montuori et Triassi (2012). Les concentrations totales de HAP variaient de 23,1 à 2 670,4 ng L⁻¹ dans l'eau (phase aqueuse dissous + particules en suspension) et de 5,3 à 678,6 ng g⁻¹ p.s dans les sédiments. L'analyse des sources a révélé que les HAP proviennent principalement du processus de combustion. D'après Montuori et Triassi (2012), les rejets quotidiens de HAP dans la mer sont d'environ 8 530 g, montrant que cette rivière est l'une des sources principales de cotisation de HAP à la mer Tyrrhénienne.

Tableau 19. Niveaux de contamination des sédiments en HAP totaux pour différents sites Méditerranéens et non Méditerranéens. (* Source : Latimer and Zheng, 2003).

Région	Concentration en HAP en ng g ⁻¹ de poids sec	Références
Europe		
Mer Adriatique	24-501	Magi et al. (2002)
Mer Adriatique (Coratie)	32 - 13 200	Bihari et al. (2006)
Mer baltique	3-30 000	Baumard et al. (1998 b)
Mer Méditerranée (Ouest)	1-20 500	Baumard et al. (1998 b)
Mer Méditerranée (Est)	20-18 700	Yilmaz et al. (1998)*
Mer Barentsz	126-8 900	Koenieczny et al. (1996)* ; Savinov et al. (2003)
Rivière de France	1 400-83 800	Carpentier et al. (2002)
Bassin d'Arcachon (France)	900-4 100	Baumard et al. (1998 a)
Rivière de l'Elbe (Allemagne)	< 43 500	Götz et al. (2007)
Estuaires irlandais	83-22 960	Guinan et al. (1997)*
Estuaire de Mersey (R-U)	626-3 766	Vane et al. (2007)
Estuaires de Bilbao (Espagne)	1493-47 480	Prieto et al. (2008)
Côte catalane (Espagne)	13,4-16 700	Eljarrat et al. (2001)
Golfe de Sronikos (Grèce)	214-11 181	Sklivagou et al. (2008)
Afrique		
Côte de Cotonou (Bénin)	80-1 411	Soclo et al. (2000)*
Mer Méditerranée (Sud)	88-6 338	El Nemr et al. (2007)
lagune de Bizerte (Tunisie)	83-447	Trabelsi et al. (2005)
Amérique		
États-Unis	4,9-358 000	Pereira et al. (1996) ; Wang et al. (2001)
Canada	70-91 800	Yunker et al. (1999)*
Asie		
Chine	25-11 740	Yang (2000) ; Zhang et al. (2004) ; Maskoui et al. (2002)*
Port de Victoria (Hong Kong)	720-52 000	Hong et al. (1995)
Pleine mer (mer Egée Sud)	14,7-161,5	Gogou et al. (2000)
Pôles		
Antarctique 1988-1991	8-280	Cripps (1992)
Arctique, Mer Blanche	13-208	Savinov et al. (2003)

Dans les études de Bihari et al. (2006), Baumard et al. (1998 a) et El Nemr et al. (2007), les concentrations les plus élevées sont observées dans les ports. Les concentrations mesurées dans le port de Victoria ($52\,000\text{ ng g}^{-1}\text{ p.s}$) par Hong et al. (1995) confirment que cette tendance se retrouve ailleurs qu'en Méditerranée. Dans l'étude d'Eljarrat et al. (2001), les concentrations les plus élevées sont observées dans les zones sous influences urbaines ou industrielles. Des concentrations nettement moins élevées sont ensuite observées dans des lagunes (Trabelsi et al. 2005) et des sédiments prélevés en pleine mer (Hatzianestis et al. 1998; Gogou et al. 2000).

Rinawati et al. (2012) ont déterminé les concentrations des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des polychlorobiphényles, et des alkylbenzènes linéaires dans les sédiments côtiers des deux baies de Jakarta et de Tokyo. Les concentrations des HAP dans les sédiments de la baie de Jakarta ($257\text{-}1\,511\text{ ng g}^{-1}\text{ p.s}$) étaient inférieures ou comparables à celles de la baie de Tokyo ($1\,372\text{-}1\,615\text{ ng g}^{-1}\text{ p.s}$). Les rapports des HAP alkylés et des HAP ont montré une plus grande contribution des intrants pétrogénétiques dans la baie de Jakarta que dans la baie de Tokyo. Les concentrations des alkylbenzènes linéaires dans la baie de Jakarta (moyenne géométrique, $1\,400\text{ ng g}^{-1}\text{ p.s}$) étaient supérieures à celles de la baie de Tokyo ($661\text{ ng g}^{-1}\text{ p.s}$), ce qui indique que la baie de Jakarta reçoit les eaux usées non traitées ou mal traitées. La concentration de PCB dans la baie de Jakarta était d'un ordre de grandeur plus faible que dans la baie de Tokyo, ce qui suggère l'utilisation minimale de PCB dans les produits industriels ou commerciaux à Jakarta. Les analyses des carottes de sédiments indiquent des apports croissants des HAP et des alkylbenzènes linéaires dans la baie de Jakarta au cours des dernières décennies.

Les concentrations et la distribution spatiale des hydrocarbures aromatiques polycycliques ont été étudiées par Huang et al. (2012) dans les sédiments de deux baies chinoises adjacentes: Zhanjiang et Leizhou. Les concentrations totales de la 16 HAP prioritaires de l'US-EPA variaient de $41,96$ à $933,90\text{ ng g}^{-1}\text{ p.s}$ avec une concentration moyenne de $315,98\text{ ng g}^{-1}\text{ p.s}$, et de $21,72$ à $319,61\text{ ng g}^{-1}\text{ p.s}$ avec une concentration moyenne de $103,91\text{ ng g}^{-1}\text{ p.s}$ dans les baies de Zhanjiang et de Leizhou, respectivement. La répartition spatiale des HAP était spécifique du site et semblait être positivement corrélée avec le carbone organique total et négativement corrélée avec la granulométrie des sédiments dans les deux baies. Les valeurs du rapport Phe / Ant, BaA/228 et Ind/276 étaient supérieurs à 10, inférieur à 0,2, et entre 0,2 et 0,5, respectivement, ce qui indique que les sources de HAP dans les deux baies étaient principalement à partir du pétrole et de sa combustion originaire du trafic maritime dans les deux baies.

Des échantillons de sédiments de la baie de Guanabara, Rio de Janeiro, ont été analysés par Wagener et al. (2012). Les concentrations de HAP totaux étaient de l'ordre de 96-135 000 ng g⁻¹ p.s , similaires à celles mesurées dans des baies littorales urbanisées. Wagener et al. (2012) rapportent que les rapports traditionnels de diagnostic des sources des HAP ne sont pas des indicateurs de source de HAP efficaces ; par exemple, la combustion de la biomasse a été affectée en tant que source majeure de HAP pyrolytique bien que le bassin hydrographique étudié est fortement industrialisé et urbanisé. Ils ont prouvé que l'empreinte pétrogénique ne peut pas être détectée si ce n'est que les 16 HAP de l'EPA qui sont déterminés. Cette étude a démontré la complexité de l'identification des sources des HAP lorsqu'ils sont appliqués à des environnements avec une contamination chronique.

Chen et al. (2012) ont étudiés la contamination par les HAP et les niveaux de toxicité dans les sédiments de surface du port de Kaohsiung, Taiwan en utilisant les directives de qualité des sédiments (SQG) et les facteurs d'équivalence de toxicité. Quatre-vingt échantillons de sédiments de surface ont été prélevés dans une vingtaine de sites au port de Kaohsiung pour l'analyse des HAP en GC / MS. Les concentrations de HAP totaux varie de 34,0 à 16 700 ng g⁻¹ p.s, avec une concentration moyenne de $1\,490 \pm 2\,689$ ng g⁻¹ p.s. Cette étude montre que la répartition spatiale des HAP révèle que les concentrations des HAP sont relativement plus élevées dans les sédiments de l'embouchure du fleuve (partie saline), et diminuent progressivement vers la région du port. Les distributions des HAP, pendant les deux saisons sèche et humide, montrent que ces contaminants sont plus facilement décaissés dans l'eau de mer de réception conduisant ainsi à une plus large gamme de distribution de produits chimiques. Par conséquent, la plupart des produits chimiques s'accumulent dans le canal d'eau du port. Les indices moléculaires montrent que la source possible des HAP dans le sud de la zone industrielle du port pourrait être la combustion du charbon tandis que dans les autres zones il pourrait être la combustion de pétrole et / ou des sources mixtes. D'après Chen et al. (2012) et sur la base des analyses en utilisant les SQG, les sédiments de surface du port de Kaohsiung sont modérément contaminés et la plupart des échantillons ont une faible probabilité de pollution toxique, sauf pour l'embouchure de la rivière, située dans la zone Sud de Kaohsiung où une probabilité de pollution variant du moyennement au hautement toxique a été mise en évidence.

Chen et al. (2012) rapportent que les sources principales de cotisation de HAP dans la zone côtière de Rizhao en Chine proviennent du diesel (27,22%), suivie par les émissions du

trafic (25,03%), les moteurs à essence (18,95%), le charbon de la centrale électrique (14,77%) et le charbon des résidences (14,03%). La consommation d'énergie était la principale raison de pollution par les HAP dans cette région.

Li et al. (2012) ont mesurés 16 HAP dans les sédiments de surface de 28 sites du réservoir et de bassin versant de Fenhe en Chine. Les concentrations variaient de 539,0 à 6 281,7 ng g⁻¹ p.s avec une moyenne de 2 214,8 ng g⁻¹ p.s. La combustion du charbon (35%), le diesel et l'essence des émissions (29% et 16%, respectivement) pourraient être des sources importantes. Li et al. (2012) rapportent que les niveaux de HAP mesurés peuvent légèrement causer des effets biologiques néfastes.

Liu et al. (2012) ont mesurés les concentrations des HAP dans les carottes de sédiments et les échantillons de sédiments de surface de la rivière Liangtan de Chongqing, au Sud-Ouest de la Chine. Les concentrations totales de 16 HAP variaient de 69 à 6 251 ng g⁻¹ p.s. La distribution spatiale reflète l'intensité et la portée de l'activité humaine dans le bassin versant. Liu et al. (2012) ont étudié les changements caractéristiques et les flux de concentrations des HAP au cours des dernières 90 ans. Un pic évident de concentration a été trouvé dans les années 1940s, en temps de guerre, puis une forte augmentation a été observée à partir des années 1980s jusqu'à nos jours. La forte augmentation a été attribuée à la contribution des HAP pyrogènes. La population, la longueur des autoroutes et la consommation d'énergie à Chongqing, considérées comme des indices de développement socio-économique, ont été positivement corrélées avec l'apport de HAP dans la carotte de sédiments à partir des années 1950s à nos jours. Les résultats de Liu et al. (2012) montrent clairement que le développement socio-économique local dans les dernières décennies a remarquablement aggravé la charge de l'environnement sédimentaire en HAP.

La répartition spatiale et la répartition des sources des HAP dans les sédiments de surface de l'estuaire du Yang Tsé Kiang ont été examinées par Li et al. (2012). Les concentrations de HAP augmentaient en allant de l'estuaire vers de la mer adjacente, et variaient de manière significative dans les différentes régions de l'estuaire. Les courants d'eau (par exemple, les eaux de ruissellement et les courants océaniques) ont grandement affecté la structure de la distribution des HAP. En outre, les eaux usées et le trafic ont également contribué à la pollution par les HAP dans l'estuaire. Dans la plupart des sites, les concentrations des HAP sont faiblement corrélées avec la granulométrie des sédiments, et positivement corrélées avec le carbone organique total. Sur la base des résultats de l'analyse qualitative et quantitative, les sources de HAP ont été

révélées essentiellement à partir d'un mélange de combustion de pétrole, de la biomasse et de la combustion du charbon.

Filho et al. (2012) ont évalué la concentration des 16 HAP de l'EPA dans la zone estuarienne de la lagune de Patos (Saco do Laranjal à Pelotas au Sud du Brésil). Les concentrations des HAP variaient de 7,3 à 92,8 ng g⁻¹ p.s. La corrélation positive entre la matière organique totale et la concentration totale des 16 HAP (0,98) suggère que la matière organique joue un rôle important dans le contrôle des niveaux de HAP dans les sédiments. Selon les rapports d'identification des sources des HAP, la contamination dans la zone étudiée est principalement pyrolytique.

Ramdine et al. (2012) ont analysé les HAP dans les sédiments de surface et les huîtres (*Crassostrea rhizophorae*) des côtes de mangrove de la Guadeloupe. Les concentrations totales des HAP dans les sédiments variaient de 49 à 1 065 ng g⁻¹ p.s, alors que les concentrations dans l'huître variaient de 66 à 961 ng g⁻¹ p.s. Les indices moléculaires basés sur les rapports des isomères de HAP ont permis de caractériser les sources de pollution et ont montré que la plupart des contaminations dans les sédiments proviennent des entrées pyrolytiques. Les facteurs de bioaccumulation ont été liés aux rapports isométriques calculés pour les huîtres afin d'affiner les sources de HAP. Les variations des facteurs de bioaccumulation résultent des différentes voies d'absorption des HAP dans les huîtres de mangrove en fonction des types d'entrées.

3.1.1. Origines des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAP sont principalement formés lors de la combustion incomplète de matières organiques et lors de la lente maturation de la matière organique accumulée dans les milieux sédimentaires profonds. Ces deux origines présentent des mécanismes de formation distincts qui se réalisent avec différentes cinétiques, et induisent des distributions moléculaires variables (liées à la stabilité). Ces deux principales origines des HAP peuvent être ainsi différenciées :

- les processus pyrolytiques par lesquels les HAP sont formés suite à la combustion incomplète de matières organiques à hautes températures (> 500 °C) ; ces processus se réalisant

sous contrôle cinétique, les HAP nécessitant de fortes énergies de formation sont formés plus rapidement et sont prédominants.

- la formation lors de la diagénèse puis de la catagenèse de la matière organique soumise au gradient géothermique des milieux sédimentaires profonds ; à basse température ($< 200^{\circ}\text{C}$) et haute pression, seuls les HAP les plus stables sont formés sous contrôle thermodynamique. Une part minoritaire des HAP est également issue de la diagénèse précoce (cas du pérylène) (Laflamme and Hites, 1978; Wakeham et al. 1980 a).

Les deux origines interprétées dans cette étude sont : l'origine pyrolytique et l'origine pétrogénique.

a. Origine pyrolytique

Les principales sources pyrolytiques émettrices de HAP sont (INERIS, 2006) :

- La combustion de bois, de tourbe, de charbon (feux naturels, chauffage domestique, procédés industriels),
- La combustion de carburant diesel ou essence,
- La production et l'utilisation de goudron (distillation de la houille), de bitume (distillation de pétrole brut), de créosote (distillation du goudron) et de coke (combustion en haut fourneau de la houille), et
- L'incinération de déchets.

Les hautes températures auxquelles les processus pyrolytiques se réalisent favorisent la formation des HAP les plus lourds (tétra- à hepta- aromatiques) et des HAP non substitués, ceux-ci nécessitant de grandes énergies d'activation; le double d'énergie est nécessaire pour former des molécules hexa-aromatiques relativement aux molécules tri-aromatiques. Dans le cas de rejets atmosphériques industriels ou domestiques, générés à des températures très élevées ($2\,000^{\circ}\text{C}$), seuls les HAP non substitués persistent (Laflamme and Hites, 1978; McRae et al. 2000) ; à des températures plus basses, telle que celle des feux de forêt (800°C), des composés alkylés peuvent être produits (Laflamme and Hites, 1978; McRae et al. 2000).

b. Origine pétrogénique

Les HAP représentent entre 20 à 40% en poids des pétroles bruts qui sont majoritairement constitués d'hydrocarbures saturés. Ils constituent cependant moins de quelques pourcents de la composition des produits raffinés type essence ($< 0,5\%$ massique) ou kérosène (Cole, 1994).

Formés à l'échelle des temps géologiques, à basse température ($< 200^{\circ}\text{C}$) et haute pression, les HAP pétrogéniques sont caractérisés par une forte proportion de composés alkylés. La formation de ces molécules ramifiées est favorisée par le processus lent de maturation du kérogène contrôlé thermodynamiquement. Le naphthalène, le phénanthrène et leurs dérivés alkylés, sont les principaux HAP présents dans les matériels pétrogéniques du fait de leur très grande stabilité thermodynamique (Ho et al. 1974; Wakeham et al. 1980 b; Budzinski, 1993; Wang et al. 2004). Le soufre est également un élément abondant dans les pétroles (0,05-14%) et peut être incorporé à de nombreuses molécules organiques lors des diagénèses précoces, formant notamment des HAP soufrés (dibenzothiophène, benzothiophène) (Wakeham et al. 1995; Sripada, 2005). Les processus de raffinage tendent à réduire au maximum la présence du soufre dans les pétroles pour améliorer la qualité des pétroles et pour faire suite aux réglementations environnementales de plus en plus strictes (Directive 93/12/CEE, 98/70/CE, 99/32/CE, 2005/33/CE) visant à limiter l'émission de dioxyde de soufre lors de leur combustion (acidification des pluies). Les benzothiophènes, dibenzothiophènes et leurs dérivés alkylés sont cependant peu réactifs et restent généralement présents dans les produits raffinés (Sripada, 2005).

Les HAP d'origine pétrogénique sont introduits dans l'environnement suite à des suintements naturels ou à des fuites ou déversements accidentels lors du transport de produits pétroliers.

3.1.2. Outils d'identification des sources : approche moléculaire

Les HAP étant ainsi formés par des mécanismes distincts et présentant différentes stabilités thermodynamiques, l'étude de leur composition dans une matrice environnementale peut renseigner quant à la contribution des différentes sources de pollution.

L'identification des sources peut se faire grâce à :

- l'utilisation de HAP marqueur d'une origine spécifique : cas du pérylène principalement issu de la diagénèse précoce
- la distribution de l'ensemble des HAP parents et alkylés ou « profil moléculaire »
- l'utilisation de rapports de concentrations entre composés issus de sources différentes

Ces rapports seront utilisés dans cette thèse pour l'interprétation des résultats obtenus.

Indices moléculaires

Les indices moléculaires correspondent à des rapports de concentrations entre un composé parent et ses formes alkylées, ou entre isomères ayant des stabilités thermodynamiques différentes, i.e. provenant de sources distinctes.

De nombreux indices ont été décrits dans la littérature (Budzinski et al. 1997; Yunker et al. 2002). La fiabilité de ces indices repose sur l'utilisation de couples d'isomères, donc de composés de même poids moléculaire et présentant le minimum de différences quant à leurs caractéristiques physico-chimiques et devenir dans l'environnement.

Il est nécessaire de prendre en compte les éventuelles dissimilitudes de comportement dans l'environnement entre deux isomères lors de leur utilisation, ainsi que la fiabilité de leur dosage chimique. Le benzo(a)pyrène, l'anthracène et le benz(a)anthracène sont notamment plus réactifs que leurs isomères. La robustesse d'un indice repose également sur l'ampleur de la différence entre les stabilités thermodynamiques des composés.

Yunker et al. (2002) ont ainsi déterminé que les isomères de masses moléculaires 276 (dont le couple Indéno(1,2,3 cd)pyrène/Benzo(g,h,i)pérylène) et 202 (Fluoranthène/Pyrène) présentent les plus grandes différences en énergie de formation nécessaire et peuvent être de bons indicateurs. Les isomères de masse moléculaire 228 (Benzo(a)Anthracène/Chrysène) ou 278 (Dibenzo(a,h)anthracène/Picène) ne semblent pas avoir des énergies de formation suffisamment distinctes pour pouvoir les utiliser dans des indices discriminants (Yunker et al. 2002).

Yunker et al. (2002) ont également réalisé une étude bibliographique critique sur l'utilisation et la fiabilité de ces indices moléculaires ; le Tableau 20 résume les valeurs seuils de discrimination pour chaque indice issu de cette étude ainsi que les ratios mesurés dans des eaux usées et des sédiments divers.

Tableau 20. Valeurs des indices moléculaires en fonction des différentes sources d'après l'étude bibliographique et critique de Yunker et al. (2002) et celles des eaux usées et de divers sédiments d'après Aldarondo-Torres et al. (2010) et Yunker et al. (2012).

Indices moléculaires^a	Pétrole	Combustion pétrolière	Combustion (plantes, bois, charbon)	Eaux usées^f (n=4)	Sédiment^g (n=14)	Sédiment^h (n=258)	Sédimentⁱ (ports)
Ant/(Phen+Ant)^b	<0,10	>0,10	>0,10	0,14±0,01	0,15±0,08	0,22±0,07	0,30±0,07
Flt/(Pyr+Flt)^b	<0,40	0,40-0,50	>0,50	0,52±0,01	0,50±0,05	0,52±0,05	0,49±0,05
B(a)A/(Chr+B(a)A)^{b,c}	<0,20	>0,35	>0,35	0,48±0,01	0,43±0,05	0,49±0,06	0,45±0,05
Ind/(B(ghi)P +Ind)^b	<0,20	0,20-0,50	>0,50	0,52±0,16	0,52±0,03	0,54±0,06	0,56±0,03
FPM^d_{HAP}/HPM^d_{HAP}^e	>1	<1	<1				

^a Les ratios pour les sédiments et les eaux usées sont la moyenne \pm l'écart-type (n>2); ^b limites des sources d'après Yunker et al. 2002 ; ^c un ratio entre 0,20 et 0,35 correspond à des sources mixtes ; ^d FPM_{HAP} : HAP de faible poids moléculaire comprenant : Naphtalène, Acénaphthalène, Acénaphène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène - HPM_{HAP} : HAP de haut poids moléculaire comprenant : Fluoranthène, Pyrène, Benzo(a)Anthracène, Chrysène, Benzo(b)Fluoranthène, Benzo(k)Fluoranthène, Benzo(a)Pyrène, Indeno[1,2,3-cd]Pyrène, Dibenzo[a,b]Anthracène, Benzo[ghi]Pérylène; ^e limites des sources d'après Yan et al. 2009 ; ^{f, g, h} Yunker et al. 2012; ⁱ Échantillons de sédiments des ports de Victoria et Esquimalt (n = 15 et 3, respectivement) prélevés en Novembre 1993 (Axys Analytical Services Ltd, 1994).

3.2. Les polychlorobiphényles

Les PCB sont hydrophobes avec des log Kow compris entre 4 et 8 (Schwarzenbach et al. 2003). De ce fait, ils ont tendance à fortement se bioaccumuler et peuvent ainsi être transportés le long de la chaîne trophique. Au début des années 1970s la communauté scientifiques a constaté leur persistance dans l'environnement et leurs effets toxiques sur les écosystèmes (Gustafson, 1970). Le degré de chloration de ces substances peut varier (1 à 10 atomes de chlore par molécule) et 209 congénères de PCB existent en fonction du positionnement et du degré de chloration. Ces composés sont inertes chimiquement, très peu inflammables, très peu solubles dans l'eau, mais très solubles dans les solvants organiques et présentent une constante

diélectrique élevée. Ils sont aussi résistants à l'oxydation et aux fortes températures. En raison de ces caractéristiques physico-chimiques les PCB ont été utilisés dans diverses applications industrielles. Leur application a été très étendue. On les retrouve essentiellement dans les transformateurs et condensateurs électriques, ainsi que dans les fluides caloporteurs, en tant qu'additifs aux peintures ou encore dans les plastiques. Mais les mêmes propriétés qui les ont rendus très utiles dans l'industrie se sont avérées néfastes pour l'environnement.

Les PCB sont des contaminants ubiquistes et inclus dans les cycles biogéochimiques à l'échelle globale. On les trouve dans tous les compartiments de l'environnement. Les PCB peuvent être transportés sur de longues distances. Le compartiment sédimentaire s'avère un puits important pour les PCB du fait de leur hydrophobicité et de leur préférence à être associés aux particules dans la colonne d'eau. L'affinité des PCB pour les particules sera d'autant plus grande que la particule sera riche en éléments organiques (Tolossa et al. 1995).

Au cours de leur transfert dans l'environnement jusqu'au compartiment sédimentaire, deux processus de dégradation sont susceptibles de modifier la composition d'un mélange de PCB : la photolyse et la biodégradation. La photodégradation entraîne alors une décoloration de la molécule. Les temps de demi-vie des PCB augmentent aux dépends de leur degré de chloration (Erickson, 1997). Les PCB sont peu biodégradés, mais peuvent être néanmoins transformés et métabolisés. Dans le compartiment sédimentaire il existe deux voies de dégradation microbienne : la réduction anaérobie qui entraîne une déchloration partielle et la dégradation oxydante aérobie conduisant, après rupture des groupements phényles, à une minéralisation (Pakdeesusuk et al. 2005).

Dans un état des lieux rassemblant les données de la littérature de 1971 à 2005, Gomez-Gutierrez et al. (2007) exposent des concentrations mesurées en PCB ainsi qu'en DDT et ses métabolites dans les sédiments Méditerranéens. La tendance générale observée est celle d'une diminution temporelle des concentrations, plus marquée pour le DDT que les PCB. Ils ont regroupés les concentrations observées en fonction des différents environnements marins rencontrés. D'après Gutierrez et al. (2007), les sédiments les plus impactés sont ceux des ports, suivent ensuite les zones sous influence des rivières et celles sous influence urbaine, ce qui correspond à la même tendance que pour les HAP. Pour les auteurs, les concentrations mesurées

pour les sites de pleine mer peuvent être considérées comme des concentrations basales pour ces composés.

Depuis 2005, des restrictions ont été mises en place en raison de la consommation de poissons le long de la rivière Rhône en raison de la haute contamination par les PCB, des concentrations qui ont abouti à des conséquences économiques néfastes pour la pêche professionnelle dans les zones touchées. Les autorités environnementales françaises ont déployé des efforts considérables à mettre en place des stratégies de recherche et de développement des normes de qualité des sédiments visant à protéger la santé des humains qui consomment des poissons du Rhône. Malgré le contrôle strict des PCB communiqué en France depuis les années 1970s, la contamination en PCB des poissons a récemment émergé comme une préoccupation majeure dans le bassin inférieur du Rhône. D'après Lopes et al. (2012), les seuils de protection pour la consommation des espèces de poissons du Rhône, résultant des sédiments contenant des PCB (exprimés comme la somme de sept congénères indicateurs de PCB), varient de 0,7 à 3 ng g⁻¹ p.s. Thomas et al. (2012) ont étudiés la présence de certains pesticides organochlorés et de 7 PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) dans les sédiments des étangs d'élevage des poissons de la rivière Moselle (Lorraine, France). Les deux familles de contaminants étaient présentes à des concentrations relativement faibles dans les sédiments et les muscles des poissons d'élevage. Dans les sédiments, les concentrations des PCB variaient de 0,2 à 3,5 ng g⁻¹ p.s, ces concentrations sont du même niveau que les DDT (*o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD) allant de 0,2 à 2,3 ng g⁻¹ p.s. Dans les poissons, les concentrations des PCB sont beaucoup plus importantes que celles des DDT (< 1 ng g⁻¹ p.c), variant entre 0,3 et 6,4 ng g⁻¹ p.c. Barakat et al. (2012) ont mesuré les concentrations des PCB et des pesticides organochlorés dans les échantillons de sédiments de surface et des carottes sédimentaires prélevés dans le lac Manzala, le plus grand des lacs côtiers égyptiens. Les concentrations des pesticides organochlorés et des PCB dans les sédiments de surface (0-5 cm) varient de 0,63 à 31,31 ng g⁻¹ p.s et de 0,26 à 31,27 ng g⁻¹ p.s, respectivement. La répartition géographique indique que les niveaux de contaminants étaient significativement plus élevés dans les zones qui sont principalement influencées par la décharge municipale, ce qui indique des sources importantes de ces composés dans les zones urbanisées. Les profils des PCB et des pesticides organochlorés dans la carotte du site fortement impacté par les rejets des eaux usées présentent les plus fortes concentrations dans la section de surface indiquant des entrées récentes. L'évaluation du risque

écotoxicologique a indiqué que certains sites étaient susceptibles de présenter un potentiel impact biologique néfaste.

Le tableau 21 résume les niveaux de contamination des sédiments en PCB, exprimés comme étant la somme des 7 PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180 pour différents sites Méditerranéens et non Méditerranéens.

Tableau 21. Niveaux de contamination des sédiments en 7 PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) pour différents sites Méditerranéens et non Méditerranéens.

Contaminant	Sites	Min-Max en ng g ⁻¹ p.s	Références
Σ7PCB	Etang d'élevage des poissons ^a	0,2 - 3,5	Thomas et al. (2012)
	Estuaire de l'Escaut ^b	31,5*	Van Ael et al. (2012)
	Lac Manzala ^c	0,26 - 31,27	Barakat et al. (2012)
	Fleuve Yangtze ^d	5,08 - 19,64	Yang et al. (2012)
	Estuaire de JiaoJiang ^e	4,93 - 108,79	Zhou et al. (2012)

^a Rivière la Moselle – France ; ^b Sud Pays-Bas – Belgique ; ^c Égypte ; ^{d, e} Chine ; * Moyenne.

Van Ael et al. (2012) ont déterminés les niveaux de PCB, de polybromodiphényléthers (PBDE) et des pesticides organochlorés dans les sédiments et dans sept espèces aquatiques de l'estuaire de l'Escaut (Sud-est, Pays-Bas - Belgique). Dans l'ensemble les niveaux des polluants organiques persistants analysés dans les sédiments étaient faibles. Les concentrations moyennes de PCB et de PBDE ont été respectivement de 31,5 et 115 ng g⁻¹ p.s. Les concentrations les plus élevées ont été mesurées à proximité immédiate d'Anvers (368 ng PCB g⁻¹ p.s), une zone avec des activités portuaires et industrielles intenses. Les concentrations de polluants dans les tissus des espèces analysées étaient spécifiques à l'espèce. Le profil des congénères des PCB dans la plupart des espèces était similaire avec la tendance observée dans les sédiments. Le PCB 153 était le congénère le plus abondant (16,5 à 25,7% dans le biota, 10,4% dans les sédiments). Les concentrations maximales de PCB dans les espèces analysées variaient de 39,9 ng g⁻¹ p.c (*Crangon crangon*) et de 1 688 ng g⁻¹ p.c (*Mytilus edulis*). Les concentrations des polluants organiques persistants analysés dans les sédiments et les concentrations tissulaires sont faiblement corrélées, ce qui indique qu'une relation simple, linéaire ou non linéaire est insuffisante pour décrire cette relation. D'après Van Ael et al. (2012), cette absence de corrélation

est causée par la complexité des processus de bioaccumulation et la variabilité de l'exposition. En raison des niveaux élevés de PCB, la consommation régulière de poisson et fruits de mer, en particulier les moules, de l'estuaire de l'Escaut devrait être évitée.

Desmet et al. (2012) ont mesuré les concentrations de PCB dans les carottes de sédiments du Rhône afin d'évaluer les effets des rejets de ces micropolluants depuis les grandes zones urbaines et industrielles, la redistribution des sédiments par les larges inondations, et les contrôles réglementaires sur les tendances des PCB depuis 1970 jusqu'à présent. Les profils des PCB (la somme de sept congénères de PCB) ont été reconstruits à partir des carottes de sédiments prélevés dans un site de référence hors-fleuve en milieu rural et de trois zones de dépôt en amont le long de la Rhône et en aval de la ville de Lyon, France. Les concentrations des PCB ont augmenté progressivement dans le sens aval, pour atteindre une concentration maximale ($281 \mu\text{g kg}^{-1}$) en 1991 sur le site le plus en aval. Sur le site de référence en milieu rural et sur le site en amont du Rhône, les concentrations de PCB ont présentés une concentration maximale dans les années 1970s (concentration maximale de 13 et $78 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivement) et ont diminué de façon exponentielle depuis lors. Les concentrations des PCB dans les carottes prélevées au milieu et en aval ont été élevées dans les années 1990s, diminuées très rapidement jusqu'en 2000, et depuis lors, restées relativement stables. Les profils des congénères pour trois intervalles de temps (1965-1980, 1986-93, et 2000-08) étaient similaires dans les trois carottes de sédiments du Rhône et différents de ceux du site de référence en milieu rural. Les résultats indiquent que les rejets autorisés d'un centre de traitement des déchets dangereux en amont de Lyon pourraient avoir contribué aux concentrations élevées dans les années 1980-90s, mais que les rejets industriels de la grande région de Lyon et de ses affluents à la région Rhône près de Lyon ont eu une plus grande contribution depuis les années 1990s. Il ya peu d'indication que la concentration de PCB dans les sédiments en aval de Lyon va diminuer, au moins à court terme.

Les PCB ont été analysés dans des sédiments superficiels et des carottes de sédiments sélectionnés prélevés entre 2002 et 2008 dans des lagunes côtières du centre du Vietnam. L'objectif de cette étude menée par Giuliani et al. (2011) était de déterminer les niveaux de contamination et les tendances, et d'évaluer les effets des pressions anthropiques et des phénomènes naturels sur la présence de ces contaminants. Les échantillons, pour la plupart de granulométrie fine, présentaient de faibles concentrations en PCB totaux (de $0,367$ à $44,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Le transport atmosphérique et les processus de dépôt ont modifiés, dans une certaine mesure,

l'empreinte des entrées des PCB dans l'environnement favorisant la prédominance des biphényles tri-, tétra-, penta-chlorés. La similitude des distributions des congénères dans les échantillons de surface contemporains suggère également la présence d'une source unique sur la zone d'étude, probablement liée à la mobilisation et aux transports à longues distances des stocks d'origine terrestre.

Zhang et al. (2011) ont mesurés les PCB dans les eaux de surface du delta du fleuve Yangtze, une région chinoise de développement rapide. Les concentrations totales des PCB (dissoute et particulaire) variait de 1,23 à 16,6 ng L⁻¹ et ont été dominées par les biphényles tri-, tétra-, penta-chlorés. Selon les normes nationales chinoises de qualité environnementale pour les eaux de surface (GB 3838-2002), les concentrations de PCB observées dans cette étude ne constituent pas un danger pour la santé humaine ou aquatique. Dans l'ensemble, les résultats peuvent être utilisés comme niveaux de référence pour les futurs programmes de surveillance des PCB. Yang et al. (2012) ont présenté des données sur les concentrations de PCB dans cinquante échantillons de sédiments de surface et une carotte de sédiments dans le delta du fleuve Yangtze recevant des rejets et à proximité de la mer de Chine orientale recevant des rejets de déchets électroniques. Les niveaux de PCB totaux variaient de 5,08 à 19,64 ng g⁻¹ p.s de sédiments, avec les concentrations les plus élevées dans la zone de la frontière fluviomaritime qui constitue le «filtre marginal» du fleuve.

Yang et al. (2012) ont déterminé les concentrations totales de PCB dans les précipitations et les flux de dépôt mensuels à Beijing, Chine pour la première fois de Février 2009 to Mars 2011. Ces concentrations variaient de 7,00 à 993 ng L⁻¹ en phase dissoute et de 1,00 à 133 ng L⁻¹ en phase particulaire, avec une variation de deux ordres de grandeur. Les concentrations de PCB dans la phase dissoute, représentaient 82,5% des PCB totaux dans les précipitations, ce qui implique l'enrichissement des PCB dans l'eau de pluie en raison de l'efficacité de balayage de la phase gaz hautement contaminée et non des particules submicroniques filtrables qui peuvent facilement adsorbés les contaminants organiques dans l'atmosphère urbaine. Les plus fortes concentrations de PCB ont été mesurées dans la neige, environ deux fois plus élevées que celles dans l'eau de pluie, ce qui démontre un balayage plus important des PCB par la neige.

Zhou et al. (2012) ont mesuré les PCB dans les sédiments de l'estuaire de Jiaojiang et la mer de Chine orientale, afin d'évaluer la distribution, les sources possibles et le risque potentiel de ces polluants dans l'environnement. Les concentrations totales de PCB variaient de 4,93 à

108,79 ng g⁻¹ p.s pour toutes les stations d'échantillonnage, avec une concentration bien plus élevée dans la partie intérieure de l'estuaire que dans la partie extérieure. Les rejets industriels locaux étaient à l'origine des PCB dans les sédiments et non pas les zones proches de recyclage des déchets électroniques. D'après Zhou et al. (2012), la migration physique et la biodégradation peuvent également jouer un rôle dans la distribution des PCB. L'évaluation des risques des PCB a indiqué un potentiel de toxicité en particulier dans les zones proches de sources ponctuelles.

D'après Hong et al. (2012), aucune co-relation entre les concentrations de PCB et les propriétés des sédiments (taille des grains, teneur en eau, perte au feu et carbone organique total) n'a été obtenue, ce qui indique que la distribution des PCB n'est pas seulement contrôlée par leur source, mais aussi par des facteurs multiples tels que le transport atmosphérique et le dépôt, le mélange, le partitionnement et la sorption dans la colonne d'eau et sur les sédiments.

Les fleuves et les cours d'eaux qui se jettent dans la mer Méditerranée contribuent à la contamination du littoral. Ainsi, le Rhône déverse environ 1 t an⁻¹ de PCB et 16 t an⁻¹ de HAP (Marchand, 2005). Le transfert de ces contaminants se fait essentiellement par la phase particulaire mais aussi par le flux de sédiment. Le flux de sédiments est un paramètre clé, après la décharge de la matière particulaire par les eaux des cours d'eaux, contrôlant le transfert de matière en provenance des cours d'eaux vers le milieu marin (UNEP, 2003). Ce transfert de sédiments est important du point de vue de la contamination organique importée du milieu continental vers le milieu marin. Du fait des fortes variabilités saisonnières du climat, les rivières Méditerranéennes tendent à avoir une très forte valeur de flux naturel de sédiments vers la mer Méditerranée. Une estimation de ce flux est 730 millions de tonnes par an (UNEP, 2003). Ces importants transferts de sédiments se font généralement à l'occasion de « crues éclair » dues à de fortes précipitations qui saturent les réservoirs karstiques en amont des rivières et l'infiltration dans les sols (Serrat et al. 2001; Ludwig et al. 2004).

3.3. Réglementation

Les HAP appartiennent aux substances prioritaires définies dans la Directive cadre européenne sur l'eau (2000/60/CE), ils sont donc recherchés dans l'environnement. Seize HAP attirent particulièrement l'attention dans les études environnementales car ils sont déclarés comme substances prioritaires par l'agence américaine de protection de l'environnement.

De ce fait, au niveau européen et dans le cadre de la DCE, des normes de qualité environnementale sont établies (Circulaire DCE/23, 2007). Plusieurs concentrations pour les substances prioritaires ont été proposées, mais celles-ci ne sont pas encore harmonisées à l'échelle européenne. Les NQE présentées dans le Tableau 22 sont des concentrations totales (dissoute plus particulaire) pour les eaux maritimes intérieures et territoriales (qui sont les mêmes que pour les eaux de surface intérieures et de transition).

Tableau 22. Norme de qualité environnementale (NQE) provisoire pour les eaux maritimes intérieures et territoriales dans le cadre de la DCE pour certains HAP (Concentration totale, dissoute et particulaire).

HAP/PCB	NQE provisoire en ng L ⁻¹
Naphtalène	1 200
Acénaphthylène	400
Acénaphthène	700
Fluorène	300
Phénantrène	110
Pyrène	24
Benzo[a]anthracène	2
Chrysène	6
Fluoranthène	100
Benzo[b]fluoranthène (B(b)F)	$\Sigma B(b)F+B(k)F = 30$
Benzo[k]fluoranthène (B(k)F)	
Benzo[a]pyrène	50
Indeno[1,2,3-cd]pyrène (Ind)	$\Sigma Ind+B[ghi]P = 2$
Benzo[ghi]perylène (B[ghi]P)	

Au début des années 1970s la communauté scientifique a constaté la persistance dans l'environnement et les effets toxiques des PCB sur les écosystèmes (Gustafson, 1970). Des restrictions ont été imposées et ces composés ont été finalement complètement interdits dans les nouveaux circuits fermés à partir de 1977 aux États-Unis et seulement en 1987 en France (Tolossa et al. 1997). Contrairement aux pesticides, les PCB sont introduits dans l'environnement de façon involontaire. La première identification des PCB dans l'environnement date de 1966, dans l'archipel de Stockholm (Jensen, 1966). Malgré leur interdiction progressive dans de nombreux pays au cours des années 1970s et 1980s, ces composés résistants à la dégradation sont encore actuellement présents dans l'environnement et la quantité de PCB actuellement présente dans l'environnement est sous-estimée à 400 000 tonnes (certains pays comme la Pologne,

l'Allemagne de l'Est et l'Australie ont aussi produit des PCB dont les quantités n'ont pas été prises en compte dans ce calcul) (Lintelmann et al. 2003). Un plan d'élimination des PCB a été mis en place dans le cadre du protocole de Stockholm, qui prévoit pour tous les pays signataires l'engagement à ne plus produire, ni utiliser de PCB d'ici 2025.

Pour les HAP, des valeurs guides européennes (UE, 2005) pour la qualité des sédiments ont été extrapolées des valeurs guides concernant les eaux de surface en considérant l'approche de partition à l'équilibre entre les différentes phases du sédiment. Dans cette dernière approche, ne considérant que la phase dissoute comme voie d'exposition, des facteurs de sécurité supplémentaires ont été inclus dans le mode de calcul. Cependant un guide concernant les concentrations pouvant induire des effets biologiques pour les HAP et les PCB a été réalisé par l'US-EPA. Ces concentrations sont exposées dans le Tableau 23. Le seuil d'effet toxique ou néfaste a été déterminé à partir de tests de toxicité sur des sédiments (eau de porosité, extrait organique fractionné et non fractionné, sédiments mouillés et sédiments entiers) administrés à divers organismes aquatiques, par exemple des bactéries (*Vibrio fischeri*), des cnidaires (*Hydra attenuata*), des micro-crustacés (*Thamnocephalus platyurus*) et des macro-invertébrés benthiques (*Hyalella azteca* et *Chironomus riparius*) (Ec and Menviq, 1992). Au dessus du seuil d'effet toxique, on considère que les effets sur les organismes benthiques sont majeurs. Le niveau d'effet sévère, également déterminé par des canadiens, correspond au niveau au dessus duquel la majorité des organismes benthiques seront affectés (Persaud et al. 1993).

Tableau 23. Concentrations observées dans les sédiments pouvant induire des effets biologiques déterminées par l'US-EPA pour les HAP et les PCB (d'après Ingersoll et al. 2000).

	Σ HAP en ng g ⁻¹ de poids sec	Σ PCB en ng g ⁻¹ de poids sec
Concentration consensuelle d'effet probable	22 800	675
Niveau d'effet probable	-	227
Niveau d'effet moyen	35 000	400
Niveau d'effet toxique	-	1 000
Niveau d'effet sévère	100 000	5 300

4. Les méthodes d'analyse

Pour pouvoir mener correctement des études de caractérisation des concentrations environnementales des contaminants émergents dans l'environnement aquatique, il faut disposer de méthodes d'analyses adaptées. Ces méthodes doivent permettre l'extraction des molécules d'intérêt des matrices environnementales et leur dosage à des limites de quantification voisines ou inférieures à la dizaine de ng L^{-1} et du ng g^{-1} . Le dosage de ces contaminants dans l'eau et dans les sédiments ne peut se faire directement : des méthodes d'extraction et de concentrations sont nécessaires avant la quantification par des méthodes sensibles et spécifiques.

Peck (2006) et Giokas et al. (2007) ont revu les méthodes utilisées pour l'analyse des filtres UV dans l'environnement. Les méthodes de détermination des filtres UV dans les échantillons environnementaux, impliquent normalement une première étape d'extraction / pré-concentration des analytes cibles et une seconde étape d'analyse chromatographique couplée à la spectrométrie de masse. Pour la préparation des échantillons, l'extraction liquide-liquide (LLE), l'extraction liquide-liquide assistée par membrane (MALLE) (Rodil et al. 2009 b), l'extraction à médiation micellaire (MME), l'extraction en phase solide (SPE) (Balmer et al. 2005; Giokas et al. 2005; Langford and Thomas, 2008; Fent et al. 2009), la microextraction en phase solide (SPME) (Felix et al. 1998; Lambropoulou et al. 2002), l'extraction par barreau d'agitation de sorption (SBME) (Rodil and Moeder, 2008 a) et la microextraction par goutte (SDME) ont été utilisées.

Pour le dosage de FUV dans l'eau, la SPE en phase inverse est la technique majoritairement proposée ; les phases utilisées sont, pour les filtres UV, les AP, les AP_nEO, les HAP et les PCB lipophiles, des phases apolaires comme des phases C18 de Supelco (Giokas et al. 2005; Li et al. 2007), des phases Strata-X de Phenomex (Langford and Thomas, 2008), des phases SM-2 de Bio-Beads (Balmer et al. 2005). Les solvants d'élution sont un mélange acétate d'éthyle/dichlorométhane (Giokas et al. 2005; Li et al. 2007), de méthanol/dichlorométhane (Balmer et al. 2005) ou éthyle acétate puis dichlorométhane (Langford and Thomas, 2008). Pour le dosage des AP dans l'eau embouteillée, Amiridou and Voutsas (2011) ont adoptés la technique d'extraction liquide-liquide. Pour le dosage des AP dans les eaux usées, des techniques d'extraction en phase solide (SPE) ont aussi été adoptée (Pothitou and Voutsas, 2008).

Les techniques d'extraction des matrices solides utilisées dans les études publiées sont principalement favorisées par mixage, or les extractions par solvant peuvent également être facilitées par la pression (PLE) ou par les micro-ondes (MAE). La MAE est utilisée pour la quantification de nombreux contaminants émergents dans les matrices solides comme le recensent Sanchez-Prado et al. (2010) dans leur revue bibliographique. Elle est par exemple utilisée pour l'extraction des PCB dans des sédiments de rivière (Parera et al. 2004) ou pour l'extraction de muscs dans des boues par de l'acétone:hexane (1:1) (Smyth et al. 2007) et des AP dans des sédiments marins et lagunaires (David et al. 2010).

La nature des matrices extraites ainsi que celle des contaminants organiques, qui sont pour la plupart lipophiles, posent le problème de contamination des extraits par des sulfures (sédiments), des lipides (organismes), et autres impuretés. Dans le cas des sédiments afin de ne pas détériorer la colonne analytique lors de l'analyse chimique par GC-MS, une étape de purification par cuivre activé est nécessaire pour enlever les sulfures présents dans les extraits destinés à l'analyse chromatographique.

Les méthodes de quantification proposées sont une combinaison de techniques de séparation chromatographique et de détection. La séparation se fait principalement par chromatographie liquide haute performance (HPLC) ou par chromatographie gazeuse (GC) et la détection par spectromètre de masse (MS). L'analyse des extraits purifiés est souvent réalisée par une chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) quand il s'agit des substances à haut Kow et pouvant facilement se volatiliser (Jeon et al. 2006; Negreira et al. 2009 b; Kinani et al. 2010; Kameda et al. 2011), par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS) pour des substances polaires moins volatiles (Zenker et al. 2008; Mottaleb et al. 2009; Rodil et al. 2009 b), ils peuvent également être quantifiés par LC-MS/MS (Meinerling and Daniels, 2006; Rodil et al. 2009 a). Les composés organiques ayant des points d'ébullition relativement élevés nécessitent une dérivation avant l'analyse en GC-MS (Chisvert and Salvador, 2007). Oliveira et al. (2010) ont récemment développé une injection méso-fluidique sur vanne sur un système de couplage en ligne de micro SPE avec LC pour la détermination de filtres UV (BP-3, BMDBM, EHMC et HMS) dans les eaux de piscine. Ces techniques ont également été appliquées récemment dans l'enquête sur le sort de filtres UV dans le milieu aquatique et dans la détection et la quantification de leurs produits de dégradation. Les travaux de Hao et al. (2007) et de Kinani et al. (2010) présentent les

utilisations de la GC-MS et de la LC-MS pour la quantification des substances pharmaceutiques et produits de soin, et des AP et des HAP, respectivement. La quantification par LC-MS est principalement proposée dans les études récentes en raison de la possibilité de quantifier un plus large spectre de molécules comprenant des substances polaires ou non volatiles. Cependant les interférences matricielles sont plus importantes avec des phénomènes de suppression ou d'augmentation de signal et nécessitent la mise en place de nombreux contrôles (Hao et al. 2007; Kinani et al. 2010). Pour estimer ces interférences, des étalons deutérés sont utilisés. L'inconvénient principal de la GC-MS pour la quantification des AP et des AP_nEO est l'éventail restreint des molécules qu'elle permet de quantifier sans avoir pratiqué une étape de dérivatisation (Kinani et al. 2008; Pothitou and Voutsas, 2008). La dérivatisation par silylation implique le remplacement d'un hydrogène acide sur le composé par un groupe silyle, par exemple, le triméthylsilyle (-SiMe₃). Les dérivés sont généralement moins polaires, plus volatils et plus stables thermiquement. L'introduction d'un ou des groupe(s) silyle(s) peut également servir à augmenter les propriétés spectrométriques des produits dérivés, en produisant des ions caractéristiques dans l'analyse de traces en mode de sélection d'ion (SIM).

5. Bilan de la synthèse bibliographique

Ce premier chapitre a permis de situer la thèse dans le contexte actuel de la problématique liée à l'étude des contaminants émergents d'une part : filtres UV, alkylphénols et alkylphénols polyéthoxylés, et des contaminants persistants et classiques d'une autre part : hydrocarbures aromatiques polycycliques et polychlorobiphényles, dans les systèmes naturels (Tableau 24).

L'état de l'art ici exposé s'est attaché à mettre en évidence la difficulté de l'étude de ces contaminants dans l'environnement au regard de :

- la complexité et la grande hétérogénéité des structures et des propriétés physicochimiques des molécules évoquées,
- la diversité et la complexité de l'étude de leurs sources (grande hétérogénéité des données publiées dans la littérature aussi bien en termes de présence que de devenir), notamment au travers de la compréhension de leur devenir au sein des stations d'épuration : point d'entrée vers les écosystèmes aquatiques de ces contaminants,
- la rareté voir la non-existence des données sur les apports *via* les effluents non traités,
- la complexité de l'étude de leur devenir dans les systèmes aquatiques (grande hétérogénéité des données environnementales publiées dans la littérature),
- la complexité analytique que représente l'étude de ces molécules dans des matrices environnementales complexes,
- leurs potentiels toxiques considérés individuellement et du besoin d'évaluation de leurs effets en mélanges (dans des concentrations réalistes d'un point de vue environnemental).

Tableau 24. Récapitulatif des caractéristiques des 4 familles de contaminants organiques de cette synthèse bibliographique.

Familles	Composé	Présence (Utilisation)	Statut légal
Filtres UV (FUV)	OD-PABA EHMC et OC	<ul style="list-style-type: none"> Crèmes solaires (Protection anti-UV de la peau) Produits d'usage quotidien : plastiques, peinture, produits phytosanitaires, etc. (Photostabilité) 	Autorisés dans les produits cosmétiques à des concentrations faibles (2-10%)
Alkylphénols (AP)	Nonylphénol Octylphénol	<ul style="list-style-type: none"> Détergents industriels Produits de nettoyage pour cartes électroniques (Détergents) 	Interdits sauf exceptions
Alkylphénols polyéthoxylés (AP_nEO)	Nonylphénol Octylphénol mono- et di-éthoxylés	<ul style="list-style-type: none"> Détergents, émulsifiants, solubilisants, agents mouillants et dispersants, dans les formulations de pesticides et de produits industriels, tels que les textiles, les revêtements, les peintures, les huiles lubrifiantes, les carburants, les métaux, les plastiques, le caoutchouc, les pâtes à papiers, etc. (Surfactants non ioniques) 	Normes de qualité environnementale (NQE-UE) Critères de recommandations chroniques de l'US-EPA
Polychloro-biphényles (PCB)	6 PCB de l'EPA	Résidus toxiques des : <ul style="list-style-type: none"> Huiles hydrauliques Transformateurs Joints et masses d'étanchéité (Isolants Plastifiants) Aliments contenant des graisses 	Norme de qualité environnementale provisoire pour les eaux maritimes intérieures et territoriales dans le cadre de la DCE
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	16 HAP de l'EPA	<ul style="list-style-type: none"> Source anthropique : pétrole /combustion Source naturelle : biogénique/diagénétique (Combustibles) 	

Chapitre 2. Les objectifs

Afin de répondre à l'objectif général de cette thèse qui est l'évaluation de la contamination en zones de transition et en milieu côtier par des contaminants organiques hydrophobes issus des activités anthropiques, ce travail se décline en plusieurs objectifs spécifiques qui sont détaillés dans ce chapitre.

Comme décrit dans le chapitre I, ce travail de thèse traite de deux classes de contaminants : (1) celle des contaminants émergents, représentée par deux familles de substances ayant des types d'apports similaires, surtout continentaux, mais deux champs d'usage différents : la première (FUV) entrant dans la formulation des produits cosmétiques et produits de soin en plus d'autres produits d'usage quotidien, et la deuxième (AP, AP_nEO) représentant des surfactants non ioniques d'usages domestiques et industriels. (2) celle des contaminants modèles, représentée par deux familles de substances bien connues, les seize hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les six polychlorobiphényles (PCB) de l'US-EPA. Le choix de ces substances a été réalisé pour prendre en considération différents types d'apports en zone côtière : terrestres pour FUV et AP-AP_nEO, surtout marins dans le contexte de notre étude pour HAP et PCB suite à la marée noire qui a envahi la côte Est-Méditerranéenne en 2006.

Les objectifs sont présentés en s'intéressant aux émissions de ces contaminants organiques hydrophobes aux milieux récepteurs : (i) plus particulièrement aux dépôts dans le compartiment sédimentaire, (ii) et son importance par rapport aux concentrations mesurées dans la phase dissoute, (iii) en zones de transition et en milieu côtier, (iv) pour les deux saisons sèche et humide (v) et ceci en fonction des types d'usages et d'apports dans un contexte Est-Méditerranéen. Un important effort de recherche a été accordé à l'étude de la présence et de la dynamique spatiale (zones de transition et zones côtières) et temporelle (deux saisons sèche et humide) des contaminants sélectionnés (FUV, AP, AP_nEO, HAP et PCB) dans deux types de matrice (sédiment et eau), permettant ainsi l'acquisition du premier jeu de données nationales au Liban représentatif pour ces deux classes de contaminants. Le deuxième axe fort de ce travail repose sur la considération de l'ensemble des apports typiques dans l'environnement côtier Est-Méditerranéen: (i) les rejets directs des eaux usées non traitées et (ii) les apports *via* les ruissellements de rivières.

Afin de répondre à ces objectifs, les travaux de recherche conduits dans le cadre de cette thèse se sont organisés selon deux axes principaux : un axe méthodologique et un axe applicatif.

- Dans un premier temps, cette étude s'est attachée à optimiser et valider des méthodologies et des procédures analytiques pour l'analyse de contaminants organiques dans les matrices environnementales (dissoutes et solides) notamment les matrices complexes (sédiments).
- Dans un deuxième temps, cette étude s'est attachée à fournir un aperçu spatial et temporel sur le comportement et la dynamique des contaminants émergents, principalement, et des contaminants modèles (HAP et PCB), en zones de transition et en environnement côtier.

En Méditerranée orientale et plus précisément au Liban, cette problématique est justifiée par l'absence des études relevant de ce type de contamination organique des écosystèmes aquatiques en zones de transition et en zones côtières. En revanche, des études ont évalué l'état de contamination du littoral Libanais en éléments trace métalliques (mercure, cadmium et plomb) dans les eaux de surface et mis en évidence l'impact des diverses activités anthropiques sur les teneurs en ces éléments dans les différentes couches sédimentaires. En plus, l'utilisation de bioindicateurs quantitatifs (moules et éponges) a été testée.

Dans ce contexte, le travail sur des contaminants organiques hydrophobes, constitue une première évaluation de l'exposition en milieu côtier, élément nécessaire pour une gestion globale en Méditerranée orientale.

Les matrices

Les sédiments s'avèrent être le compartiment le plus simple à suivre. Ce compartiment concentrateur rend plus accessible l'évaluation des concentrations de contaminants dans le milieu environnant et nous donne une réponse intégrée de la contamination des sites. Il joue un rôle dans les processus de transport et de biodégradation de certains contaminants organiques. Les sédiments constituent également des archives environnementales, où la chronique de la contamination récente peut être conservée. Le compartiment sédimentaire agit en tant qu'un puits où l'enfouissement des contaminants organiques hydrophobes est important et en tant qu'une source qui contribue, *via* son interface, aux échanges de ces contaminants entre la colonne d'eau

et les sédiments, constituant ainsi un véritable risque pour les organismes vivants. Un autre compartiment, l'eau, a été sélectionné afin d'avoir une idée sur les flux circulants de polluants organiques liés à des usages particuliers et à des rejets non traités caractéristiques de la région Est-Méditerranéenne.

Les zones de prélèvement

Des échantillonnages de sédiments et d'eau, répétés dans l'espace et dans le temps (saison sèche et saison humide), ont permis l'observation des dynamiques spatiales et temporelles propres à ces contaminants ainsi que leur impact sur le milieu récepteur, notamment au travers de l'étude de leur comportement en zones de transition et en milieu côtier soumis à différents types de rejets non traités (domestiques, agricoles et portuaires) en absence de stations d'épuration. Ainsi, le rôle des zones de transition, en tant que filtre de pollution organique des bassins versants et bioréacteur naturel de biotransformation de certains contaminants organiques, est discuté en fonction des conditions écologiques saisonnières les plus pertinentes.

Les sites Est-Méditerranéens

La région du Moyen-Orient en particulier, est caractérisée par des ressources limitées en eau et par une croissance démographique rapide. De nombreuses études sur les impacts de l'utilisation des terres et des activités anthropiques sur l'environnement aquatique ont été effectuées au cours des trois dernières décennies, principalement axées sur les rivières polluées dans les pays industrialisés ainsi que sur les grands fleuves dans d'autres pays moins développés. En revanche, les études sur les rivières aux débits relativement faibles dans les pays en développement sont plutôt limitées.

Dans cette région, les eaux usées non traitées sont déversées directement dans les eaux de surface, transportant ainsi une charge importante de contaminants organiques provenant de sources principalement anthropiques. Il est donc raisonnable de s'attendre à une forte relation entre l'occupation des sols et la qualité des eaux de surface. Ce travail est structuré de manière à prendre en considération les apports par des activités caractéristiques d'un nombre réduit de bassins versants côtiers en même temps que leur état écologique est caractérisé.

Dans ce contexte, la sélection des sites Est-Méditerranéens, libanais, a été faite. Trois rivières et leur environnement côtier ont été sélectionnés. Afin d'acquérir une meilleure représentativité de l'état de contamination des systèmes Méditerranéens, la côte d'une petite ville recevant des rejets directs des eaux usées non traitées et des sites portuaires ont été étudiés.

Ces objectifs sont d'une importance primordiale pour la région Est-Méditerranéenne, et plus particulièrement pour le Liban, un pays qui, bien qu'il soit signataire de la convention de Barcelone pour la protection de la mer Méditerranée et impliqué dans la surveillance de la qualité de son milieu marin, souffre jusqu'à présent des rejets de différents types d'effluents non traités le long de ces côtes en absence des stations d'épuration.

Chapitre 3. Matériel et Méthodes

Ce chapitre est divisé en huit parties. La première partie correspond à une présentation des sites d'étude, les rivières et la zone côtière Est-Méditerranéennes, en mettant l'accent sur les activités anthropiques autour de ces sites. Sont aussi incluses des données concernant les principales sources de contamination identifiées au Liban-Nord et le contexte réglementaire actuel. La deuxième partie comprend une description détaillée des trois campagnes d'échantillonnage qui ont eu lieu. La troisième partie est consacrée aux réactifs et matériel. La quatrième et la cinquième à la description des méthodes d'extraction de contaminants organiques à partir de deux types de matrice (eau et sédiment) et des méthodes d'analyse, respectivement. La sixième et la septième parties décrivent brièvement les étapes de la validation de ces méthodes ainsi que les résultats obtenus. La dernière partie est consacrée à la description des analyses et interprétations statistiques des résultats menées pendant cette thèse.

1. Sites d'étude

Les sites de cette étude couvrent le Nord du Liban (20% de la population libanaise d'après le Central Administration for Statistics, the Republic of Lebanon, Statistical Year Book 2007, Beirut, Lebanon) et la frontière libano-syrienne. La population dépasse les 20 à 25% de la population libanaise (environ 700 000 à 875 000 habitants) et vit sur une superficie d'environ 2 025 km² avec une ligne côtière de plus de 50 km de long (Figure 9).

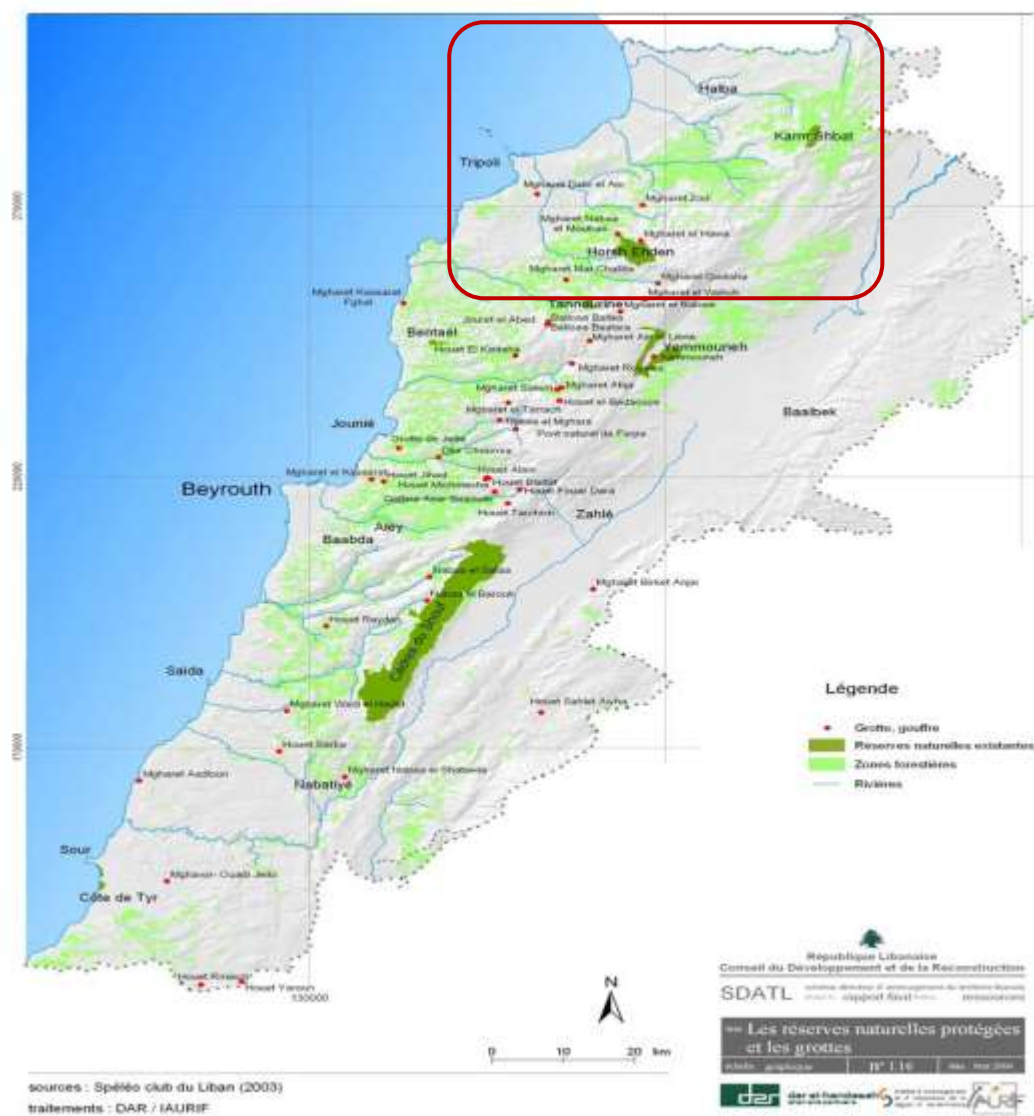


Figure 9. Principales rivières libanaises (d'après SDATL, 2003).

Les eaux libanaises sont affectées par les activités agricoles et des rejets urbains, et pour une part modeste de rejets industriels. L'utilisation massive des pesticides et des engrais pour l'agriculture contamine le sol, les eaux souterraines et de surface. L'activité industrielle produit des effluents chimiques à large spectre qui se déversent surtout dans les eaux de surface côtières. Une estimation de la distribution régionale des eaux usées industrielles en 2020, précise que le Nord Liban produirait plus des 11% du débit industriel total, soit 34 378 m³ par jour (MOE). Il est difficile d'estimer avec précision la charge polluante totale déversée dans les écosystèmes aquatiques libanais par les différents secteurs économiques. En effet, la production d'effluents des industries est peu surveillée, et les données sur les itinéraires d'évacuation des effluents (c'est-à-dire - rejet direct sur le sol ou dans les cours d'eau à proximité et dans la mer Méditerranée et - rejet indirect dans les réseaux d'égouts, avec ou sans traitement) sont très parcellaires. Les résultats des recherches menées par El-Fadel et al. (2000) et Korfali et al. (2003) indiquent que les eaux usées, agricoles, domestiques et industrielles affectent la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines du Nord Liban et particulièrement à Tripoli.

Les zones côtières connaissent un développement rapide et sont souvent soumises à une dégradation irréversible des terres et une détérioration de l'environnement. L'eau de mer reçoit l'eau contaminée en provenance des rivières, des eaux usées domestiques ou industrielles, de l'agriculture, de l'eau d'infiltration à partir des décharges côtières, des nappes pétrolières et des eaux de ballastes, ainsi que les déversements d'hydrocarbures accidentels (marée noire de 2006), l'utilisation de combustibles fossiles dans la production d'électricité (centre de Deyr Amar) et les apports atmosphériques directs sur lesquels les seules informations disponibles concernent le plomb. Actuellement 53 points de rejets des effluents liquides ont été répertoriés tout le long de la côte libanaise (Conseil du développement et de la reconstruction, Liban 2000).

Dans ce contexte, au Nord du Liban, trois rivières côtières, El-Kébir, El-Baréd et Abou Ali ainsi qu'une ville côtière El-Mina (Figures 9 et 10) ont été choisies.



Figure 10. Carte des sites de prélèvement des eaux et des sédiments sur des sites Est-Méditerranéens et plus précisément libanais en 2010 et 2011.

1. 1. Les rivières côtières

Le Liban compte une quinzaine de rivières permanentes appelées « Nahr », douze sont des cours d'eau côtiers naissant dans le flanc occidental du Mont-Liban et descendant vers la mer perpendiculairement à la côte suivant la trajectoire la plus courte (Figure 9). Ces rivières sont relativement courtes, entre 58 km (Nahr El-Kébir) et 24 km (Nahr El-Baréd) (Abboud, 1985). Toutes ces rivières ont un régime irrégulier, à peine atténué par la rétention karstique. L'étiage correspond à la fin de la période sèche et le débit devient modeste entre juillet et novembre. Les hautes eaux sont liées aux pluies et à la fonte des neiges et correspondent aux mois les plus humides entre janvier et avril, avec un maximum en mars-avril (Comair, 1997).

Les données sur le débit des 3 rivières sélectionnées au Nord du Liban (d'après Al Hajjar, 1997) figurent dans le Tableau 25.

Tableau 25. Données sur le débit des 3 rivières sélectionnées au Nord du Liban (d'après Al Hajjar, 1997).

Rivière	Longueur en Km	Débit			
		Annuel en Mm ³	Moyen en m ³ s ⁻¹	Maximal en m ³ s ⁻¹	Minimal en m ³ s ⁻¹
El-Kébir	58	190	6,02	13,9	1,8
El-Baréd	24	282	8,94	15,2	2,7
Abou Ali	45	262	15,17	37,3	1,6

Les bassins des trois rivières, leurs zones côtières ainsi que la côte de la ville d'El-Mina sont caractérisés par un climat Méditerranéen avec des étés secs, modérément chaud en automne, et modérément froid, venteux et humide en hiver avec près de 80 à 90% des précipitations totales surviennent entre Novembre et Mars. Les événements de précipitations éparses commencent à se produire en octobre jusqu'à fin mai. La pluviométrie annuelle moyenne est d'environ 1 600 mm pour les eaux d'amont des bassins, diminuant à environ 700 mm à l'embouchure des rivières (Figure 11). Les débits moyens des rivières pour les mois d'octobre (saison sèche) et de mars (saison humide) sont d'environ 1,8-13,9 m³ s⁻¹, 2,7-15,2 m³ s⁻¹, et 0,8-17,2 m³ s⁻¹ (SOER, 2001), pour El-Kébir, El-Baréd et Abou Ali respectivement.

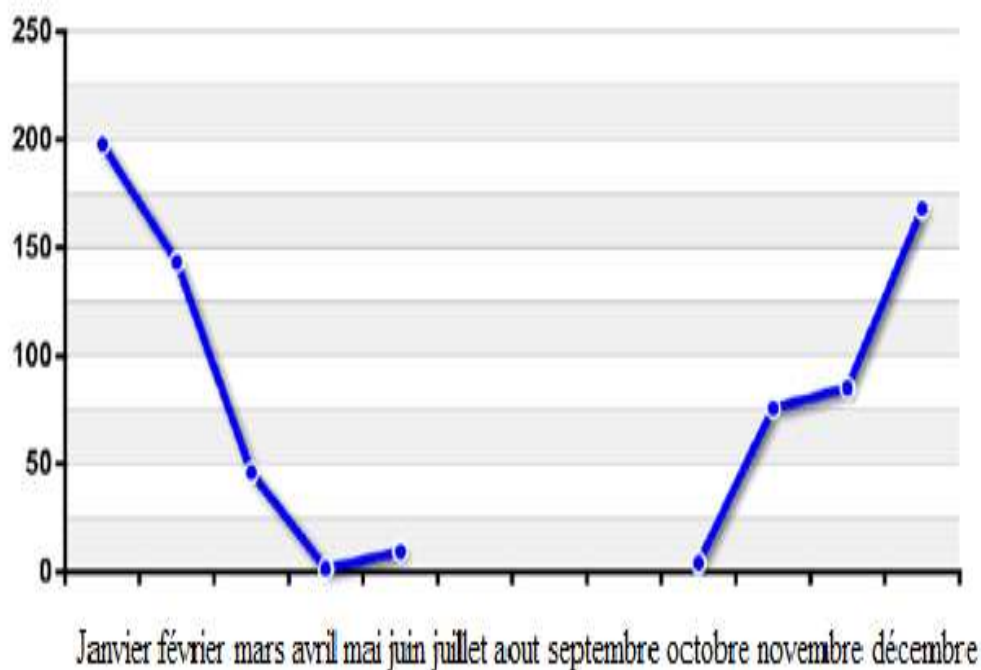


Figure 11. Précipitations (mm) en 2011 à Tripoli.

1. 1.1. Rivière El-Kébir : Cadre géographique et anthropisation

La rivière El-Kébir constitue l'extrémité Nord de la frontière entre le Liban et la Syrie. La rivière d'environ 58 km de longueur coule à travers le Gap de Hims et se jette dans la mer Méditerranée. Cette rivière constitue un prototype des ressources en eau partagées dans la région de l'ESCWAⁱⁱ.

La superficie totale du bassin versant est de 991 km², dont 295 km² se trouvent au Liban. Le débit annuel moyen est de 190 millions de m³ (Houry and El Jeblawi, 2007). Les débits instantanés maximal et minimal sont de 13,9 et 1,8 m³ par seconde, respectivement (SOER, 2001). Des niveaux exceptionnels de débit ont causé des dommages et des catastrophes en 1979 (inondation du village Al-Arida). Le taux de précipitations annuelles dans le bassin d'El-Kébir varie entre 600 mm et 1 000 mm, avec des niveaux de précipitations forts en hiver et faibles en été. La rivière se compose de quatre zones différentes, en allant de l'Est à l'Ouest (Figure 12):

- La vallée de la Bekaa, où le sol est de haute qualité pour l'agriculture ;
- Le Wadi Khalid au Liban et le Wadi al-Itshan dans la République arabe syrienne ;
- Un chemin étroit où la rivière entre dans une plaine de grande fertilité. Cette région caractérisée par sa richesse en arbres fruitiers et en oliviers, est surtout utilisée pour le pâturage;
- La plaine côtière d'Akkar, une région agricole.

Environ 400 000 personnes vivent dans le bassin d'El-Kébir (Massoud et al. 2006 a).

L'agriculture est la principale source de revenus pour la population. Les cultures locales sont les agrumes et les olives ainsi que d'autres fruits, le blé et les pommes de terre. L'élevage de volailles est également l'une des principales activités dans la région. Les données font défaut du côté syrien.

ⁱⁱ UN-ESCWA: United Nations, Economic and Social Commission for Western Asia.

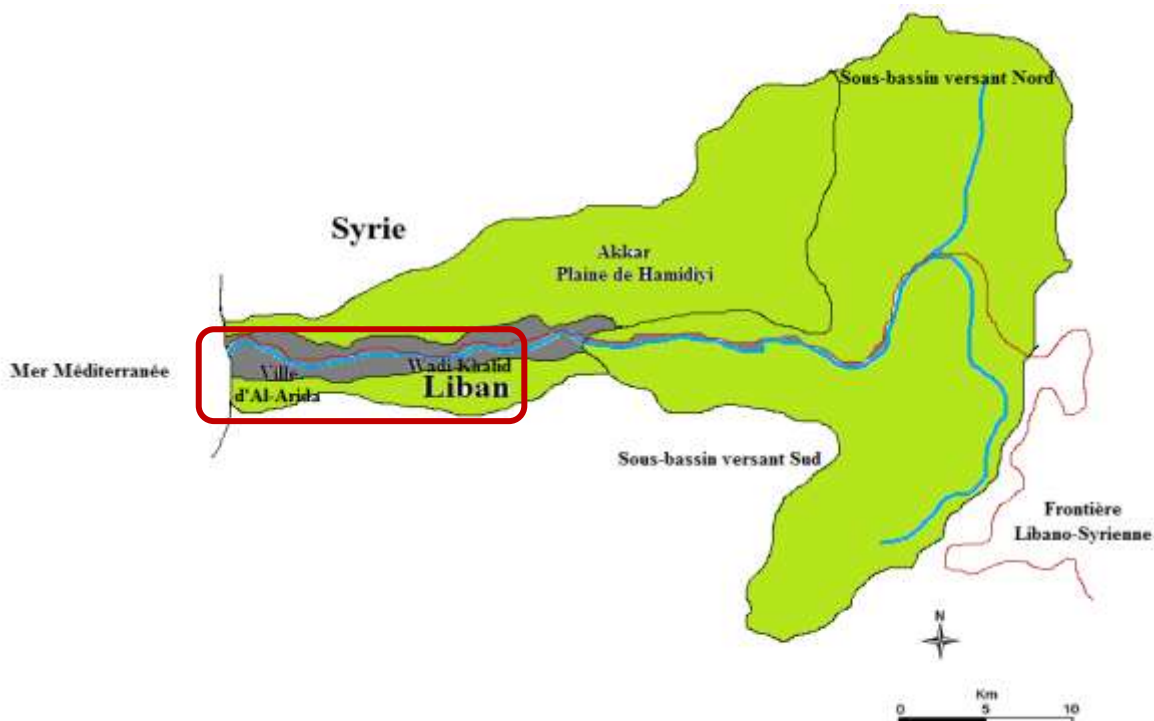


Figure 12. Tracé et bassin versant de la rivière El-Kébir en plus de la zone de prélèvements (encadrée en rouge) : Un bassin commun entre le Liban et la Syrie (d'après ESCWA, 2006).

L'activité agricole s'accompagne d'une pollution. Des niveaux extrêmes de nitrates, associés à l'utilisation des ferti-engrais, ont été révélés (IDRC, 2004). L'irrigation massive, a abouti à l'apparition précoce de la salinisation dans la plaine côtière agricole. Des chercheurs ont trouvé des concentrations de DDT dans les sédiments de la rivière, ce qui indique que cette substance interdite continue d'être utilisée par les agriculteurs locaux (IDRC, 2004). Le pâturage intensif sur les 2 rives a conduit à l'érosion des sols et à la pollution des cours d'eau (IDRC, 2004). En outre, la disposition flagrante de déchets solides domestiques directement dans la rivière, ou sur les berges et les routes dans tout le bassin, a entraîné des niveaux élevés de nitrite (IDRC, 2004).

Le secteur industriel dans le bassin du fleuve El-Kébir est très faible, bien qu'il y ait un grand nombre d'ateliers de réparation des automobiles et certains autres métiers. Dans l'étude conduite par l'IDRC-Canadaⁱⁱⁱ, des niveaux de l'azote ammoniacal et du phosphore ont été jugés extrêmement élevés dans tout le cours de la rivière ($0,5-3,3 \text{ mg L}^{-1}$), indiquant la pollution par des

ⁱⁱⁱ IDRC: International development and research center-Canada.

eaux usées. Les niveaux de coliformes étaient également élevés (230 unités formant colonies/10 ml).

La difficulté de contrôler les frontières entre les parties libanaise et syrienne du bassin a conduit à ce que la zone soit devenue largement ouverte pour le commerce de contrebande, notamment le mazout, entraînant une pollution de la rivière (IDRC, 2004).

Un certain nombre de facteurs sociaux, dont les plus importants sont la pauvreté et l'analphabétisme, a conduit à la dégradation de la situation environnementale dans la région d'Akkar par le rejet des déchets solides non traitées et des eaux usées dans la rivière ce qui conduit à une baisse de la qualité de l'eau et à la pollution de l'environnement.

1. 1.2. Rivière El-Baréd : Cadre géographique et anthropisation

La rivière El-Baréd, cours d'eau côtier libanais d'environ 31 km de long (Khalaf et al. 2009), coule sur le flanc occidental de la chaîne du Mont-Liban en descendant perpendiculairement à la côte, il subit une légère déviation vers le Sud au niveau de son cours moyen pour reprendre son tracé vers le Nord-Ouest dans son cours inférieur. La superficie du bassin versant est de 288 km² (Houry and El Jeblawi, 2007). Le débit annuel moyen est de 282 millions de m³. Les débits instantanés maximal et minimal sont de 15,2 et 2,7 m³ par seconde, respectivement (SOER, 2001). Le taux de précipitations annuelles dans le bassin d'El-Baréd varie entre 600 mm et 900 mm.

Quelque 198 000 habitants vivent dans le bassin versant de la rivière EL-Baréd. Plusieurs sources dans Jroud Akkar et Jroud Dinniyé alimentent cette rivière dans son cours supérieur. Une de ces principales sources, Fnaideq (Kammouah), située à 1 180 m d'altitude. A 20 km de la source un grand barrage, Moussa, se dresse au niveau du village Ouyoun Assamak (3 000 habitants); ce barrage alimente une centrale hydroélectrique et sa retenue sert à des activités sportives et touristiques. Un second barrage, Raouda, se dresse dans le cours inférieur, à 26 km de la source, entouré par des plaines agricoles assez étroites surmontées par le village d'El Qaïtaa à 250 m d'altitude, une deuxième centrale hydroélectrique se trouve près de ce barrage. Avant sa confluence avec la mer, dans El-Minié à 16 km au Nord de Tripoli, El-Baréd traverse le camp palestinien du Nahr El-Baréd (environ 50 000 habitants) (Figure 13).

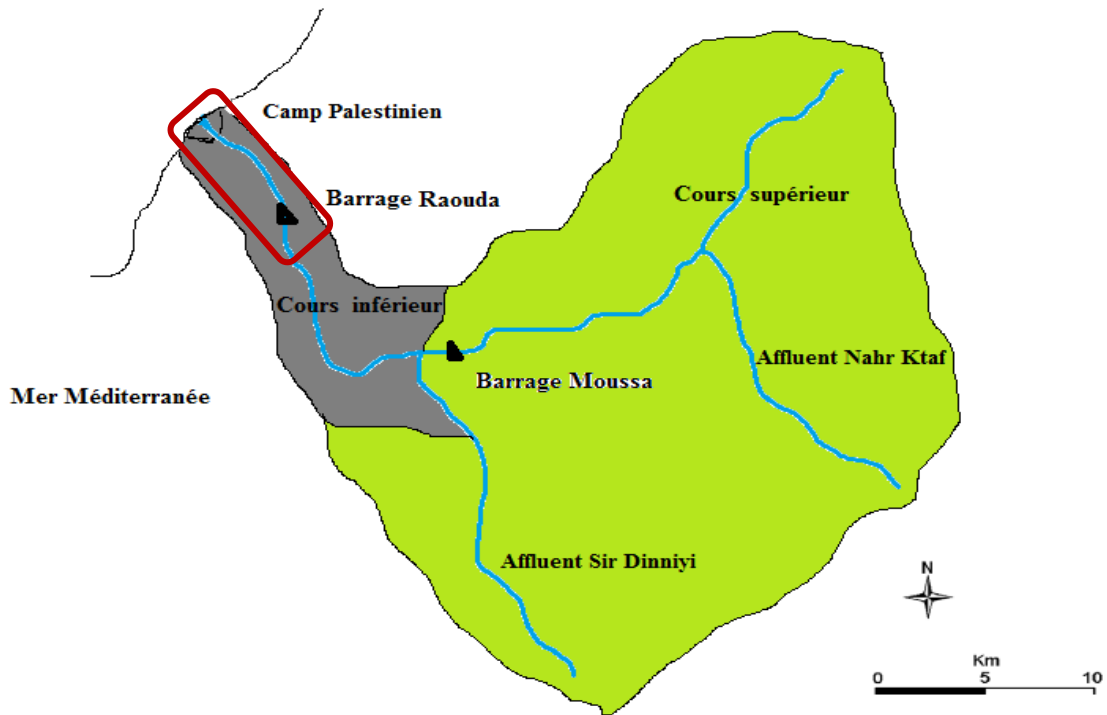


Figure 13. Tracé et bassin versant de la rivière El-Baréd avec ces 3 secteurs de la source vers l'embouchure en plus de la zone de prélèvements (encadrée en rouge).

Tout le long de cette rivière, des prises d'eau sont faites pour irriguer des terrains agricoles installés en terrasses dans les cours supérieur et moyen et en platiers dans le cours inférieur. L'ensemble des activités anthropiques entraîne la détérioration de la qualité des eaux de l'amont vers l'aval. Le processus d'autoépuration n'améliore que partiellement la qualité des eaux (Khalaf et al. 2009).

1. 1.3. Rivière Abou Ali : Cadre géographique et anthropisation

La rivière Abou Ali a 44,5 km de long environ. La superficie du bassin est estimée à 478 km² dont 97% est montagneuse. Le débit annuel moyen est de 262 millions de m³ (Houry and El Jeblawi, 2007). Les débits instantanés maximal et minimal sont de 37,3 et 1,6 m³ par seconde, respectivement (SOER, 2001).

Quelque 600 000 habitants vivent dans le bassin versant de la rivière Abou Ali. Son bassin couvre près de 236 villes et villages répartis entre plusieurs circonscriptions

administratives. Le principal bassin urbain complexe est celui de Tripoli, la deuxième plus grande ville libanaise, avec environ 450 000 habitants. Historiquement, la région a été presque exclusivement agricole, mais au cours des trois dernières décennies, il y a eu une augmentation rapide dans le développement urbain au détriment de l'agriculture. La rivière Abou Ali présente un intérêt biogéographique assez important vu l'utilisation croissante de ses eaux pour la production de l'électricité, de l'eau potable et pour l'irrigation.

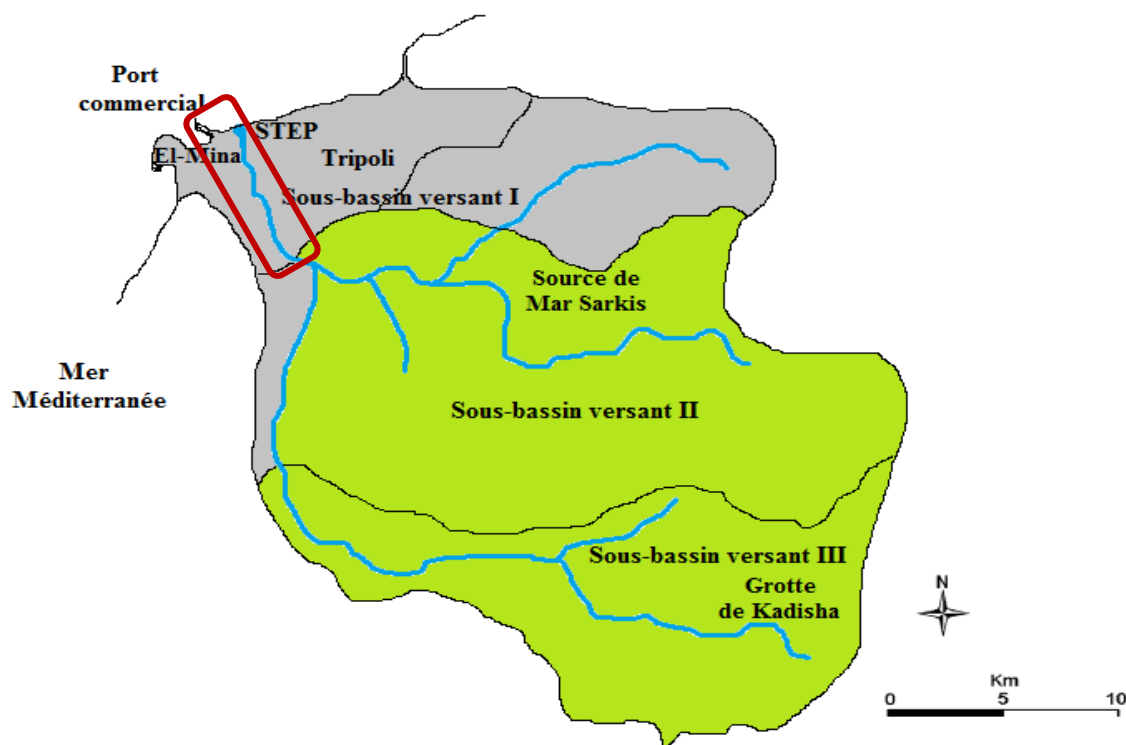


Figure 14. Tracé et bassin versant de la rivière Abou Ali de la source de Kadisha vers l'embouchure en plus de la zone de prélèvements (encadrée en rouge).

Il s'agit d'un bassin versant complexe avec de nombreux cours d'eau secondaires, en plus de petits et de grands affluents qui se joignent au canal principal. D'après le tracé du profil longitudinal de la rivière Abou Ali (Figure 14), on peut distinguer quatre secteurs:

- Le Sous-bassin versant I est entièrement urbanisé essentiellement résidentiel d'une superficie de drainage estimée de 40,8 km². Cette partie constitue la zone de notre étude.
- Le Sous-bassin versant II est en grande partie une région rurale de montagne dans sa partie supérieure, avec une certaine influence urbaine dans la partie inférieure.

- Le Sous-bassin versant III est essentiellement rurale agricole avec à la fois des pâturages et des cultures arables.
- Le Sous-bassin versant IV (40,7 km²) est presque à sec en été.

À l'embouchure d'Abou Ali, la profondeur de l'eau atteint 2,5 m à une distance d'environ 400 m. Le gradient bathymétrique à l'estuaire est de l'ordre 9,25m km⁻¹, qui est relativement doux. Il sera ensuite réduit dans la mer et atteint environ 6,25m km⁻¹.

Le bassin de la rivière Abou Ali offre un paysage riche et varié avec des zones caractérisées par des chaînes de montagnes, des plateaux et vallées fluviales. Les terres arables, les forêts, les colonies et les espaces récréatifs constituent les principales catégories d'utilisation des terres. L'utilisation des terres agricoles est dominée par les plantations d'oliviers et d'agrumes à basse altitude et d'arbres fruitiers à haute altitude (pommes, cerises, abricots, pêches, etc.). L'utilisation d'engrais azotés et de pesticides chlorés est une pratique courante. Les industries comprennent des installations un peu partout dans la zone d'étude comprenant des ateliers de réparation des automobiles, des établissements de transformation alimentaire, de fabrication de meubles et des objets de bois, des restaurants et différents commerces (CES, 2001; Massoud et al. 2006 a).

En outre, les sites de décharge de déchets solides sont dispersés dans tout le bassin versant. Presque toutes les municipalités pratiquent une co-élimination des déchets industriels en liaison avec les déchets solides municipaux. A Tripoli, le taux moyen de production de déchets solides est d'environ 0,65 kg par habitant et par jour, pour un total de 382 tonnes par jour. Ces déchets finissent (depuis 25 ans) dans la décharge de Tripoli, une zone ouverte (65 000 m²) à l'embouchure de la rivière qui empiète plus de 150 m dans la mer (Photographie 1) (CES, 2001). Il y a aussi des carrières pour l'extraction de matériaux de construction et deux réserves naturelles.



Photographie 1. La décharge d'Al-Fayhaa à l'embouchure de la rivière Abou Ali.

La région du Nord de l'embouchure de la rivière est destinée à devenir la zone industrielle de Tripoli, où une station d'épuration est construite à côté de différentes unités industrielles (CDR 2000; JICA 2001). À l'heure actuelle, il n'y a aucune station d'épuration fonctionnelle dans le bassin versant de la rivière. Il n'y a pas de réseaux d'assainissement dans toutes les collectivités le long du bassin versant, sauf à Tripoli où les eaux usées non traitées se déversent directement sur la côte par des émissaires (5 émissaires en mer dans la ville de Tripoli) ou indirectement par l'intermédiaire des rivières (principalement Abou Ali) et cours d'eau côtiers (SOER, 2001).

Les principaux usages de l'eau de la rivière Abou Ali comprennent l'approvisionnement en eau domestique et la production hydroélectrique et l'irrigation. Deux usines de traitement d'eau d'une capacité de 40 000 et 16 000 m³ d'eau par jour, en plus de sources d'eaux souterraines sur les pentes des montagnes avoisinantes, procurent l'approvisionnement en eau potable des régions de Koura et Tripoli. Il y a trois centrales hydroélectriques le long de la rivière avec une capacité combinée de 12,1 MW nominal (SOER, 2001).

1. 1.4. La côte de la ville d'El-Mina

L'embouchure d'Abou Ali se poursuit (rive Sud) par la ville côtière d'El-Mina. Un littoral fortement irrégulier avec un relief de fond non uniforme caractérise cette région de la côte de Tripoli et d'El-Mina.

Le cycle des marées est minime et ne dépasse pas 30-40 cm en général, tandis que les courants à long rivage inclinés ou subparallèles au rivage sont importants en terme de variation de la température et la salinité.

Awad et Darwich (2009) ont expliqué le fait que les flux de polluants provenant de la rivière Abou Ali forme un panache qui détériore la zone côtière et s'étend vers le Sud de Tripoli, le long de la côte de la ville d'El-Mina. Le vent dominant du Nord et Nord-Est et les courants locaux portent le panache de polluants. D'après Darwich et Awad (2009), la rivière a été la principale cause de la détérioration de la qualité de l'eau de mer, mais il pourrait y avoir d'autres sources telles que le rejet direct des égouts dans la mer le long de la côte d'El-Mina, les ports (commercial et de pêche) et la marée noire qui a eu lieu en 2006.

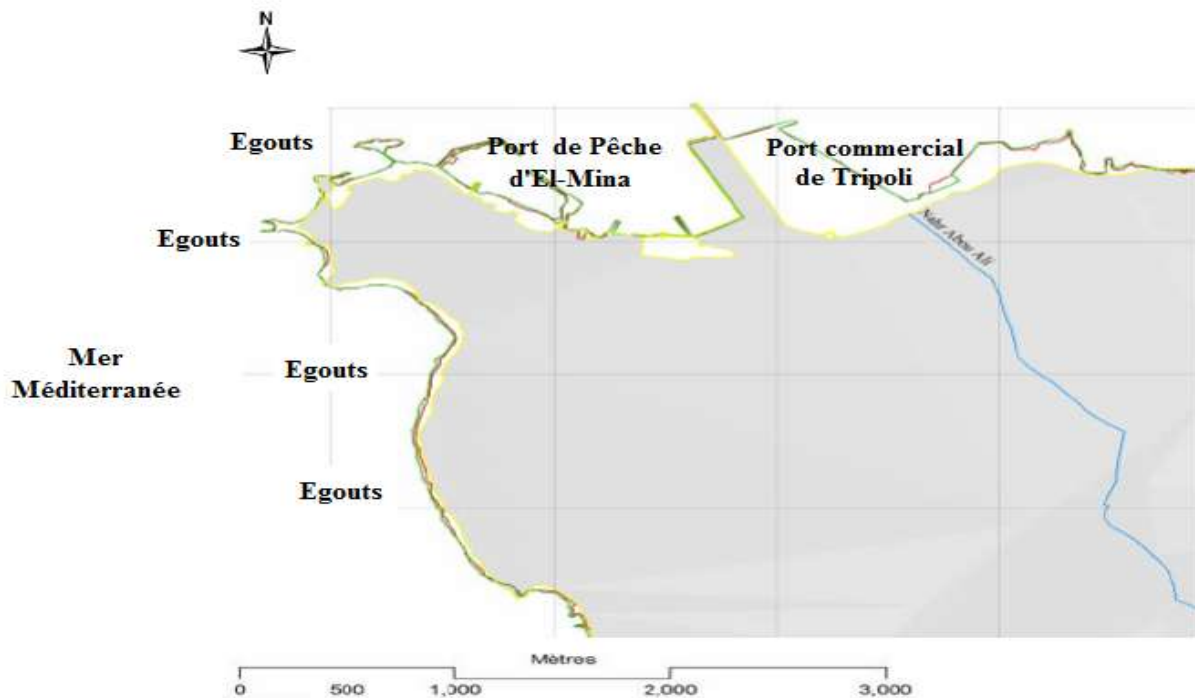


Figure 15. Tripoli Al-Fayhaa et la ville d'El-Mina.

2. Echantillonnage

Tout d'abord, une évaluation des sources d'information a été menée pour examiner les données existantes relatives à la zone d'étude, identifier la communauté et percevoir les problèmes et les questions d'intérêt. Une évaluation sur le terrain basée sur les utilisations des terres et de leurs implications pour la qualité de l'eau a ensuite été réalisée et complétée, dans la mesure du possible, par des sources telles que les rapports d'étude du ministère de l'environnement libanais (MOE, 1999, 2005, 2006; Massoud et al. 2003, 2006 a,b; CDR, 1997, 2000, 2005), des études d'évaluation environnementale (Rapid Environmental Assessment of the Urban Community of Al-Fayhaa, 2009), ainsi que des témoignages oraux. Ils ont permis d'identifier les domaines prioritaires de chacun des trois bassins versants ainsi que les environnements côtiers des 3 rivières, et ceux de la ville côtière d'El-Mina, en plus des sources de pollution.

L'objectif de ce travail portant sur l'étude des zones de transition entre eau douce et eau salée, les points d'échantillonnage sont placés près de l'embouchure et, en remontant à 6,5 km pour El-Kébir (EK), 3,1 km pour El-Baréd (EB) et 9,5 km pour Abou Ali (AA).

Dans de nombreux endroits, il était difficile de prélever des échantillons. La largeur et la profondeur de l'eau diffèrent à chaque point d'échantillonnage, qui à son tour introduit une grande variabilité des débits. Les sites d'échantillonnage ont été choisis pour réaliser le meilleur compromis possible entre la représentativité et la faisabilité opérationnelle. L'accès aux rivières sur la plus grande partie de leur longueur est rendue impossible ou dangereux en raison de la topographie et le terrain. Plusieurs segments de chacune des trois rivières, qui ont été heureusement franchis en été, sont devenus extrêmement difficile d'accès en hiver. En raison de la nature de la surface calcaire des bassins versants, des pentes abruptes et des débits élevés, les quantités de sédiments étaient réduites durant la saison humide.

Pour la ville d'El-Mina (M), 6 secteurs, s'étendant du port commercial au Nord de la ville dans l'environnement côtier de la rivière Abou Ali jusqu'au stade olympique à environ 10 km du port commercial au Sud de la ville, ont été sélectionnés le long de sa côte afin de présenter les divers types d'activités polluantes présentes sur cette côte. Ces sites regroupent : le port commercial de Tripoli, la décharge de Tripoli, le port de pêche d'El-Mina, et les sites de déversements des égouts de la ville d'El-Mina (Figure 15).

Le choix des sites repose ainsi sur leur situation par rapport aux agglomérations, aux sources de pollution et à leur accessibilité.

2. 1. Stratégie d'échantillonnage

Un programme d'échantillonnage de 1 an a été lancé et trois campagnes d'échantillonnage ont été menées en août 2010, octobre 2010 (période sèche) et janvier 2011 (période humide) couvrant chacune 37 points. Ces 37 points regroupent : 31 points le long des secteurs sélectionnés pour les trois rivières (EK, EB et AA) et 6 points le long des secteurs sélectionnés pour la ville d'El-Mina (M). En raison de la taille de la zone d'étude, des échantillons d'eau et de sédiments ont été recueillis sur une période de 2 à 4 jours.

Sur les sites d'échantillonnage, la salinité de l'eau et l'oxygène dissous (OD) ont été mesurés. La mesure de la salinité a été basée sur la méthode standard 4 500-Cl-B (méthode argentométrique) et celle de l'OD a été basée sur la méthode standard 4 500-OG avec une électrode à membrane (Multi-paramètre de l'appareil: WTW, Multi 340 i). Ces mesures, ont permis pour chaque rivière, de déterminer trois zones physiquement différentes : côtière (C), transition (T) et amont (A) de salinité 32, 0,26 et 0,08 g L⁻¹, respectivement. Ainsi, pour chaque rivière 3 points (c1, c2 et c3) représentent l'environnement côtier (C) de déversement de la rivière, 3 points (I, II et III) représentent la zone de transition (T), et 5 points (IV, V, VI, VII et VIII) représentent la zone en amont de l'embouchure (A) (à l'exception d'El-Baréd où 3 sites représentent cette zone).

Les six secteurs le long de la côte d'El-Mina regroupent : le port commercial (Portcom), le port de pêche (Portpe), et les quatre secteurs de déversement des égouts (MIII, MIV, MV et MVI).

Un tableau représentant les sites de prélèvements d'amont vers le milieu côtier en passant par la zone de transition des trois rivières et ceux de la côte de la ville d'El-Mina est donné en Annexe 1.

La Figure 16 résume les conditions générales rencontrées à chaque site de prélèvement pour les trois bassins versants et la côte de la ville d'El-Mina. Les illustrations de ces différents points d'échantillonnage figurent en Annexe 2.

Rivière El-Baréd

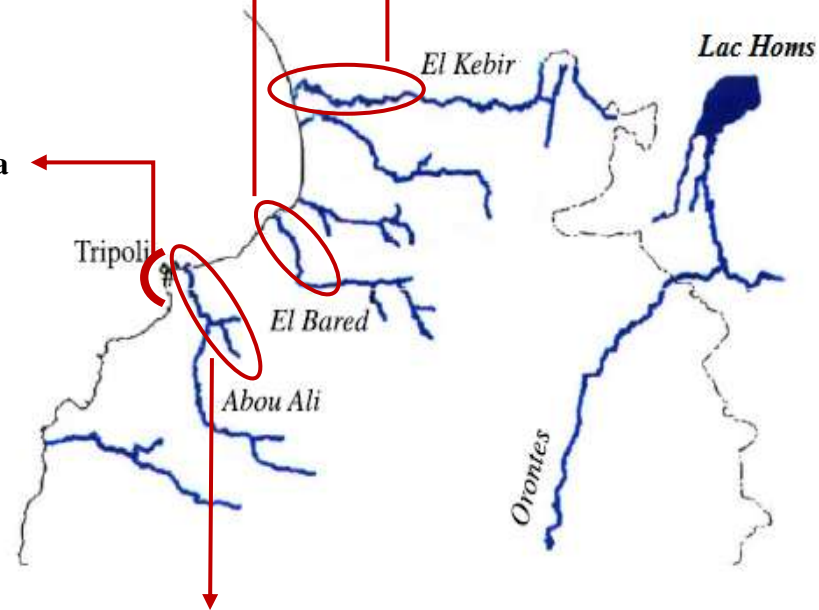
Site #	D (km) De l'embouchure	Zone	Description
EB I	0	T	Zone de transition
EB II	0		Zone de transition
EB III	0		Zone de transition
EB IV	0,1	A	Fin de la rivière
EB V	1,1		Camp Palestinien
EB VI	3,1		Zone urbanisée
EB VI	3,1		Zones agricoles
EB c1	Zone de décharge	C	Côte (Camp Palestinien)
EB c2			Côte (Embouchure)
EB c3			Côte (Sud)

Rivière El-Kébir

Site #	D (km) De l'embouchure	Zone	Description
EK I	0	T	Zone de transition
EK II	0		Zone de transition
EK III	0		Zone de transition
EK IV	0,2	A	Fin de la rivière
EK V	1,0		Population Bédouine
EK VI	1,5		Zone urbanisée
EK VII	3,5		Zones agricoles
EK VIII	6,5		Zones agricoles
EK c1	Zone de décharge	C	Côte (côté syrien)
EK c2			Côte (embouchure)
EK c3			Côte (côté libanais)

Côte de la ville d'El-Mina

Site #	D (km) Du port commercial	Description
Portcom	0	Port commercial
Portpe	1,8	Port de pêche
M III	3,6	Émissaires des égouts
M IV	5,4	
M V	8,5	
M VI	10,5	



Légende

- Villes principales
- Rivières principales
- Bassins versants
- - - Frontières

Rivière Abou Ali

Site #	D (km) De l'embouchure	Zone	Description
AA I	0	T	Zone de transition (STEP)
AA II	0		Zone de transition (Embouchure)
AA III	0		Zone de transition (décharge)
AA IV	0,3	A	Fin de la rivière
AA V	1,4		Déversements du Lixiviât-décharge
AA VI	1,8		Entrée de Tripoli
AA VII	4,9		Zone urbaines et agricoles
AA VIII	9,5		
AA c1	Zone de décharge	C	Côte (STEP)
AA c2			Côte (Embouchure)
AA c3			Côte (décharge)

Figure 16. Conditions générales rencontrées à chaque site de prélèvement pour les trois rivières et la côte de la ville d'El-Mina.

2. 2. Les eaux

Pour chacun des 37 sites d'échantillonnage, plusieurs prélèvements d'eau de surface (0-50 cm) ont été recueillis dans des bouteilles en verre ambrée de 1 litre préalablement lavées (acétone et dichlorométhane) et calcinées à 450°C pendant 6 heures et les prélèvements ont été ensuite homogénéisés.

Des échantillons moyens sur 24 heures d'eaux usées ont été prélevés à l'entrée et à la sortie du clarificateur d'une STEP du Sud de la France en 2010 ont servi pour la validation des méthodes d'extraction et de quantification des FUV.

2. 2.1. Les différentes techniques de prélèvement

Les prélèvements des échantillons environnementaux dépendaient de la profondeur et de la situation géographique des sites. Pour les échantillons des eaux douces en amont des 3 rivières, sur les deux rives, les prélèvements ont été effectués à pieds, alors qu'une barque a servi pour les prélèvements en zones de transition aux embouchures des rivières et le long de leurs environnements côtiers ainsi que pour les échantillons d'eau de mer prélevés le long de la côte de la ville d'El-Mina.



Photographie 2. Prélèvements manuels d'eaux en subsurface en position « contre-courant » (a) et filtration des échantillons (b).

Pour chaque point d'échantillonnage, plusieurs prélèvements ponctuels des eaux de surface effectués à un instant t et potentiellement répétés à une fréquence choisie, à des profondeurs de 10 à 50 cm sous la surface de l'eau ou, lorsque la profondeur du bassin est inférieure à 50 cm (zones de transition pendant la saison sèche), à mi-chemin entre la surface de l'eau et le fond du bassin, ont été réalisés. Ainsi, pour chaque point d'échantillonnage trois

bouteilles de 1 litre ont été immergées (10-50 cm) sur une largeur couvrant de 1 à 2 m et les prélèvements ont été homogénéisés afin d'obtenir un échantillon composé (de 3 litres) par point.

Les échantillons des eaux usées ont été prélevés dans des bidons en plastique de 5 litres.

2. 2. 2. Traitement après prélèvement

Les échantillons prélevés des 3 rivières et le long de la côte d'El-Mina sont mis sur de la glace immédiatement après l'échantillonnage et transportés au laboratoire des sciences de l'eau et de l'environnement (LSEE-Tripoli) où ils sont filtrés sur des unités de filtration en verre (préalablement lavées et calcinées à 450°C) munies des filtres GF/F (Whatmann®) (Photographie 2) et conservés à 5°C jusqu'à l'extraction. Les échantillons filtrés ont été extraits en SPE. Les cartouches ont été ensuite conservées à -20°C jusqu'à l'élution qui a eu lieu à Hydrosiences, Montpellier.

Les échantillons des eaux usées qui ont servi pour la validation des méthodes d'extraction et de quantification sont immédiatement transportés à Hydrosiences où ils sont filtrés sur des filtres GF/F (Whatmann®) et conservés à 5°C jusqu'à l'extraction.

2. 3. Les sédiments

Pour chacun des 37 sites d'échantillonnage, 500 g - 1 000 g de sédiments (0-20 cm de profondeur) ont été recueillis, en conformité avec les méthodes de l'EPA (2001).

Les échantillons de sédiments qui ont servi pour la validation des méthodes d'extraction et de quantification des FUV, AP et AP_nEO ont été prélevés en 2004 au bassin du Midi (David, 2009). Du matériel standard de référence pour les sédiments a servi pour la validation des méthodes d'extraction et de quantification des HAP (Freshwater harbour sediment, BCR 535 - BCR®) et des PCB (Freshwater harbour sediment, BCR 536 - BCR®).

2. 3.1. Les techniques de prélèvement

Selon la profondeur et la texture des sédiments, plusieurs techniques ont été adoptées. Pour chaque échantillon, plusieurs prélèvements de surface (0-20 cm) ont été réalisés, puis ces prélèvements ont été homogénéisés.

Une spatule en métal a été utilisée pour les sites avec peu de sédiment. Plusieurs prélèvements ont été réalisés pour chaque site où quelques centimètres ont été échantillonnés.

Une benne en acier inoxydable a été employée sur les sites le long des deux rives (zone A) de chacune des trois rivières, ainsi que le long de la côte de la ville d'El-Mina qui étaient accessibles à pieds. Cette méthode présente l'inconvénient de remettre en suspension les particules les plus fines.

Une benne Van Veen a été utilisée pour les sédiments vaseux ou sableux lorsque la profondeur était suffisante pour pouvoir la refermer. Ce type de benne a permis le prélèvement des sédiments en zones de transition (zone T) et des sédiments de l'environnement côtier (zone C) des 3 rivières, ainsi que les prélèvements des sédiments du port commercial et du port de pêche (Photographie 3).



Photographie 3. Illustration de la benne Van Veen utilisée pour les faibles profondeurs.

2. 3.2. Traitement après prélèvement

Les échantillons de sédiments disposés dans des barquettes en aluminium ont été homogénéisés, séchés à l'air à l'abri de la lumière solaire, tamisés et la fraction inférieure à 2 mm a été recueillie dans des boîtes en aluminium, congelée - 20°C puis lyophilisée et stockée jusqu'à l'analyse.

Une fraction de l'échantillon de sédiments de chaque site d'échantillonnage est également prélevée dans une barquette en aluminium, séchée et conservée à l'abri de l'humidité, pour l'analyse granulométrique.

3. Réactifs et matériels

3. 1. Réactifs

3. 1.1. Substances sélectionnées

Les structures et les principales caractéristiques physicochimiques des 3 filtres UV (OD-PABA, EHMC et OC); des 3 alkylphénols (NPm, 4n-NP et 4-t-OP) et des 4 alkylphénols polyéthoxylés (OP₁EO, OP₂EO, NP₁EO et NP₂EO) sont présentés dans le Tableau 26.

Les filtres UV EHMC (Eusolex 2 292, pureté 99,5%) et OD-PABA (pureté 98,5%) ont été fournis par Merck (Darmstadt-Germany). L'OC (pureté 97%) a été fourni par Sigma-Aldrich (Steinheim, Allemagne).

Le NPm (densité = 0,937 g mL⁻¹ à 25°C) et le 4n-NP (pureté 99,9%) ont été fournis par Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Le 4-t-OP (pureté 98,5%) a été acheté chez Cluzeau (Courbevoie, France).

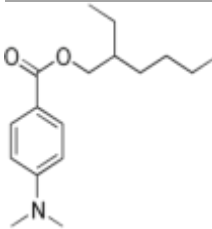
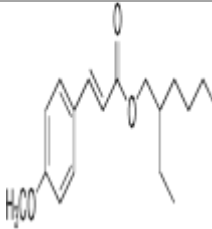
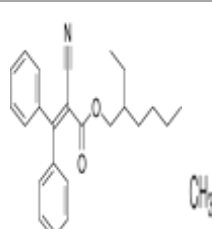
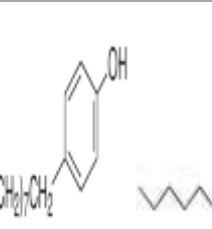
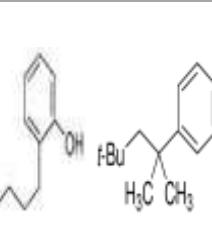
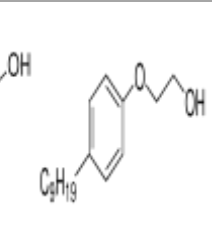
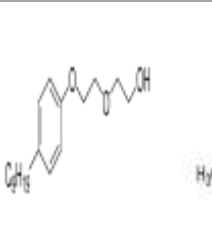
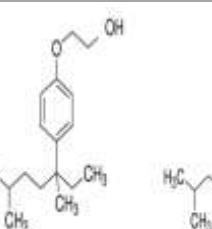
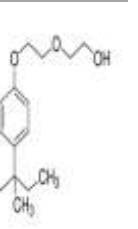
Le NP₁EO et le NP₂EO concentrés à 50 µg mL⁻¹ chacun dans de l'acétone (OEKANAL®-Fluka®) ont été fournis par Sigma-Aldrich. L'OP₁EO et l'OP₂EO en mélange (IGEPAL® CA-210, densité = 1,009 g mL⁻¹ à 25°C) ont été également fournis par Sigma-Aldrich.

Le N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA, pureté > 99%) utilisé pour la dérivation (silylation) des AP et des AP_nEO a été fourni par Sigma-Aldrich.

Les 16 HAP (PAH-Mix) concentrés à 100 ng µL⁻¹ dans le cyclohexane ont été achetés chez Dr. Ehrenstorfer, GmbH.

Le set de 6 PCB (PCB 28; 52; 101; 138; 153; 180) concentrés à 10 ng µL⁻¹ dans l'iso-Octane a été fourni par Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France).

Tableau 26. Caractéristiques physicochimiques des filtres UV, des alkylphénols et des alkylphénols polyéthoxylés sélectionnés.

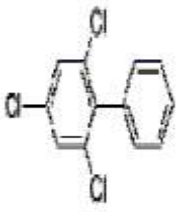
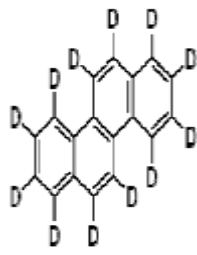
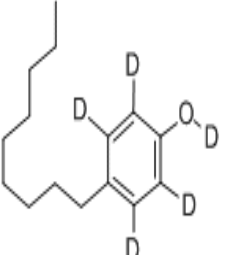
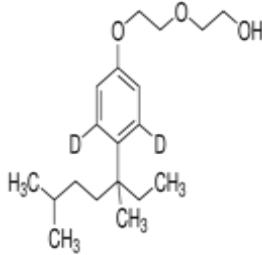
	OD-PABA	EHMC ^a	OC	NPm	4n-NP	4-t-OP	NP ₁ EO	NP ₂ EO	OP ₁ EO	OP ₂ EO
Nom INCI^b Nom IUPAC^c	Ethylhexyldiméthyl p-aminobenzoate ^b Octyldiméthyl acide Aminobenzoïque ^c	Ethylhexyl méthoxycinnamate (5-methylheptyl) 3- (4-methoxyphenyl)- 2-propenoate ^b	Octocrylène ^b 2-éthylhexyl 2- cyano-3,3 diphenyl-prop- 2-enoate ^c	-	4-Nonylphénol	4-(2,4,4- triméthylpent- an-2-yl) phénol	2-(2- nonylphénoxy) éthanol	2-[2-(4- nonylphénoxy) éthoxy]éthanol	2-[4-(2,4,4- triméthylpentan- 2-yl) phénoxy]éthanol	5-[4-(tert- octyl)phénoxy]-3- oxapentane-1-ol
Formule brute CAS N° EC N°	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂ 21245-02-3	C ₁₈ H ₂₆ O ₃ 5466-77-3	C ₂₄ H ₂₇ NO ₂ 6197-30-4	Mélange d'isomères de nonylphénol C ₁₅ H ₂₄ O 84852-15-3	4 n- Nonylphénol C ₁₅ H ₂₄ O 104-40-5	4 tert- Octylphénol C ₁₄ H ₂₂ O 140-66-9	Nonylphénol monoéthoxylé C ₁₇ H ₂₈ O ₂ 9016-45-9	Nonylphénol diéthoxylé C ₁₉ H ₃₂ O ₃ 200-662-2*	Octylphénol monoéthoxylé C ₁₆ H ₂₆ O ₂ 2315-67-5	Octylphénol diéthoxylé C ₁₈ H ₃₀ O ₃ 2315-61-9
Formule développée										
Masse molaire en g	277,41 ^d	290,41 ^e	361,49 ^e	220,35	220,35	206,32	264,41	308,46	250,38	294,43
log K_{ow}	5,76	5,80 ^e	6,88 ^e	-	4,48 ^f	4,12 ^f	4,20 ^f	4,20 ^f	4,10 ^g	4,00 ^g
log K_{oc}	-	-	-	5,39	5,18	5,39	5,5 ^h	5,2 ^h	3,1 ⁱ	2,7 ⁱ
Solubilité dans l'eau en mg L⁻¹	0,0053°C ^d	0,155 ^e	0,00381 ^e	5,43	12,6 ^j	5,43 ^j	3,02-9,48 ^j		8,0-24,5 ^j	

^a OctylMethoxyCinnamate (OMC) ; ^b INCI (International Nomenclature for Cosmetic Ingredient) elaborated by COLIPA; ^c IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry); ^d Merck, informations sur les produits; ^e Valeurs expérimentales provenant de la base de données de propriétés physicochimiques. Syracuse Research Corporation: <http://www.syrres.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=386>; ^f Ahel and Giger, 1993 b; ^g Ying et al. 2002; ^h Ferguson et al. 2001; ⁱ EPA Office of Pollution Prevention Toxics and Syracuse Research Company. 2001. EPI Suite™ [computer program]. Version 3.10. U.S. EPA ; ^j Ahel and Giger, 1993 a.

3. 1.2. Etalons internes

Les étalons internes sont utilisés pour calculer les rendements d'extraction et contrôler l'ensemble des manipulations, depuis l'extraction en passant par la silylation (AP et AP_nEO) jusqu'à la quantification en GC-MS. Des rendements supérieurs à 70% sont considérés satisfaisants.

Tableau 27. Caractéristiques physicochimiques du PCB 30, du chrysène-D12, du 4-n-Nonylphénol-2,3,5,6-D4, OD et du 4-(3,6- Diméthyle-3-héptyle)-phénol-3,5-D2 diéthoxylé.

	PCB 30	Chrysène-D12	4-n-NP-2,3,5,6-D4-OD	4-(3,6- Diméthyl-3-heptyl)-phenol-3,5-D2 diéthoxylé
Formule brute	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	C ₈ D ₁₂	C ₁₅ H ₁₉ D ₅ O	C ₁₅ D ₂ H ₂₂ O
N° CAS	35693-92-6	1719-03-5	358730-95-7	1173021-42-5
Formule développée				
Masse molaire en g	257,55 ^a	240,36 ^b	225,38 ^b	310,47 ^b
log Kow	5,47 ^a			
Solubilité dans l'eau en mg/l à 25°C	0,252 ^a			

^a Valeurs expérimentales provenant de la base de données de propriétés physicochimiques. Syracuse Research Corporation: <http://www.syrres.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=386>.

^b Sigma-Aldrich, informations sur les produits.

Pour les filtres UV, seule la benzophénone-D10 est disponible auprès des fournisseurs, or ces caractéristiques physicochimiques sont différentes de celles des filtres UV que nous avons étudiés (log Kow de 3,18). Par conséquent, une molécule de log Kow de l'ordre de 6, voisin des molécules étudiées, a été sélectionnée : le chrysène-D12 (Tableau 27). Nous nous sommes assurés que cette molécule avait un comportement similaire aux différents filtres UV lors des

étapes d'extraction et de purification. Pour les AP et les AP_nEO, le 4-n-NP penta deutéré (4n-NP-2,3,5,6-D4-OD), ayant un comportement similaire aux différents AP et AP_nEO lors des étapes d'extraction, de purification et de silylation, a été sélectionné (Tableau 27).

Un étalon interne supplémentaire est ajouté avant l'injection en GC-MS pour contrôler le volume injecté : Le PCB 30.

Le chrysène-D12 (pureté 99,9%) a été fourni par Sigma-Aldrich (Steinheim, Allemagne). Le 4-n-Nonylphénol penta deutéré (CDN Isotopes, pureté 99,3%) a été acheté chez Cluzeau (Courbevoie, France). Le 4-(3,6- Dimethyl-3-heptyl)-phenol-3,5-D2 diéthoxylé (4n-NP₂EO-D2) concentré à 10 µg mL⁻¹ dans de l'acétone a été fournis par Sigma-Aldrich (OEKANAL-Fluka®). Le PCB 30 (CDN Isotopes, pureté 96,5%) a été fourni par Dr Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Allemagne). Le PCB 30 en poudre a été acheté chez Cluzeau (Courbevoie, France).

Les solutions mères à 1 000 mg L⁻¹ ont été préparées dans des flacons en verre ambré dans de l'heptane pour les injections directes en GC et dans de l'éthanol pour les solutions dopantes. Elles ont été conservées au congélateur pendant au maximum 1 an après fabrication, la hauteur et/ou l'aire du signal de la solution étant vérifiée tous les mois après dilution.

3. 1.3. Solvants

Tous les solvants utilisés pour l'analyse et l'extraction ont été de qualité pesticide, ceux utilisés pour la chromatographie en phase gazeuse de qualité ultrapure (99,9%). Ces solvants ont été obtenus chez Carlo Erba (Val de Reuil, France).

Toute la verrerie a été soigneusement nettoyée par de l'acétone et du dichlorométhane et séchée. Les ballons de récupération et le matériel de filtration des extraits ont été rincés 3 fois avec chacun des 2 solvants et laissés dans un four à 500°C pendant 1 h.

La verrerie, les solvants et les échantillons ont été manipulés avec soin pour éviter la contamination. Des Blancs de réactifs ont été analysés régulièrement et toutes les données présentées dans cette étude ont été corrigées avec les valeurs des blancs.

4. Méthodes d'extraction

4. 1. Extraction en phase solide (Solid Phase Extraction : SPE)

L'extraction des eaux se fait après filtration sur filtres GF/F (Whatmann®) de 150 mm de diamètre par SPE. Des cartouches SPE de type LC-18 de 1 g (Supelclean™ LC-18, 6 ml, 1 g, Supelco, Bellefonte, USA) sont utilisées. La méthode d'extraction en phase solide a été adaptée des méthodes validées de Li et al. (2007) pour le dosage des filtres UV et d'Amiridou et Voutsas (2011) pour le dosage des AP et des AP_nEO dans les eaux de surface. Après le conditionnement de la cartouche avec 2 ml de méthanol, suivi de 2 ml d'eau distillée, les eaux, auxquels a été ajouté 0,5 µg de Chrysène-D12 (EI), sont déposés sur la cartouche à un débit d'environ 2 ml min⁻¹. Le lavage de la cartouche se fait par 2 ml d'eau distillée. Les cartouches sont séchées pendant 2 h sous vide. L'élution des substances d'intérêt est faite par 3 fractions de 2 ml d'un mélange d'acétate d'éthyle : heptane (1:1). Après élution, les extraits sont filtrés sur sulfate de sodium anhydre et de la laine de verre contenus dans des seringues de types Omnifix® 5 ml fournie par B/Braun, puis évaporés à sec sous flux d'azote (< 2 Psi) et repris, à raison de 3 fraction (200+150+150 µl ou 400+400+200 µl), dans 500 µl ou 1 000 µl d'heptane contenant du PCB 30 à 0,1 mg L⁻¹ comme étalon interne d'injection. L'ensemble des étapes se fait sur un visiprep™ DL (Supelco) équipé de 12 liners pour l'extraction des échantillons aqueux.

Le volume des échantillons filtrés varie de 500 à 1 000 ml en fonction du type de l'échantillon (500 ml d'eau de rivières, 1 000 ml d'eau de mer, 250 ml d'eaux usées d'entrée et 500 ml d'eaux usées de sortie).

Les solutions mères à 1 000 mg L⁻¹ ont été préparées dans l'heptane et conservées dans des flacons en verre ambré pour les FUV, les AP et les AP_nEO, les HAP et les PCB. La gamme d'étalonnage est réalisée entre 1 et 200 µg L⁻¹ par des dilutions successives en cascade, en utilisant de l'heptane. Un contrôle du volume de solvant a été fait par pesée pour chaque dilution. Les échantillons ont été injectés après leur préparation ou bien congelés à - 20°C avant injection. Les gammes et les échantillons n'ont pas été conservés plus de 6 mois au congélateur, la hauteur et/ou l'aire du signal de la solution étant vérifiée tous les mois après dilution. Pour le calcul des limites de quantification dans les différentes matrices, il a été considéré que le volume de reprise moyen pour chaque extrait était de 500 et de 1 000 µl.

Les facteurs concentration correspondants sont de : 500 pour l'eau de rivière et les eaux usées d'entrée, 1000 pour l'eau de mer et les eaux usées de sortie, et de 100 pour l'eau distillée.

4. 2. Extraction assistée par micro-ondes (Microwave Asisted Extraction : MAE)

La méthode d'extraction assistée par micro-onde utilisée pour l'extraction des sédiments a été adaptée des méthodes validées décrites par Kinani et al. (2010) pour l'extraction des filtres UV dans des sédiments de rivière, par Parera et al. (2004) pour l'extraction de PCB dans des sédiments de rivière et par David et al. (2009) pour l'extraction des AP dans des sédiments marins. Cette technique consiste à extraire des contaminants organiques d'une matrice solide par un ou des solvants organiques portés à haute température et haute pression.

Pour les procédés d'extraction des échantillons solides, un four micro-onde Multiwave 3 000 (Anton Paar) équipé de 8 liners est utilisé. Il est muni d'un capteur de pression / température breveté M50 (U.S. brevet No. 5, 601, 745). La sonde de température, protégée par un tube de saphir stable et résistant, effectue des mesures précises à l'intérieur de la solution, tandis que le capteur de pression n'est pas en contact avec l'échantillon. Les données de pression et de température sont transférées vers le four *via* un signal infrarouge. Le programme de nettoyage est présenté dans le Tableau 28.

Tableau 28. Programme MAE pour le nettoyage des liners.

Solvants	Acétone / heptane (1:1 v/v)
Temps de chauffage	15 minutes + palier de 5 minutes (à 115°C)
Temps de nettoyage	20 minutes
Temps de refroidissement	10 minutes
Température de nettoyage	115°C
Pression	3-5 bars
Temps du programme	30 minutes

$5 \pm 0,5$ g de sédiments lyophilisés, broyés et homogénéisés sont dopés avec 1 ml d'étalon interne d'extraction : le chrysène-D12 à $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ pour les filtres UV, le 4-n-NP penta deutéré à $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ pour les AP et les AP_nEO, en plus de 1 ml des solutions standards dopantes à différentes concentrations ($1\text{-}50 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s}$) en fonction du niveau de la validation. Un échantillon de sédiments non dopé mais contenant les EI est ajouté systématiquement pour chaque série de 7 échantillons comme blanc d'extraction. Les échantillons ainsi préparés sont extraits avec 30 ml d'un mélange acétone : heptane (1:1) dans un four à micro-ondes Multiwave 3000 suivant le programme montré en Tableau 29. La température d'extraction a été de 115°C (avec une rampe de 10 min), maintenue constante durant 15 min.

Les extraits sont refroidis jusqu'à température ambiante. Les liners ayant servi à l'extraction sont rincés 3 fois avec 5 ml de mélange acétone: heptane (1:1), le mélange de rinçage est récupéré.

Afin de ne pas détériorer la colonne analytique lors de l'analyse chimique par GC-MS, une procédure a été appliquée pour enlever les sulfures présents dans les extraits de sédiment destinés à l'analyse chromatographique. Dans chaque extrait correspondant à 5 g de sédiment (environ 30 ml du mélange heptane/acétone), 1 à 2 g de granules de cuivre (diamètre des granules entre 0,2 et 0,6 mm) fournis par Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France) sont activés puis ajoutés. L'activation des granules de cuivre s'est faite selon la Standard Operating Procedure 5-192-05 et la méthode 3660B de l'EPA (EPA-3660B for sulfur cleanup). Pour cela, 20 à 25 g de cuivre sont placés dans un béccher (pas plus de 2,5 cm d'épaisseur), auquel de l'eau Milli-Q est ajoutée. Un volume égal d'acide chlorhydrique 12 N est ensuite ajouté (environ 10 ml). La solution est mélangée durant 2-3 min (jusqu'à obtenir des cuivres d'une couleur brillante uniforme). Les granules de cuivre activé ont été rincées au moins 8 à 10 fois avec de l'eau Milli-Q jusqu'à revenir à pH neutre. Puis le rinçage est fait avec de l'acétone jusqu'à qu'il n'y ait plus trace d'eau (généralement 3 à 5 fois). La dernière étape est le rinçage avec le dichlorométhane jusqu'à qu'il n'y ait plus de trace d'acétone (généralement au moins 3 à 5 fois). Si le dichlorométhane apparaît trouble après la première addition, c'est qu'il y a encore de l'eau dans les cuivres, il faut répéter la procédure avec l'acétone. Les granules de cuivre n'ont pas été activées plus d'une heure avant l'utilisation. Les granules non utilisées sont écartées. Les granules de cuivre sont mises au contact de l'extrait entre 1 et 2 heures et la couleur de ces

granules est contrôlée; si le cuivre de l'extrait virait au noir (cette couleur est causée par les sulfures) des granules sont ajoutées jusqu'à ce que ces dernières ne changent plus de couleur.

Tableau 29. Programme MAE pour l'extraction des contaminants organiques à partir des sédiments.

Solvants	Acétone / heptane (1:1 v/v)
Temps de chauffage	10 minutes + palier de 15 minutes (à 115°C)
Temps d'extraction	25 minutes
Temps de refroidissement	10 minutes
Température d'extraction	115°C
Pression	< 10 bars
Temps du programme	35 minutes

Suite à l'élimination des sulfures en s'inspirant des méthodes Standard Operating Procedure #5-192-05 et EPA-3660B (sulfur cleanup), les extraits obtenus sont filtrés sur des filtres suppor® 200 (Pall, Mexico) de 47 mm de diamètre et 0,2 µm de taille de pores garnis d'environ 10 g de sulfate de sodium anhydre puis évaporés à sec avec un évaporateur rotatif dans un bain marie à 35°C. Les extraits secs sont repris par 1 000 µl d'heptane contenant l'étalon interne d'injection pour l'analyse chimique (PCB 30) à 3 reprises : 400 µl + 400 µl + 200 µl.

Des sédiments du bassin du Midi, prélevés en 2004 et présents à Hydrosiences, ont servi pour la validation de la méthode d'extraction des filtres UV, des alkylphénols et des alkylphénols polyéthoxylés à partir des sédiments par MAE et de leur quantification par GC-MS.

Les solutions mères à 1 000 mg L⁻¹ ont été préparées dans l'heptane et conservées dans des flacons en verre ambré pour les FUV, les AP et les AP_nEO, les HAP et les PCB. La gamme d'étalonnage est réalisée entre 1 et 200 µg L⁻¹ par des dilutions successives en cascade, en utilisant de l'heptane. Un contrôle du volume de solvant a été fait par pesée pour chaque dilution. Les échantillons ont été injectés après leur préparation ou bien congelés à - 20°C avant injection. Les gammes et les échantillons n'ont pas été conservés plus de 6 mois au congélateur, la hauteur et/ou l'aire du signal de la solution étant vérifiée tous les mois après dilution. Pour le

calcul des limites de quantification dans les différentes matrices, il a été considéré que le volume de reprise moyen pour chaque extrait était de 1 000 µl pour les sédiments et que les extraits correspondaient en moyenne à 5,50 g de sédiment par millilitre.

Sédiments certifiés : extraction des HAP et des PCB

3 ± 0,5 g de sédiments certifiés (BCR® certified Reference Material), dopés avec 1 ml d'étalon interne d'extraction qui est le chrysène-D12 à 0,1 mg L⁻¹, sont extraits à cette étape. Les échantillons ainsi préparés sont extraits avec 30 ml d'un mélange acétone : heptane (1:1) comme décrit pour l'extraction des sédiments du bassin du Midi.

4. 3. Dérivatisation par silylation

Les extraits sont évaporés à sec par évaporation rotative à 38°C, repris dans de l'heptane contenant du PCB 30 à 0,1 mg L⁻¹ et portés à un volume final de 1 ml pour l'analyse en GC-MS. Les extraits repris dans du PCB 30 sont divisés en deux aliquotes (900 µl et 100 µl) pour des traitements distincts: 900 µl pour l'analyse directe des FUV, des HAP et des PCB, et les 100 µl restants sont dérivés avec 200 µl de BSTFA (silylation) pour l'analyse du 4n-NP, du 4-t-OP, des NPm, des NP₁₋₂EO et des OP₁₋₂EO.

La réaction de dérivation est réalisée à 70°C pendant 1 heure dans des flacons minivials en verre de 5 ml (Interchim), par addition de 200 µl BSTFA à 100 µl d'extrait. Les dérivés silylés sont refroidis à température ambiante, transférés dans des vials à GC et analysés. 100 µl de 4n-NP₂EO-D2, étalon de silylation, sont ajoutés au moment de la dérivation. Les solutions d'étalonnage, contenant aussi la même quantité de cet étalon, sont ajoutées dans les échantillons environnementaux pour les étapes de la validation de la méthode (taux de recouvrement, etc.).

5. Méthodes d'analyse

Dans notre étude, toutes les molécules sélectionnées étaient quantifiables en GC et les matrices sont complexes ; dans ce cas, l'utilisation de la GC-MS est appropriée. Nous avons

choisi de travailler avec un spectromètre de masse à chambre d'ionisation, permettant un travail en MS-MS abaissant fortement le bruit de fond et un contrôle de la spécificité de l'analyse.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un GC Ultra trace 3000 (Thermo) couplé à un spectromètre de masse Polaris Q (Thermo) à chambre d'ionisation par impact électronique 70 eV. La séparation chromatographique a été réalisée avec une colonne capillaire SGE-BPX5 de 30 m x 0,25 μ m (diamètre interne) (phase stationnaire : 5% phenyl polysilphenylene-siloxane). Le temps maximum de remplissage de la trappe est de 25 ms. Les injections ont été faites à l'aide d'un injecteur automatique autosampler AI/AS 3000. Des vials à GC avec et sans insert de 2,5 ml de Fisher brand ont servis pour l'injection des extraits en GC. 1 μ l de la solution à analyser est injecté dans un injecteur garni de laine de verre à 250°C en mode split/spitless, le mode splitless durant 1 min avant de repasser en split à un débit de 50 mL min⁻¹. La seringue d'injection est rincée 5 fois avec l'heptane puis 2 fois avec la solution à analyser avant de prélever pour l'injection. La seringue est rincée 7 fois après l'injection avec le solvant. L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur à un débit de 1,3 mL min⁻¹. La température d'injection a été fixée à 250°C. Les températures de la source de la trappe ionique et de la ligne de transfert ont été fixées à 220 et 300°C, respectivement. Le voltage du multiplicateur d'ion a été fixé à 1 200 V. Le temps de remplissage de la trappe est de 25 ms.

Les données ont été interprétées par l'intermédiaire du logiciel Xcalibur fourni par Thermo.

Les programmes de séparation en chromatographie gazeuse sont établis afin d'obtenir une bonne résolution des pics pour une durée totale du programme la plus courte possible. Afin de s'assurer du passage de l'ensemble des molécules présentes dans les matrices injectées, les programmes de températures ont toujours été jusqu'à 300°C, maintenu pendant 10 min.

Analyse des filtres UV

Pour les 3 filtres UV, la méthode chromatographique a été la suivante : la température initiale était de 80°C, maintenue constante durant 0,5 min. Ensuite 4 rampes successives de montée en température sont effectuées : une première jusqu'à 150°C en augmentant de 20°C min⁻¹, une deuxième jusqu'à 200°C en augmentant de 5°C min⁻¹ et maintenue constante 2 min, une

troisième jusqu'à 220°C en augmentant de 20°C min⁻¹, une quatrième jusqu'à 300°C. Cette température finale est maintenue constante 10 min. le programme dure au total 36 min. Dans ces conditions chromatographiques les 3 filtres UV sont bien séparés. Les caractéristiques du programme de détection des 3 filtres UV sont détaillées dans le Tableau 30.

Chacun des 3 FUV est identifié selon son temps de détection et ses ions fils de quantification afin d'augmenter la spécificité de la détection (Tableau 30). La quantification est basée sur la comparaison de la hauteur du pic à celle du standard relatif. Le programme de détection des FUV combine une détection en mode de sélection d'ion (SIM) pour les 2 étalons internes (EI) d'injection et d'extraction: le PCB 30 et le chrysène-D12 respectivement, et une détection en MS-MS pour les substances étudiées : l'OD-PABA, le E et le Z EHMC et l'OC.

Tableau 30. Les caractéristiques du programme de détection des 3 filtres UV en mode MS/MS et des étalons internes en modes SIM.

FUV	Temps de rétention (min)	Ion parent (m/z)	Fenêtre de masse (m/z)	Energie de collision (V)	Qz	Ions fils de quantification (m/z)	Nombre de µscan par point
OD-PABA	21,10	165	1	1,3	0,45	91+118+148	2
E-EHMC	21,16	178	1	1,3	0,3	121+132+161	2
Z-EHMC	19,99	178	1	1,3	0,3	121+132+161	2
OC	24,10	248	1	1,45	0,3	220+165	2
EI	Temps de rétention (min)	Ion de quantification	Ion de confirmation		Nombre de µscan par point		
Chrysène-D12	25,64	240	236 ; 241		1		
PCB 30	15,83	256	186 ; 258		1		

En MS-MS, les ions parents sont les 165, 178 et 248 pour l'OD-PABA, l'EHC et l'OC, respectivement, avec une fenêtre de masse de 1 et 2 µscans par point. La quantification est effectuée sur 2 ou 3 ions produits (Tableau 30). La quantification est effectuée sur la hauteur des pics des ions parents pour les FUV et les ions majoritaires pour les EI.

La Figure 17 présente le spectre de masse de l'octocrylène en MS (en haut) puis en MS-MS sur l'ion 248 avec une fenêtre de masse de 1, une énergie de collision de 1,45V et un Qz de 0,3 (en bas).

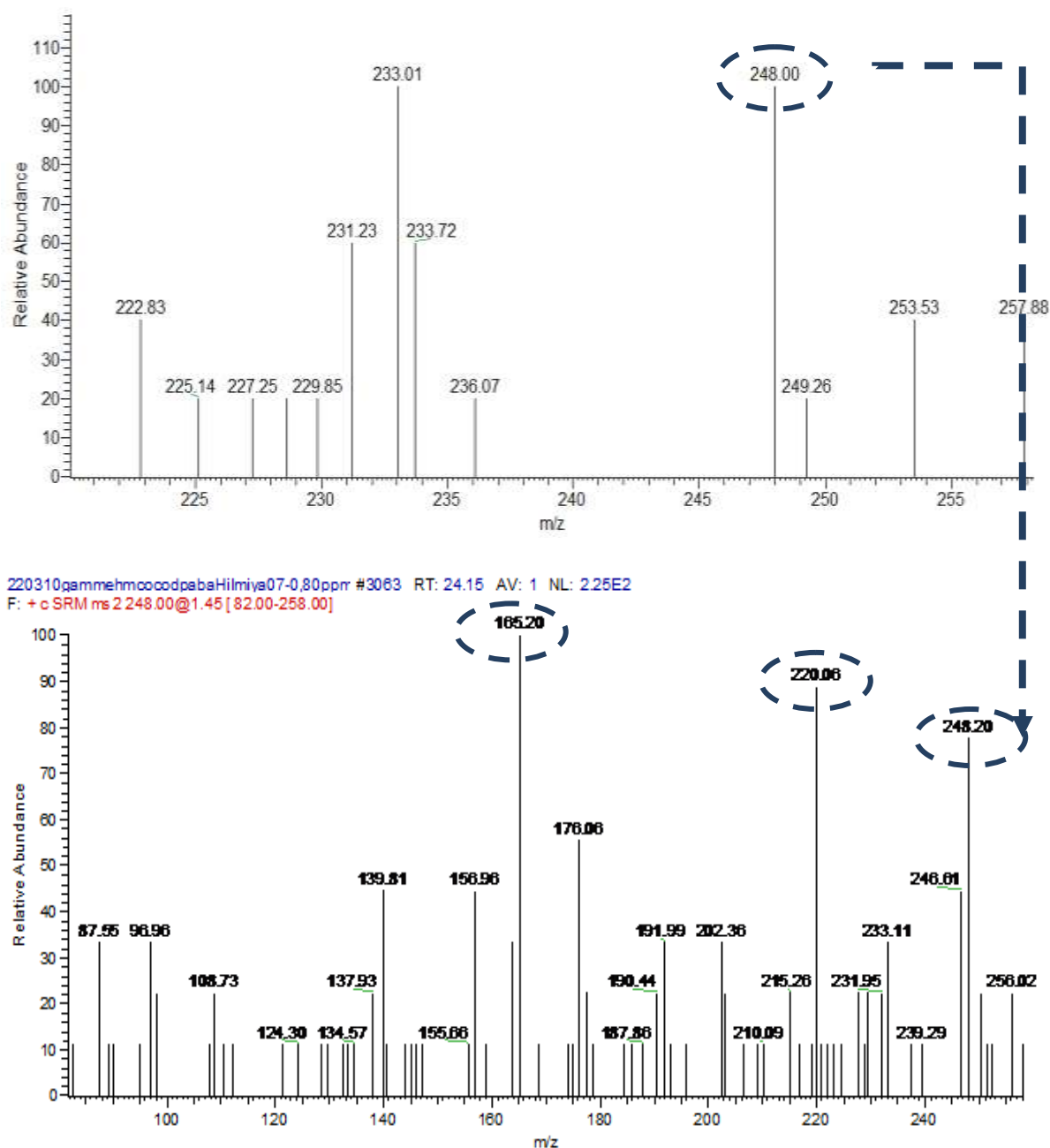


Figure 17. Spectre de masse de l'octocrylène en full-scan (en haut) et en MS-MS sur l'ion 248 avec une énergie de collision de 1,45 et un Qz de 0,3 (en bas).

Analyse des alkylphénols et des alkylphénols polyéthoxylés

Pour les AP et les AP_nEO, la méthode chromatographique a été la suivante : la température initiale était de 80°C, maintenue constante durant 0,5 min. Ensuite 3 rampes successives de montée en température ont été effectuées : une première jusqu'à 160°C en augmentant de 20°C min⁻¹; une deuxième jusqu'à 270°C en augmentant de 7°C min⁻¹; une troisième jusqu'à 300°C en augmentant de 20°C min⁻¹, maintenue constante pendant 10 minutes. Un full scan entre 50 et 650 m/z est fait suite à chaque rampe de montée en température afin de vérifier l'identification de la substance d'intérêt. Le programme dure au total 31 min.

Pour les EI, les ions sont respectivement le 240, le 179, le 295 et le 256 pour le chrysène-D12, le 4n-NP-D4-OD, le 4n-NP₂EO-D2 et le PCB 30, respectivement. La confirmation est assurée par un ou deux ions supplémentaires (Tableau 31).

Tableau 31. Les caractéristiques du programme de détection des AP et des AP_nEO en mode SIM.

AP/AP _n EO	Temps de rétention (min)	Ion de quantification (m/z)	Ions de confirmation (m/z)	Fenêtre de masse (width)	Nombre de µscan par point
NPm	7,56-11,42	179+193+207+221 (Σ8 pics)	179+193+207+221	1	1
4n-NP	11,87	179	179	1	3
4tert-OP	8,57	207	207+208	1	2
NP₁EO	13,24-14,78	251 (Σ8 pics)	251+265	1	2
NP₂EO	17,07-19,48	295 (Σ8 pics)	295+308+309	1	3
OP₁EO	12,48	251.5	251.5+252	1	3
OP₂EO	16,03	295	295+296	1	2
4n-NP-D4	7,94	179	179	1	3
NP₂EO-D2	17,14	295	295	1	3
PCB 30	15,83	256	186 ; 258	1	1
Chrysène-D12	25,64	240	236 ; 241	1	1

Pour les substances étudiées, les ions parents sont le 179 et le 207 pour le 4n-NP et le 4tert-OP respectivement, les 179, 193, 207, 221 pour les NPm, le 251, le 295, le 251,5 et le 295 pour le NP₁EO, le NP₂EO, l'OP₁EO et l'OP₂EO respectivement, avec une fenêtre de masse de 1

et de 2 à 3 μ s par point. La quantification est effectuée sur 2, 3 ou 4 ions de confirmation (Tableau 34). La quantification est effectuée sur la hauteur des pics des ions de quantification pour le 4n-NP, le 4tert-OP, les OP₁₋₂EO et les EI, et la somme des aires des ions de quantification (Σ des 8 pics) pour les NP₁₋₂EO et les NPM.

Les temps de rétention des AP et des AP_nEO analysés dans les conditions chromatographiques données et les ions SIM de détection et de quantification sont donnés dans le Tableau 31.

Analyse des HAP

Pour les 16 HAP, la méthode chromatographique a été la suivante : la température initiale était de 60°C, maintenue constante durant 1 min. Ensuite 4 rampes successives de montée en température sont effectuées : une première jusqu'à 140°C en augmentant de 13°C min⁻¹, une deuxième jusqu'à 180 en augmentant de 8°C min⁻¹, une troisième jusqu'à 220°C en augmentant de 5°C min⁻¹, une quatrième jusqu'à 300°C en augmentant de 3°C min⁻¹. Cette température finale est maintenue constante 10 min. Le programme dure au total environ 50 min. Dans ces conditions chromatographiques les **16 HAP** sont bien séparés (Figure 18).

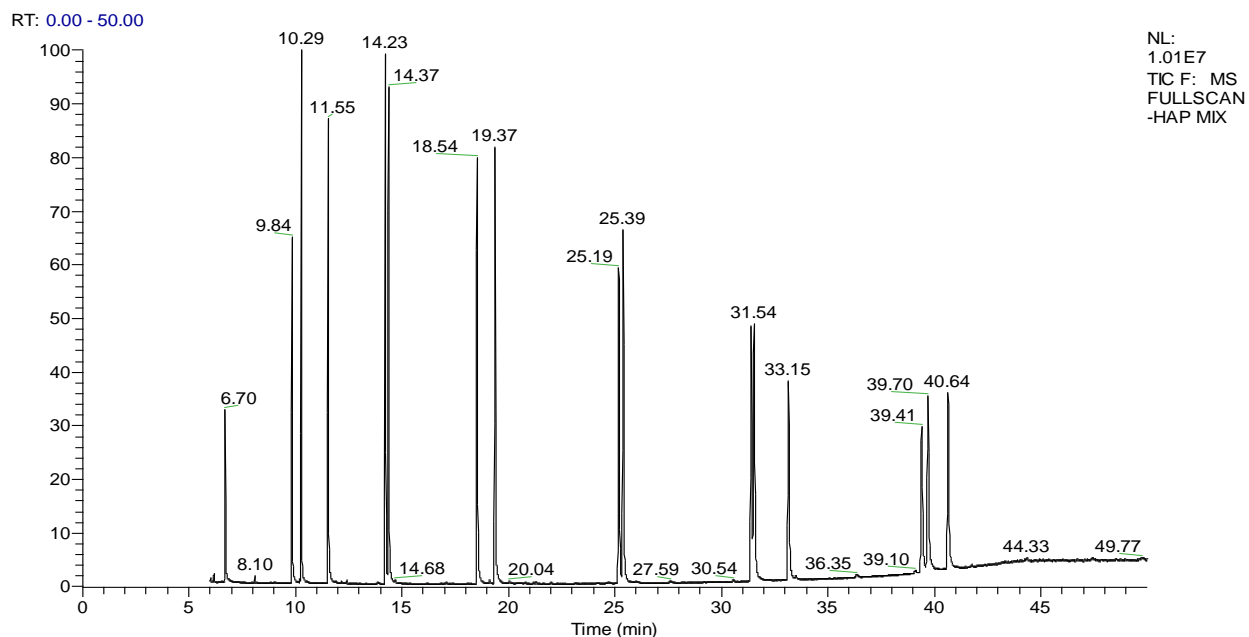


Figure 18. Chromatogramme en full scan des 16 HAP prioritaires concentrés à 1 mg L⁻¹.

Les temps de rétention des 16 HAP pour les conditions chromatographiques données et les ions SIM de détection et de quantification sont donnés dans le Tableau 32.

Tableau 32. Les caractéristiques du programme de détection des 16 HAP en mode SIM.

HAP	Abréviations	Temps de rétention (min)	Ions majoritaires <i>Ions de confirmation</i>	Fenêtre de masse (m/z)	Nombre de µscan par point
Naphtalène	Nap	6,70	128, 127, 129	1	2
Acénaphthalène	Acpy	9,84	152, 151, 153	1	1
Acénaphthène	Acp	10,29	153, 154, 152, 151	1	1
Fluorène	Fluo	11,55	165, 166, 164	1	2
Phénanthrène	Phen	14,23	178, 176, 179	1	1
Anthracène	Ant	14,37	178, 176, 179, 152	1	1
Fluoranthène	Flt	18,54	202, 200, 203	1	3
Pyrène	Pyr	19,37	202, 200, 203	1	1
Benzo(a)Anthracène	B(a)A	25,19	228, 226, 229	1	1
Chrysène	Chr	25,39	228, 226, 229	1	1
Benzo(b)Fluoranthène	B(b)F	31,54	252, 250, 253	1	3
Benzo(k)Fluoranthène	B(k)F	31,58	252, 250, 253	1	2
Benzo(a)Pyrène	B(a)P	33,15	252, 250, 253	1	2
Indeno[1,2,3-cd]Pyrène	Ind	39,41	276, 274, 277	1	2
Dibenzo[a,b]Anthracène	DBA	39,70	278, 276, 279	1	2
Benzo[ghi]Pérylène	B(ghi)P	40,64	276, 274, 277	1	2

Chacun des 16 HAP est identifié selon son temps de rétention en plus d'un ion ou deux ions de quantification. Un 3^{ème} ion de quantification est repéré afin d'augmenter la spécificité de la détection (Tableau 32). La quantification est basée sur la comparaison de la hauteur du pic à celle du standard relatif.

Analyse des PCB

Pour les PCB, la méthode chromatographique a été la suivante : la température initiale était de 100°C, maintenue constante durant 1 min. Ensuite 3 rampes successives de montée en température sont effectuées : une première jusqu'à 200°C en augmentant de 10°C min⁻¹ et maintenue constante 5 min : une deuxième jusqu'à 260°C en augmentant de 15°C min⁻¹ et maintenue constante 1 min : une troisième jusqu'à 300°C en augmentant de 3°C min⁻¹. Cette température finale a été maintenue 10 min. Le programme dure au total

environ 37 min. Dans ces conditions chromatographiques les 6 PCB sont bien séparés (Figure 19).

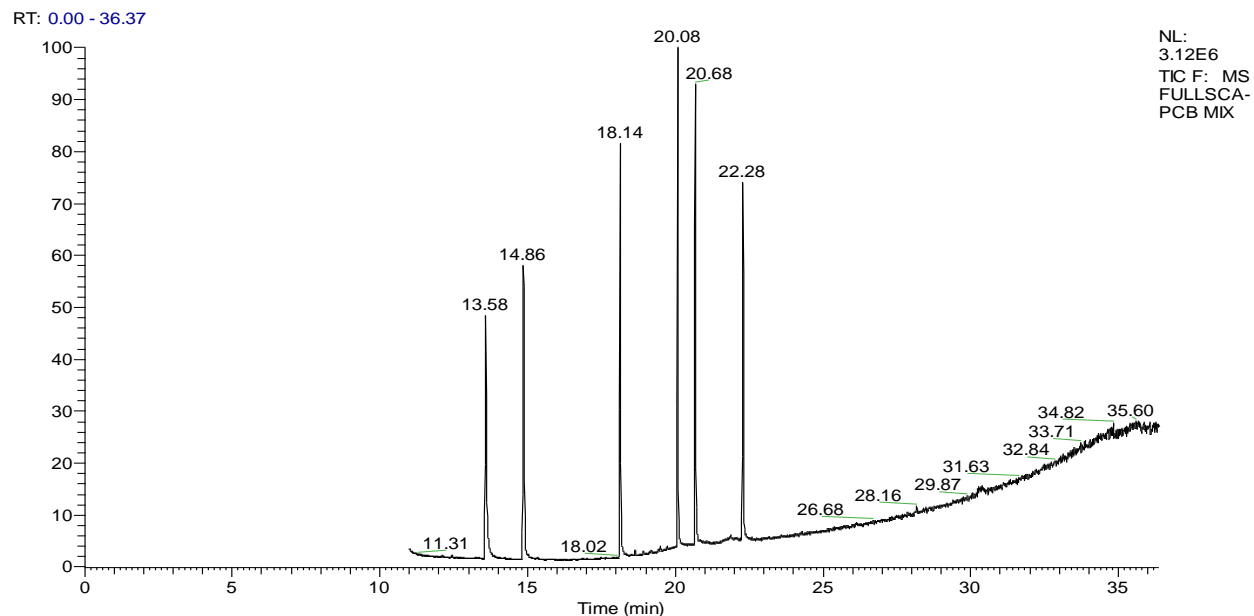


Figure 19. Chromatogramme en full scan des 6 PCB concentrés à 1 mg L⁻¹.

Les temps de rétention des 6 PCB dans les conditions chromatographiques données, les ions SIM de détection et de quantification sont donnés dans le Tableau 33.

Tableau 33. Les caractéristiques du programme de détection des 6 PCB en mode SIM.

Noms	PCB	Temps de rétention (min)	Ions majoritaires <i>Ions de confirmation</i>	Fenêtre de masse	Nombre de µscan par point
2,4,4'-Trichloro-1,10-biphenyl	PCB 28	13,58	256, 186	1	1
2,2',5,5'-Tetrachloro-1,1'-biphenyl	PCB 52	14,86	220, 291, 94	1	1
2,2',4,5,5'-Pentachloro-1-1'-biphenyl	PCB 101	18,14	326, 254	1	1
2,2',4,4',5,5'-Hexachloro-1,1'-biphenyl	PCB 153	20,08	360, 290	1	3
2,2',3,4,4',5'Hexachloro-1,1'-biphenyl	PCB 138	20,68	360, 290	1	3
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro-1,1'-biphenyl	PCB 180	22,28	394, 324	1	3

6. Validation des méthodes

6. 1. Validation des méthodes d'extraction et d'analyse des FUV, des AP, des AP_nEO, des HAP et des PCB pour les matrices « Eaux »

La validation des méthodes d'extraction a été effectuée sur des eaux usées (pour les filtres UV) préalablement filtrées sur filtres GF/F et sur de l'eau distillée (pour les AP et les AP_nEO, les HAP et les PCB). Ces eaux dopées ont été préparées en ajoutant 1 ml de solutions de dopage dans 100 ml d'eau distillée, 250 ml des eaux usées d'entrée et 500 ml des eaux usées de sortie. Elles ont été extraites dans les mêmes conditions que les échantillons. Les calculs ont été faits sur les rapports des hauteurs (pour les FUV, le 4n-NP, le 4-t-OP, l'OP₁EO et l'OP₂EO, les HAP, les PCB) ou des aires (pour le NPm, le NP₁EO et le NP₂EO) des pics des substances d'intérêt sur la hauteur (ou l'aire) du pic de l'étalon d'extraction (chrysène-D12), de silylation (4n-NP-D4-OD, 4n-NP₂EO-D2) et/ou d'injection (PCB 30).

Les échantillons d'eaux dopées ont été extraits tout de suite, ils n'ont jamais été conservés. Les cartouches de SPE ont été conservées après le chargement de l'échantillon jusqu'à trois mois au congélateur avant l'élution. **La conservation des cartouches** a été testée en comparant les rapports des hauteur (ou des aires) des pics des substances d'intérêt sur la hauteur (ou l'aire) du pic de l'étalon d'extraction pour des cartouches éluées directement après extraction (n = 6) et pour des cartouches conservées plus de un mois au congélateur avant d'être éluées (n = 6) pour un même échantillon d'eau dopée à 100 µg L⁻¹ pour les 3 FUV, les 3 AP, les 4 AP_nEO, les 16 HAP et les 6 PCB.

La stabilité des substances d'intérêt dans des extraits conservés à - 24°C, a été testée en comparant le rapport des hauteurs (ou des aires) des pics de substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction après un mois de conservation à -24°C, au rapport des hauteurs (ou des aires) des pics de substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction des mêmes extraits (n = 6) juste après extraction.

La spécificité de la méthode a été contrôlée en comparant les chromatogrammes d'extraits de blancs d'eau distillée préparés suivant les mêmes procédures d'extraction (n = 6) aux chromatogrammes d'extraits dopés contenant : de l'OD-PABA (10 µg L⁻¹), de l'EPMC

(10 $\mu\text{g L}^{-1}$) et de l'OC (10 $\mu\text{g L}^{-1}$), pour les 3 FUV, des 16 HAP et 6 PCB (10 $\mu\text{g L}^{-1}$), du NPm, 4n-NP, 4 tert-OP, NP₁₋₂EO et OP₁₋₂EO (50 $\mu\text{g L}^{-1}$) pour les alkylphénols et leurs éthoxylates.

La linéarité des méthodes a été étudiée en réalisant 3 gammes dans de l'eau distillée, extraites suivant la même procédure d'extraction. Les gammes comprenaient 7 niveaux de concentration compris entre 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ et 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour les filtres UV, les alkylphénols et leurs éthoxylates, les HAP et les PCB. La gamme a été établie en traçant le rapport des hauteurs (ou des aires) de pic de la substance sur l'étalon interne d'extraction (Chrysène-D12 pour les FUV, les HAP et les PCB; 4n-NP-D4-OD et 4n-NP₂EO-D2 pour les alkylphénols et leurs éthoxylates) en fonction du rapport des concentrations de la substance sur l'étalon interne d'extraction.

Ayant déterminé que la réponse était linéaire et durant la quantification, des points de contrôle ont été analysés avec chaque série d'injection de 8 échantillons. Des blancs ont été testés dans chaque série d'analyse.

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) ont été établies expérimentalement tel que le signal sur bruit en hauteur (ou en aire) de pic corresponde à 3 pour la LD et à 10 pour la LQ.

Les rendements d'extraction ont été calculés en divisant les concentrations mesurées par les concentrations théoriques, exprimés en pourcentage. Les rendements d'extraction sont exprimés par la moyenne des répétitions ($n = 6$) à une concentration plus ou moins son écart-type. **La précision** des méthodes a été vérifiée en calculant les biais ; ils ont été calculés pour chaque concentration et correspondent à la différence entre valeur calculée et valeur théorique divisée par la valeur théorique. Ils sont exprimés en pourcentage.

Enfin, **la répétabilité** de la procédure a été calculée avec le coefficient de variation (CV) des concentrations obtenues. Il a été calculé en divisant l'écart-type d'une série de répétitions ($n = 6$) par la moyenne des concentrations calculées de la série ; il est exprimé en pourcentage. Les rendements d'extraction, les biais et les CV ont été calculés à 3 niveaux de concentration (bas, moyen et fort) pour 1 jour (répétabilité intra-jour): 5, 10 et 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour les filtres UV ($n = 6$); 10, 50 et 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour les HAP et les PCB ($n = 6$); 50, 100 et 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ les alkylphénols et leurs éthoxylates ($n = 5$). Ces paramètres ont été calculés sur 3

jours consécutifs pour le niveau moyen de concentration (repétabilité inter-jour): 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour les filtres UV ($n = 18$), 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour les HAP et les PCB ($n = 18$), et 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour les alkylphénols et leurs éthoxylates ($n = 18$).

6. 2. Validation des méthodes d'extraction et d'analyse des FUV, des AP, des AP_nEO, des HAP et des PCB pour la matrice « Sédiment »

La méthode d'analyse des substances étudiées dans les sédiments a été validée séparément pour les filtres UV, les alkylphénols et leurs éthoxylates, les HAP et les PCB. Pour la préparation des dopages, 5 g de sédiments lyophilisés ont été dopés avec 1 ml de solutions éthanoliques dopantes. La préparation des sédiments dopés a été effectuée en dispersant la solution dopante goutte à goutte sur les sédiments contenues dans des petites barquettes emballées de papier aluminium. Ils ont été extraits de la même manière que les échantillons environnementaux. Les calculs ont été faits sur les rapports des hauteurs (pour les FUV, le 4n-NP, le 4-t-OP, l'OP₁EO et l'OP₂EO, les HAP et les PCB) ou des aires (pour le NPm, le NP₁EO et le NP₂EO) des pics des substances d'intérêt sur la hauteur (ou l'aire) du pic de l'étalon d'extraction (chrysène-D12), de silylation (4n-NP-D4-OD, 4n-NP2EO-D2) et/ou d'injection (PCB 30).

Des extraits de sédiments ont été dosés le plus rapidement possible après extraction. **La stabilité** des substances d'intérêt dans des extraits de sédiments, conservés à - 24°C, a été testée en comparant le rapport des hauteurs (ou des aires) des pics de substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction après un mois de conservation à -24°C, au rapport des hauteurs (ou des aires) des pics de substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction juste après extraction.

Des sédiments certifiés (BCR-fresh water harbour sediment) ont été extraits à cette étape pour les 16 HAP (BCR[®] CRM 535) et les 6 PCB (BCR[®] PCB 536).

La linéarité de la méthode a été étudiée en réalisant l'extraction suivant la même procédure de 3 gammes de sédiments dopées. Les gammes comprenaient 7 niveaux de concentration compris entre 1 et 50 ng g⁻¹ pour les 3 filtres UV, les alkylphénols et leurs éthoxylates, 5 et 250 ng g⁻¹ pour les HAP et les PCB. La gamme a été établie en traçant le rapport des hauteurs (ou des aires) de pic de la substance sur l'étalon interne d'extraction (Chrysène-

D12 pour les filtres UV, les HAP et les PCB ; 4n-NP-D4-OD et 4n-NP₂EO-D2 pour les alkylphénols et leurs éthoxylates) en fonction du rapport des concentrations de la substance sur l'étalon interne d'extraction.

Ayant déterminé que la réponse était linéaire et durant la quantification, des points de contrôle ont été analysés avec chaque série d'injection de 8 échantillons. Des blancs ont été testés dans chaque série d'analyse.

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) ont été établies expérimentalement afin que le signal sur bruit en hauteur de pic corresponde à 3 pour la LD et à 10 pour la LQ.

Les rendements d'extraction ont été calculés en divisant les concentrations mesurées par les concentrations théoriques, exprimés en pourcentage. Les rendements d'extraction sont exprimés par la moyenne des répétitions ($n = 6$) à une concentration plus ou moins son écart-type. **La précision** des méthodes a été vérifiée en calculant les biais ; ils ont été calculés pour chaque concentration et correspondent à la différence entre valeur calculée et valeur théorique divisée par la valeur théorique. Ils sont exprimés en pourcentage.

Enfin **la répétabilité** de la procédure a été calculée avec le coefficient de variation (CV) des concentrations obtenues. Il a été calculé en divisant l'écart-type d'une série de répétitions ($n = 6$) par la moyenne des concentrations calculées de la série ; il est exprimé en pourcentage. Les rendements d'extraction, les biais et les CV ont été calculés à 3 niveaux de concentration : 5, 25 et 50 ng g⁻¹ p.s pour les filtres UV, les alkylphénols et leurs éthoxylates ($n = 6$). Ces paramètres ont été calculés sur 3 jours consécutifs pour le niveau moyen de concentration (repétabilité inter-jour): 25 ng g⁻¹ p.s pour les filtres UV ($n = 18$), les alkylphénols et leurs éthoxylates ($n = 18$). Pour les HAP et les PCB, des sédiments certifiés BCR ont été extraits pour cette étape de la validation de la méthode : $n = 3$ pour la repétabilité intra-jour et $n = 9$ pour la repétabilité inter-jour.

6. 3. Résultats de la validation

Effets de matrice

Afin de justifier le choix des matrices en fonction des contaminants recherchés, les effets des deux types de matrices (eau distillée, eaux usées et sédiments) ont été testés.

En chimie analytique, l'effet de la matrice c'est l'effet combiné de tous les composants de l'échantillon, autres que l'analyte en question, sur la quantification. Les effets des 2 types de matrices ont été calculés d'après la formule inspirée des travaux de Wick et al. (2010):

$$ME = \frac{A/H_{\text{ech dop}} - A/H_{\text{blanc}}}{A/H_{\text{étal}}}$$

Où $A/H_{\text{ech dop}}$ est l'aire ou la hauteur du pic de l'échantillon dopé, A/H_{blanc} est l'aire ou la hauteur du pic du blanc et $A/H_{\text{étal}}$ est l'aire ou la hauteur du pic de l'étalon externe (ou point de gamme correspondant).

Si $ME < 100 \Rightarrow$ suppression du signal.

Si $ME > 100 \Rightarrow$ renforcement du signal dû à l'influence de la matrice par rapport au blanc non dopé et à l'étalon.

Pour les eaux usées et les sédiments, les effets étaient $\geq 100\%$ alors que pour l'eau distillée ces effets étaient $< 100\%$ pour les différents contaminants analysés.

Calcul des concentrations et expression des résultats

La concentration d'un contaminant donné dans un échantillon d'eau est calculée selon la relation :

$$C_X = \frac{(Q_{inj} \times V_{extr}) \times 1\,000}{V}$$

Equation 1: eau

$$C_X = \frac{(Q_{inj} \times V_{extr}) \times 1\,000}{M}$$

Equation 2: sédiment

Où C_X est la concentration du contaminant X dans l'échantillon, exprimée en $\mu\text{g L}^{-1}$ (éq. 1) ou en $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s (éq. 2), Q_{inj} la quantité calculée à partir des droites d'étalonnage et corrigée par

rapport aux étalons internes d'extraction, de silylation et/ou d'injection du contaminant X injecté dans 1 μl de l'extrait en ng L^{-1} (éq. 1) ou en ng g^{-1} (éq. 2), V_{extr} le volume en ml de l'extrait à partir duquel l'injection de 1 μl est faite et V le volume en ml (éq. 1) ou M la masse en g (éq. 2) de l'échantillon analysé.

6. 3.1. Validation des méthodes d'extraction et d'analyse dans les eaux

Conservation des cartouches

Les cartouches de SPE C18 peuvent être conservées pendant un mois après chargement des eaux. En effet, le rapport des hauteurs (ou des aires) de pics de la substance d'intérêt sur l'étalon interne pour des cartouches éluées après un mois de conservation à -24°C , correspond à $98 \pm 10\%$ du rapport des hauteurs pour les cartouches éluées sans congélation pour l'OD-PABA, $94 \pm 5\%$ pour l'EHMC, $101 \pm 4\%$ pour l'OC, $92 \pm 7\%$ pour le 4n-NP, $101 \pm 9\%$ pour le 4-t-OP, $98 \pm 9\%$ pour le mélange de NP, $102 \pm 12\%$ pour les NP₁₋₂EO, $95 \pm 11\%$ pour les OP₁₋₂EO, $96 \pm 8\%$ pour les 16 HAP et $99 \pm 9\%$ pour les 6 PCB ($n = 6$).

Stabilité des extraits d'eau

L'extrait obtenu après SPE peut-être conservé au congélateur pendant un mois après son élution. En effet, le rapport des hauteurs (ou des aires) de pics des substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction d'extraits d'eau usée et distillée conservés au congélateur pendant un mois représente $108 \pm 8\%$ du rapport des hauteurs de pics des substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction du même extrait analysé immédiatement après l'extraction, pour l'OD-PABA, $98 \pm 5\%$ pour l'EHMC, $109 \pm 5\%$ pour l'OC, $97 \pm 9\%$ pour le 4n-NP, $95 \pm 11\%$ pour le 4-t-OP, $89 \pm 12\%$ pour le mélange de NP, $92 \pm 9\%$ pour les NP₁₋₂EO, $99 \pm 12\%$ pour les OP₁₋₂EO, $92 \pm 7\%$ pour les 16 HAP et $98 \pm 9\%$ pour les 6 PCB ($n = 6$).

6. 3.2. Validation des méthodes d'extraction et d'analyse dans les sédiments

Stabilité des extraits de sédiment

Les filtres UV restent stables dans les extraits de sédiment au moins un mois au congélateur. En effet, le rapport des hauteurs de pics des substances d'intérêt sur l'étalon

interne d'extraction d'extraits de moules conservés au congélateur pendant 1 mois représente $98 \pm 11\%$ du rapport des hauteurs de pics des substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction du même extrait analysé immédiatement après l'extraction, pour l'OD-PABA, de $101 \pm 6\%$ pour l'EHMC et de $102 \pm 7\%$ pour l'OC, $92 \pm 12\%$ pour le mélange de NP, $98 \pm 11\%$ pour le 4n-NP, $101 \pm 10\%$ pour le 4 tert-OP, $109 \pm 8\%$ pour les NP₁₋₂EO et $99 \pm 11\%$ pour les OP₁₋₂EO, $99 \pm 6\%$ pour les 16 HAP et $92 \pm 8\%$ pour les 6 PCB.

6. 3.3. Résultats de la validation pour les eaux et les sédiments

Spécificité

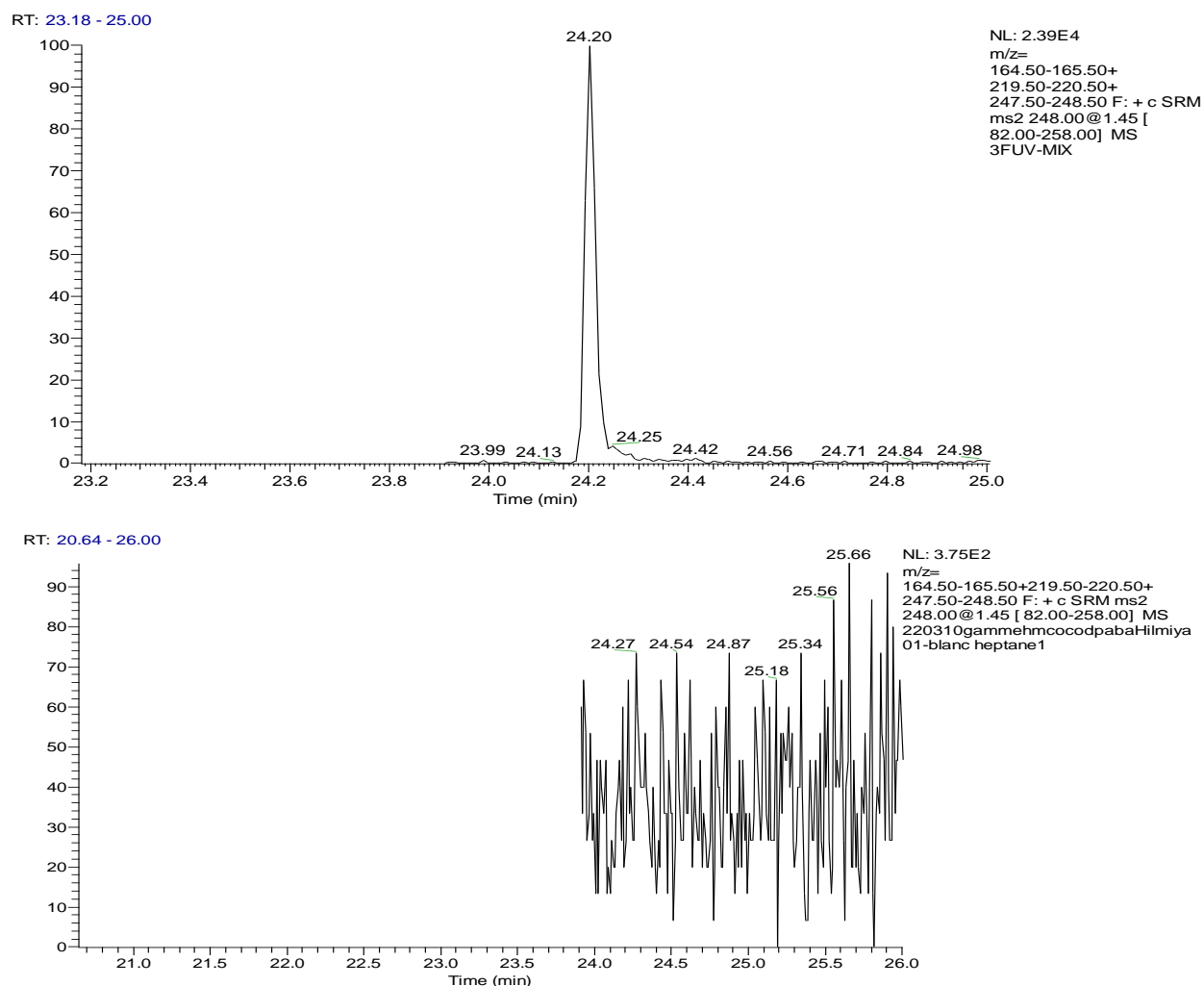


Figure 20. Chromatogrammes en MS-MS sur l'ion 248, avec détection des ions 165+176+220, d'un extrait d'eau distillée dopé à $5 \mu\text{g L}^{-1}$ d'OC (en haut) et, sur le même ion, d'un extrait blanc d'eau distillée (en bas).

Eau : Les extraits d'eau ($n = 6$) étaient exempts d'interférences aux temps de rétention correspondant aux substances d'intérêt : les FUV, les AP, les AP_nEO, les HAP et les PCB. La Figure 20 présente le chromatogramme d'un extrait d'eau distillée dopée à $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (en haut) et celui d'un extrait blanc d'eau distillée (en bas). Le spectre de masse avec détection des ions 165+176+220 pour l'OC est aussi présenté.

Sédiment : Les extraits de sédiments ($n = 6$) étaient exempts d'interférences aux temps de rétention correspondant aux substances d'intérêt. La Figure 21 présente le chromatogramme d'un extrait blanc et le chromatogramme d'un extrait de sédiments côtiers contenant 50 ng g^{-1} p.s d'EHMC avec les 2 isomères Z et E.

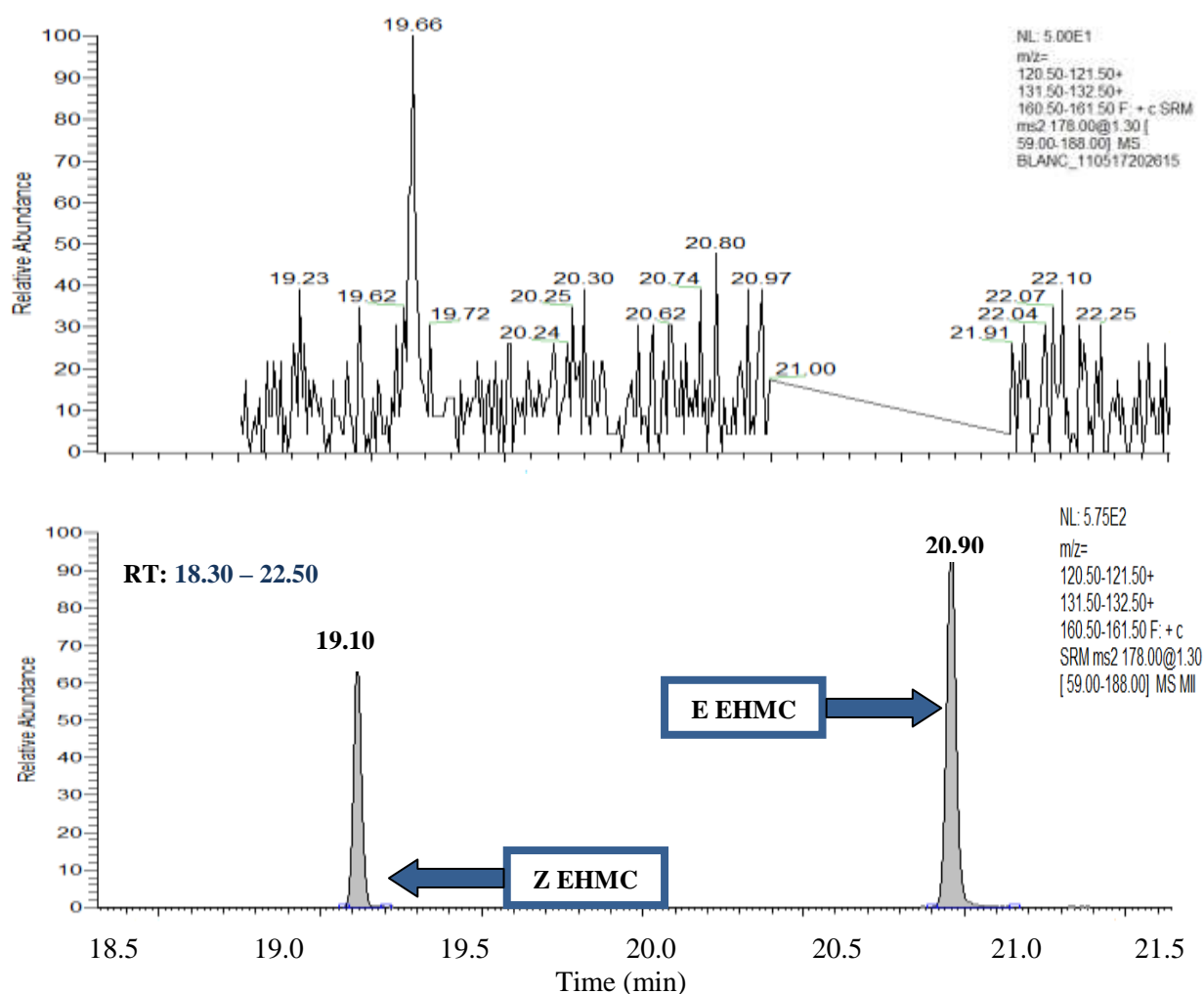


Figure 21. Chromatogrammes en MS-MS sur l'ion 178, avec détection des ions 121+132+161, d'un extrait blanc de sédiments (en haut) et d'un extrait de sédiments dopés à 50 ng g^{-1} p.s d'EHMC (en bas).

Linéarité

L'étude statistique des résultats révèle que les gammes d'étalonnage pour les 4 classes de molécules s'adaptent au modèle linéaire de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ à $200 \mu\text{g L}^{-1}$ pour les eaux et de 1 ng g^{-1} à 250 ng g^{-1} p.s pour les sédiments avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,990. Les paramètres des équations de droite : pentes et ordonnées à l'origine avec leur écart-type, et les coefficients de corrélation r^2 sont présentés dans le Tableau 34.

Tableau 34. Paramètres de linéarité des méthodes d'analyse dans l'eau et les sédiments (n = 21).

Substance	Eau			Sédiment		
	Pente	Ordonnée à l'origine	r^2	Pente	Ordonnée à l'origine	r^2
OD-PABA	$2,030 \pm 0,037$	$0,143 \pm 0,007$	0,9998	$1,422 \pm 0,050$	$-0,202 \pm 0,230$	0,9944
EHMC	$1,223 \pm 0,022$	$0,212 \pm 0,010$	0,9992	$2,400 \pm 0,072$	$0,040 \pm 0,120$	0,9963
OC	$1,973 \pm 0,010$	$0,201 \pm 0,018$	0,9977	$2,022 \pm 0,070$	$0,070 \pm 0,220$	0,9953
4n-NP	$2,600 \pm 0,120$	$-0,408 \pm 0,012$	0,9979	$1,574 \pm 0,022$	$0,720 \pm 0,120$	0,9920
4-t-OP	$0,736 \pm 0,080$	$0,200 \pm 0,020$	0,9920	$0,287 \pm 0,090$	$-0,052 \pm 0,110$	0,9900
NPm	$5,100 \pm 0,090$	$0,714 \pm 0,120$	0,9974	$1,004 \pm 0,040$	$0,120 \pm 0,360$	0,9870
NP₁EO	$0,940 \pm 0,073$	$0,612 \pm 0,060$	0,9980	$1,104 \pm 0,050$	$0,320 \pm 0,124$	0,9650
NP₂EO	$0,540 \pm 0,111$	$0,221 \pm 0,015$	0,9900	$1,056 \pm 0,064$	$0,240 \pm 0,450$	0,9950
OP₁EO	$0,776 \pm 0,100$	$0,023 \pm 0,009$	0,9970	$1,077 \pm 0,090$	$-0,474 \pm 0,320$	0,9925
OP₂EO	$0,860 \pm 0,090$	$0,056 \pm 0,009$	0,9986	$1,098 \pm 0,062$	$-0,123 \pm 0,224$	0,9900
16 HAP	$0,684 \pm 0,082$	$-0,047 \pm 0,020$	0,9900	$2,070 \pm 0,120$	$-0,506 \pm 0,202$	0,9800
6 PCB	$0,243 \pm 0,008$	$-0,069 \pm 0,009$	0,9900	$1,983 \pm 0,220$	$-0,754 \pm 0,450$	0,9850

LD et LQ

Les limites de détection et de quantification ont été calculées en analysant 6 échantillons d'eau distillée dopées à des concentrations décroissants (méthode des ajouts dosés) ainsi qu'à partir du point de gamme le plus faible ($\text{CV} \leq 10\%$). Ces valeurs sont données dans le Tableau 35 pour les 2 types de matrice eau et sédiment.

Tableau 35. Limites de détection et de quantification de l'analyse des molécules recherchées dans les matrices eau et sédiment.

Substance	LD^{eau} en ng L ⁻¹	LQ^{eau} en ng L ⁻¹	LD^{sédiment} en ng g ⁻¹	LQ^{sédiment} en ng g ⁻¹
OD-PABA	10,0	30,0	2,0	6,0
EHMC	15,0	50,0	1,5	5,0
OC	10,0	30,0	2,0	6,0
NP m	10,0	30,0	1,0	3,6
4n-NP	20,0	67,0	1,0	3,6
4-t-OP	20,0	67,0	1,0	3,6
NP₁EO	14,0	50,0	1,5	4,7
NP₂EO	14,0	50,0	1,5	4,7
OP₁EO	12,0	40,0	2,0	6,0
OP₂EO	12,0	40,0	2,0	6,0
16 HAP	30,0	95,0	0,5	1,7
6 PCB	30,0	95,0	0,5	1,7

Rendements d'extraction

Les rendements d'extraction moyens à partir des eaux pour les trois niveaux de dopage 5, 10 et 100 µg L⁻¹ pour les filtres UV, les HAP et les PCB, et 50, 100 et 200 µg L⁻¹ pour les alkylphénols et leurs éthoxylates (n = 6), et à partir des sédiments pour les trois niveaux de dopage 5, 25 et 50 ng g⁻¹ p.s pour les filtres UV, les alkylphénols et leurs éthoxylates (n = 6), sont donnés dans le Tableau 36.

Pour les HAP et les PCB, des sédiments certifiés BCR ont été extraits pour cette étape de la validation de la méthode : n = 3 pour la répétabilité intra-jour et n=9 pour la répétabilité inter-jour. Les rendements d'extraction moyen (n = 3) et leurs écart-types associés obtenus suite à l'analyse des sédiments certifiés sont, pour les 6 HAP suivants, de: 91 ± 4% pour le Pyrène, 98 ± 3% pour le Benzo(a)anthracène, 95 ± 6% pour le Benzo(b)fluoranthène, 94 ± 8% pour le Benzo(k)fluoranthène, 99 ± 7% pour la Benzo(a)pyrène et 93 ± 9% pour l'Indeno (1,2,3-cd) pyrène, Les rendements d'extraction moyen (n = 3) et leurs écart-types associés obtenus suite à l'analyse des sédiments certifiés sont, pour les 6 PCB suivants, de : 90 ± 9% pour le PCB 28, 97 ± 5% pour le PCB 52, 93 ± 9% pour le PCB 101, 92 ± 9% pour le PCB 138, 94 ± 8% pour le PCB 153 et 102 ± 3% pour le PCB 180.

Tableau 36. Rendements d'extraction et coefficients de variation (CV) de l'analyse des molécules d'intérêt dans l'eau et les sédiments à 3 niveaux de concentration (n = 6).

Concentration de dopage pour les eaux en $\mu\text{g L}^{-1}$	Rendement d'extraction en %	CV en %	Concentration de dopage pour les sédiments en ng g^{-1} de poids sec	Rendement d'extraction en %	CV en %
OD-PABA			OD-PABA		
5	92 \pm 5	5	5	101 \pm 10	10
10	90 \pm 5	8	25	98 \pm 9	11
100	93 \pm 9	5	50	104 \pm 9	12
EHMC			EHMC		
5	98 \pm 9	5	5	111 \pm 12	9
10	102 \pm 9	10	25	99 \pm 8	12
100	94 \pm 6	4	50	113 \pm 11	10
OC			OC		
5	110 \pm 7	8	5	108 \pm 12	9
10	98 \pm 8	5	25	97 \pm 9	11
100	92 \pm 7	5	50	115 \pm 11	10
NPm			NPm		
50	95 \pm 4	5	5	108 \pm 10	9
100	90 \pm 8	4	25	98 \pm 12	12
200	110 \pm 2	7	50	102 \pm 8	8
4n-NP			4n-NP		
50	91 \pm 5	11	5	113 \pm 10	9
100	92 \pm 10	9	25	98 \pm 12	12
200	98 \pm 2	9	50	99 \pm 9	9
4-t-OP			4-t-OP		
50	98 \pm 4	10	5	99 \pm 11	4
100	91 \pm 6	9	25	96 \pm 11	11
200	102 \pm 8	8	50	92 \pm 15	5
NP₁EO			NP₁EO		
50	107 \pm 3	9	5	108 \pm 6	6
100	101 \pm 5	8	25	98 \pm 9	9
200	98 \pm 6	9	50	102 \pm 8	8
NP₂EO			NP₂EO		
50	107 \pm 7	10	5	111 \pm 5	5
100	109 \pm 5	8	25	98 \pm 9	9
200	98 \pm 9	10	50	101 \pm 5	5
OP₁EO			OP₁EO		
50	110 \pm 3	11	5	102 \pm 6	6
100	95 \pm 5	11	25	92 \pm 11	12
200	107 \pm 6	9	50	99 \pm 5	5
OP₂EO			OP₂EO		
50	100 \pm 3	9	5	105 \pm 9	9
100	95 \pm 9	8	25	98 \pm 10	10
200		11	50	101 \pm 8	8
16 HAP			16 HAP (BCR-535)		
10	91 \pm 4	4		96 \pm 1	8
50	104 \pm 7	6			
100	107 \pm 8	9			
6 PCB			6 PCB (BCR-536)		
10	92 \pm 6	7		98 \pm 2	6
50	101 \pm 9	5			
100	89 \pm 8	7			

Précision

Les biais par rapport aux concentrations attendues allaient de -11 à +10% et de -8 à +15% pour les différentes substances analysées dans les eaux et les sédiments, respectivement (Tableau 36).

Répétabilité

Les coefficients de variation de la méthode pour les 3 niveaux de concentration sont inférieurs à 12% et à 13% pour l'ensemble des substances analysées dans les eaux et les sédiments, respectivement et pour les 3 concentrations (Tableau 36).

6. 4. Bilan de la validation « eau » et « sédiment »

Ces travaux résumés dans le Tableau 37 ont abouti à la validation de deux méthodes d'extraction (SPE et MAE) et d'analyse (GC-MS) de 3 filtres UV lipophiles dans les sédiments ainsi que de 3 alkylphénols et 4 alkylphénols éthoxylés, 16 HAP et 6 PCB. Les rendements d'extraction des méthodes d'extraction sont supérieurs à 90%, les coefficients de variation inférieurs à 12% et les biais inférieurs à 15%.

Les limites de détection et de quantification dans les eaux étaient du même ordre de grandeur (ng L^{-1}) que celles obtenues par Sakkas et al. (2003) et Blamer et al. (2004) pour les FUV analysés dans des eaux de surface et des eaux usées, et celles rapportées par Wang et al. (2011) et Amiridou et Voutsas (2011) pour les AP dans des eaux de surface.

Les limites de détection et de quantification dans les sédiments sont inférieures à 2 et à 7 ng g^{-1} p.s, respectivement. Ces limites sont similaires à celles retrouvées dans la littérature pour l'analyse de l'OD-PABA, de l'EPMC et de l'OC dans les sédiments. En effet, les limites de détection étaient à 2 ng g^{-1} p.s pour l'OD-PABA et l'OC, et à 5 ng g^{-1} p.s pour l'EPMC avec des recouvrements supérieures à 73% (Rodil and Moeder, 2008 b). Dans les boues des stations d'épuration des eaux usées, les limites de détection étaient de 3 et 6 ng g^{-1} p.s pour l'EPMC et l'OC respectivement (Plagellat et al. 2006). Negreira et al. (2009 b) ont rapporté des limites de quantification de 10 et 12 ng g^{-1} de poussière pour l'EPMC et l'OC, respectivement. Kameda et

al. (2011) ont rapporté des limites de détection entre 0,05 et 10 ng g⁻¹ p.s pour 18 filtres UV incluant l'OD-PABA, l'EPMC et l'OC. Ces limites sont similaires à celles retrouvées dans la littérature pour l'analyse des AP et des AP_nEO. En effet, les limites de détection étaient comprises entre 0,3 et 4,3 ng g⁻¹ p.s dans les boues des STEP (De voogt et al. 1997). Des limites de quantification comprises entre 0,05 et 0,20 ng g⁻¹ p.s de sédiments pour chacun de 16 HAP de l'EPA, et de 0,01 ng g⁻¹ p.s et 0,03 ng g⁻¹ p.s de sédiments pour le 4-t-OP et le 4n-NP, respectivement (Kinani et al. 2010). Wang et al. (2011) rapportaient des limites de quantification de 0,9 ng g⁻¹ p.s et 4,9 ng g⁻¹ p.s pour le 4-t-OP et le 4n-NP respectivement dans des sédiments. Ces limites varient en fonction des méthodes et de la teneur en matière organique des sédiments.

Les limites de quantification obtenues permettent l'analyse des contaminants recherchés dans différents types de matrices environnementales (eaux de surface, eaux de mer, eaux usées et sédiments)

Tableau 37. Caractéristiques des méthodes d'analyse développées.

Matrice	Eaux usées (entrée et sortie)			Sédiments		
	FUV	AP-AP _n EO	HAP-PCB	FUV	AP-AP _n EO	HAP-PCB
Composé	en µg L ⁻¹			en ng g ⁻¹ de poids sec		
Expression des concentrations						
LD-LQ	0,02-0,05	0,02-0,07	0,03-0,10	2-6	1-7	0,5-3
Zone de linéarité	5-150	5-250	5-250	25-200	10-250	5-250

7. Études statistiques

Le logiciel SPSS (Statistical Package for Social Sciences) version 19.0 a été utilisé pour l'analyse statistique.

Pour la partie validation des méthodes d'extraction et de quantification : Afin de s'assurer de la linéarité des méthodes, l'homogénéité des variances a été testée par ANOVA avec SPSS®. Les moyennes ont été comparées en utilisant des analyses de variance (ANOVA) à un facteur.

Les tests de normalité et d'égale variance ont été effectués avant de réaliser l'ANOVA. Lorsqu'une différence significative a été observée entre les moyennes, des tests de comparaisons multiples ont été faits afin de savoir quelles moyennes ont été différentes entre elles. Les écarts-type des pentes et des ordonnées à l'origine sont calculés avec un intervalle de confiance de 95%.

Pour les analyses et interprétations des résultats : Des tests de normalité et d'égale variance ont été effectués avant de réaliser l'ANOVA. Le test de Kolmogorov-Smirnov et le test de Levine ont été appliqués pour tester la distribution normale et l'homogénéité de la variance, respectivement. Une phase de transformation a été nécessaire si la distribution des variables n'est pas normale. Lorsqu'une différence significative a été observée entre les moyennes, des tests de comparaisons multiples ont été fait afin de savoir quelles moyennes ont été différentes entre elles. La comparaison de 2 moyennes a été faite par un test-t de Student lorsque les distributions ont été normales. L'analyse de la variance (ANOVA), suivie par des tests de comparaisons multiples tels que le test HSD de Tukey et le test LSD de Fisher ont été appliqués, respectivement, pour assembler les sites en fonction de leur salinité en sous-ensembles homogènes ou zones C, T et A), et de déterminer quelle zone et quelle période d'échantillonnage étaient différentes lorsque des différences significatives entre les moyennes ont été détectées par l'intermédiaire d'ANOVA ou tout simplement lorsque les variances ne sont pas égaux. Le coefficient de corrélation de Spearman a été utilisé pour analyser la corrélation entre les concentrations d'oxygène dissous et les contaminants organiques analysés. Le niveau de signification a été fixé à $p < 0,05$. Les Moyennes arithmétiques et les écart-types relatifs ont été fournis pour exprimer les concentrations moyennes des contaminants et les paramètres physiques.

Des tests d'analyse de la variance à un facteur (One Way ANOVA) ont été utilisés afin d'étudier les différences entre une variable spécifique (la concentration d'un contaminant organique) d'une période d'échantillonnage à l'autre (Août-Octobre et Janvier) et d'une zone de prélèvement à l'autre (C, T et A) pour les trois rivières (AA, EB et EK) ainsi que pour la côte d'El-Mina (M). Lorsque des différences significatives entre les moyennes ont été détectées ($P < 0,05$ *, $P < 0,01$ **, $P < 0,001$ ***), des tests de comparaisons multiples ont été effectués afin d'évaluer ces différences et préciser leur origine.

Statistiques multifactorielles: l'analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée à l'aide du logiciel «SPSS 19.0». Cette méthode, appliquée dans plusieurs études environnementales, permettent dans notre cas de trouver des combinaisons de paramètres décrivant la variabilité principale des résultats observés, ainsi que de donner une représentation synthétique et visuelle des interrelations existant entre les facteurs et les variables étudiés.

**Chapitre 4. Les filtres UV, éthylhexyle
methoxycinnamate, octocrylène et éthylhexyle
diméthyle PABA, dans les sédiments
des zones de transition et des zones côtières
Est-Méditerranéennes impactées par des déversements
des eaux usées non traitées**

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés en collaboration avec :

- La plateforme AZM pour la recherche en biotechnologie et ses applications, Tripoli, Liban.
- Le laboratoire des sciences de l'eau et de l'environnement (LSEE), faculté de santé publique 3, Tripoli, Liban.

Ce travail a été financé par le programme Cèdre dans le cadre d'une coopération Libano-française (projet numéro 11E F36/L22) et l'agence nationale de la recherche (ANR), projet de recherche Contaminant-Environnement-Santé-Travail 2009 (Projet PEPSEA).

Cette partie est rédigée sous la forme d'un article publié dans Marine pollution bulletin. Le titre est le suivant:

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

Les filtres UV, EHMC, OC et OD-PABA, dans les sédiments des zones de transition et des zones côtières Est-Méditerranéennes impactées par des déversements des eaux usées non traitées.

Présentation de l'article:

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

L'étude bibliographique fait apparaître que certains filtres UV, utilisés pour prévenir les effets néfastes des rayonnements solaires sur la santé humaine et pour garantir la photostabilité d'une large gamme de produits d'usage quotidien, sont largement consommés. Des mélanges de FUV sont détectés dans l'environnement aquatique. Il y a de plus en plus d'éléments pour les considérer comme perturbateurs endocriniens.

Dans l'environnement côtier, il existe deux voies d'entrée principales des FUV qui seront discutées dans cette étude: (i) les apports directs par l'intermédiaire des activités récréatives, et (ii) les apports indirects par l'intermédiaire des stations d'épuration des eaux usées ainsi que les différents types de rejets d'effluents non traités, directement ou *via* les rivières, dans l'environnement côtier. L'utilisation effective de protections solaires et donc l'importance relative des FUV peuvent varier selon les préférences d'une population régionale et avec les conditions météorologiques et la saison. Alors qu'en général pour les stabilisateurs UV qui entrent dans la composition des produits d'usage quotidien; cette utilisation est indépendante de ces préférences et conditions et pourra conduire à des apports de type permanent. Ces produits pénètrent ainsi dans l'environnement aquatique, et peuvent atteindre des concentrations détectables. Les données sur l'occurrence des FUV dans les zones de transition et les zones côtières, qui sont des zones de rejet directs des eaux usées non traitées et des zones de dilution de l'eau douce associée aux apports anthropogéniques, sont rares. Par ailleurs, les zones côtières sont les plus vulnérables écosystèmes aquatiques à l'interface terre / mer et sont affectés par des processus continentaux. Les activités humaines sont très intenses et les zones côtières sont

soumises à des pressions croissantes et des impacts incontournables. La Méditerranée orientale est de plus en plus urbanisée, avec la menace concomitante de la pollution, de rejets des effluents (souvent non traités) *via* les ruisseaux, les rivières ou directement dans la mer. Ces effluents ne contiennent pas uniquement les contaminants industriels connus, mais également des polluants émergents qui incluent les produits pharmaceutiques et cosmétiques. Les connaissances sur l'impact de ces contaminants dans le milieu marin montrent de nombreuses lacunes. Pour la communauté scientifique et les institutions en charge des politiques environnementales, les pollutions provoquées par ces substances chimiques dans des environnements complexes comme les zones côtières sont source d'inquiétude et posent de nombreuses questions pour lesquelles, il est devenu urgent d'apporter des réponses. C'est dans ce contexte environnemental que s'inscrivent les objectifs de ce chapitre de thèse.

L'objectif de cette étude est l'obtention d'un premier aperçu des niveaux de trois FUV (EHMC, OC et OD-PABA) dans des zones côtières soumises à des entrées des rivières, des rejets d'eaux usées non traitées et du lixiviat d'une décharge. Le second objectif est d'effectuer une comparaison entre des sites Méditerranéens recevant différents types de rejets indirects (traités et non traités) en absence des apports directs (activités récréatives-zones de baignade). Dans ce but, les sites sélectionnés en Méditerranée orientale recevaient depuis des décennies les rejets des eaux usées non traitées, alors que ceux sélectionnés en Méditerranée occidentale recevaient des eaux usées traitées (Annexe 3).

Trois rivières (El-Kébir, El-Baréd et Abou Ali) en Méditerranée orientale, leur environnement côtier y compris les zones de transition, ainsi que la côte d'une petite ville (El-Mina) ont été sélectionnés pour cette étude. Trois campagnes de prélèvements de sédiments ont été menées pendant les deux saisons sèche (août et octobre) et humide (janvier). Des sites de la Méditerranée occidentale ont également été choisis et analysés pour cette étude (une rivière, deux lagunes côtières et trois sites de déversement de l'émissaire en mer d'une STEP). Les résultats ont donné un premier aperçu de la contamination des sédiments dans ces deux situations contrastées, représentatives des zones côtières Méditerranéennes, sans activités de baignade.

L'analyse des trois FUV a révélé l'ubiquité et la haute contamination ponctuelle par l'EHMC et l'OC en zones de transition et en zones côtières, avec des niveaux aussi élevés que

128 ng g⁻¹ p.s, l'OD-PABA a également été fréquemment détecté, mais à des concentrations inférieures (<LD-17 ng g⁻¹ p.s). Une tendance temporelle a été observée, avec une concentration plus élevée pendant la période sèche (août et octobre).

Résultats « sédiments »

Sur la côte Est-Méditerranéenne, trois campagnes d'échantillonnage ont été menées englobant 37 sites d'échantillonnage en Août 2010, Octobre 2010 (période sèche) et Janvier 2011 (période humide). 31 sites étaient situés en amont, en zone de transition et en zone de déversement de chacune des trois rivières: Abu Ali (AA), El-Baréd (EB) et El-Kébir (EK). Les sites d'échantillonnage des trois rivières ont été caractérisés par leur salinité et séparés ainsi en trois zones : côtière (C), transition (T) et amont (U). Six secteurs ont été sélectionnés sur le littoral de la ville d'El-Mina (M), correspondant à des activités spécifiques: un port commercial (CH), un port pêche (FH) et quatre émissaires d'eaux usées, numérotées de 1 à 4 (SO1, SO2, SO3 et SO4) du Nord au Sud le long de M.

Cette étude a permis d'obtenir un premier aperçu des niveaux de contamination des sédiments par les trois FUV, EHMC, OC et OD-PABA, dans les zones côtières soumises à des apports *via* des rivières, des rejets d'eaux usées non traitées et du lixiviat de décharge, sans apports directs provenant des activités de baignade.

Les concentrations totales des trois FUV (\sum [EHMC+OC+OD-PABA]) variaient de 12 ng g⁻¹ p.s à 304 ng g⁻¹ p.s dans les sédiments des 37 sites Est-Méditerranéens, alors qu'ils variaient du non détecté à 33 ng g⁻¹ p.s dans les 6 sites Ouest-Méditerranéens. En Méditerranée orientale, l'OC a montré les plus fortes concentrations dans les sédiments, atteignant 128 ± 5 ng g⁻¹ p.s, suivie par l'EHMC (45 ± 6 ng g⁻¹ p.s) et l'OD-PABA (de <LD à 17 ± 3 ng g⁻¹ p.s).

Pour chaque rivière, les tests de comparaisons multiples ont montré des différences statistiques dans les concentrations des FUV entre les trois zones physiquement différentes (C, T et U), indiquant une variation spatiale significative.

Pour les trois FUV, les concentrations mesurées en août et octobre (saison sèche) étaient statistiquement plus élevées que celles de janvier (saison humide) pour les trois différentes zones

le long des trois rivières. L'OD-PABA et l'OC étaient quantifiables dans toutes les rivières quelle que soit la zone de prélèvement et le mois, ce qui n'est pas le cas pour l'EHMC pendant la saison humide montrant une large gamme de variabilité temporelle.

Le long de la côte de ville d'El-Mina, aucune tendance temporelle significative n'a été notée pour les six secteurs incluant le port commercial (CH), le port de pêche (FH) et les sites de déversement des égouts (SO1, SO2, SO3 et SO4). En effet, les trois FUV ont été détectés dans tous les sédiments aux mêmes niveaux pour les trois campagnes d'échantillonnage. Les concentrations d'OD-PABA et d'OC mesurées dans les sédiments prélevés aux sites recevant les rejets des égouts (SO) étaient du même ordre de grandeur que celles mesurées dans la rivière la plus polluée (AA). Les concentrations d'EHMC aux différents sites le long de cette ville (CH, FH et SO) étaient similaires à celles observées dans les zones côtières des trois rivières EK, EB et AA) en août.

En Ouest-Méditerranée, et dans les sédiments du fleuve le Lez recevant les rejets d'une STEP (250 000 hab.), les concentrations des trois FUV étaient inférieures à celles observées dans les zones de transition en Est-Méditerranée. Dans deux lagunes côtières et trois secteurs de déversements de l'émissaire en mer d'une STEP (450 000 hab.) du Sud de la France, ces concentrations étaient inférieures à celles mesurées le long de la côte de la ville d'El-Mina qui reçoit des rejets directs des eaux usées non traitées.

Résultats « eau »

Sur des prélèvements ponctuels d'eau des trois rivières, les sites d'amont (U) présentaient les concentrations les plus importantes d'EHMC (250 ng L⁻¹) et d'OC (284 ng L⁻¹) mesurées pendant cette étude, suivis par les sites des zones de transition (T). L'OD-PABA n'a été quantifié (58 ng L⁻¹) que dans la zone U de la rivière AA recevant le lixiviat de décharge. Ces concentrations sont deux fois plus importantes que celles mesurées dans les sites recevant les rejets des égouts le long de la côte de la ville d'El-Mina (119 et 140 ng L⁻¹ pour l'EHMC et l'OC, respectivement). Seul l'OC a été mesuré dans l'environnement côtier des trois rivières, alors que l'EHMC et l'OD-PABA étaient inférieurs à la limite de quantification (50 et 30 ng L⁻¹,

respectivement). Les trois FUV analysés n'ont pas été détectés dans les deux ports (commercial et de pêche).

Des niveaux similaires d'OC (10-250 ng L⁻¹) ont été obtenus dans des lacs récréatifs en Allemagne par Rodil et Moeder (2008 a). Par contre, nos résultats ne sont pas en accord avec ceux obtenus par Cuderman et Heath (2007), et Kameda et al. (2011) qui ont mesuré des concentrations plus importantes d'EHMC que d'OC dans des sites recevant des rejets indirects associés à une activité anthropique. Les mêmes observations ont été déduites des études menées sur des sites recevant des rejets directs (piscines, eaux de baignade, lacs récréatifs) de filtres UV (Giokas et al. 2004 ; Lambropoulou et al. 2002 ; Poiger et al. 2004).

Les niveaux des FUV obtenus sont bien en accord avec l'importance des rejets de type indirect (déversements massives et permanents des eaux usées non traitées et lixiviat de décharge), caractéristiques de la région Est-Méditerranéenne, en absence totale des rejets directs *via* des activités de baignade et de station d'épuration des eaux usées.

Compte tenu du rythme des prélèvements (ponctuels) d'eau, aucune variation spatiale (entre les trois zones physiquement différentes C, T et U) ni temporelle (trois campagnes d'échantillonnage août, octobre et janvier) ne peut être déduite pour les trois bassins versants et la côte. En plus, aucune dynamique des trois FUV analysés entre eaux-sédiments ne peut être envisagée en fonction des types d'apport de ces polluants pour les sites d'étude.

Tableau 38. Fréquence et niveaux de détection des trois FUV dans des prélèvements ponctuels d'eau de rivière et d'eau de mer.

Filtre UV	Occurrence	Fréquence de detection en %	Min en ng L ⁻¹	Max en ng L ⁻¹
OD-PABA	3/37	8	47	58
EHMC	24/37	68	50	250
OC	35/37	91	30	284

Un tableau de résultats « eau » complémentaires est fourni en annexe 4.

A notre connaissance, cette étude apporte les premières données sur la présence et la dynamique spatio-temporelle des FUV sur la côte de la Méditerranée orientale. Elle montre que les zones de transition des rivières et de la côte Est-Méditerranéennes présentent une contamination des sédiments. Cette contamination est sujette à des variations spatiales et temporelles. Ces hypothèses ont été confirmées par la quantification des FUV dans les sédiments, ainsi que sur des prélèvements ponctuels d'eau de mer et de rivière. Les sédiments sont un vecteur important de la contamination dans les systèmes aquatiques continentaux et marins par les FUV et peuvent ainsi jouer un rôle significatif *via* les phénomènes de transport, de désorption et de biodisponibilité. En effet, les FUV ne sont pas définitivement piégés dans les sédiments et peuvent être mobilisés par action des courants et de la turbulence des eaux (remise en suspension), des organismes benthiques (bioperturbation) et des réactions diagénétiques qui existent naturellement dans les sédiments et/ou peuvent accompagner la resuspension et la bioperturbation. De futures études devraient se concentrer sur ces points spécifiques.

La discussion de l'article aborde les points suivants :

- A quels niveaux de contamination des sédiments par des FUV peut on placer les zones de transition des trois rivières Est-Méditerranéennes et leurs environnements côtiers en comparaison avec d'autres sites Ouest-Méditerranéens et ceci en fonction des types de rejets ?
- Quel peut être l'impact de la saison pour la contamination des sédiments en absence d'activités récréatives ?
- Quelle peut être l'influence de la salinité sur la dynamique des FUV entre le milieu aquatique continental (rivière-zone de transition) et le milieu côtier ?
- Quel est le rôle de la photodégradation et/ou de la persistance dans le comportement saisonnier de ces molécules ?
- A quel niveau pourra-t-on parler de biodisponibilité et de risque écotoxicologique lié à leur présence des FUV dans l'environnement aquatique Est-Méditerranéen ?

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

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

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

Keywords: ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene, ethylhexyl dimethyl PABA, sediment, Mediterranean coast, wastewater.

185

1. Introduction

Organic sun-blocking substances absorb UV light and are used as UV filters (UVF) or UV light stabilizers to prevent photo-deterioration of human skin and plastic products. Some of these compounds, such as ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC) or octocrylene (OC), are often used as both UVF and UV light stabilizers in cosmetics, polymer-based products and paints. 131 ingredients are listed as UVF in the International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. Moeder et al. (2010) reported that EHMC and OC accounted for 81 and 35%, respectively, of the market of sun-screen formulations in 2001. New information on the global consumption of these substances as UVF and UV light stabilizer remains very sparse. The environmental concern with respect to these substances is their potential to cause hormonal activities (estrogenic, antiestrogenic, androgenic, and antiandrogenic) that have been documented *in vitro* as well as *in vivo* (Christen et al., 2011, Kunz and Fent, 2006). For example, Zucchi et al. (2010) showed that EHMC induced a decrease of both spermatocytes in testes and previtellogenic oocytes in ovaries of zebra fish. Other observations on these substances showed that EHMC and benzophenone-3 (BP-3) were involved in coral bleaching by promoting viral infections (Danovaro et al., 2008).

UVF are widespread in the aquatic environment. Several have been detected in different countries at concentrations ranging from 0.1 to 19 $\mu\text{g L}^{-1}$ in raw wastewater and from < 0.01 to 2.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ in treated wastewater (Balmer et al., 2005; Li et al., 2007; Rodil et al., 2009), suggesting some removal. Table 1 illustrates the measured concentrations of EHMC, OC and ethylhexyl dimethyl PABA (OD-PABA) in raw and treated wastewaters and in other environmental samples. As a receptor compartment, surface water also contains UVF, including EHMC, OC and OD-PABA. The major sources of these substances appear to be sewage treatment plant effluents and recreational activities. Indeed, studies conducted in swimming pools, game pools and bathing water showed EHMC concentrations in the 3 to 10.7 ng L^{-1} range (Giokas et al., 2004; Giokas et al., 2005; Lambropoulou et al., 2002). These concentrations increased from 12:00 h to 15:00 h, i.e. the period when there is increased bathing (Giokas et al., 2005). OD-PABA showed the highest concentration of UVF measured in game pools and in shower wastes, reaching 6.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Lambropoulou et al., 2002). Furthermore, in lakes receiving inputs from recreational activities in Germany, the levels of these three UVF vary seasonally

between $< \text{LOD}$ (16) and 33 ng L^{-1} for EHMC, between 10 and 250 ng L^{-1} for OC, and between $< \text{LOD}$ (0.2) and 5 ng L^{-1} for OD-PABA (Rodil and Moeder, 2008a). Even in very remote environments such as the Pacific Ocean (Polynesia), EHMC, BP-3 and 3-benzylidene-camphor (3-BC) was detected in the surface microlayer (Goksoyr et al., 2009).

Due to their high lipophilicity ($\log K_{ow}=3-7$) and stability in the environment (Brausch and Rand, 2011), UVF can be highly submitted to sorption by sediment. Indeed, Kameda et al. (2011) found total concentrations of 18 UVF ranging from 2.0 to $3422 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ in river surface sediment. They also found widespread EHMC and OC adsorption onto sediments, while OD-PABA was not observed in sediment despite its presence in surface water. Rodil and Moeder (2008b) reported levels of EHMC from 14 to $34 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ and of OC from 61 to $93 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$, while OD-PABA was not detected in lake sediments in Germany. More recently, Gago-Ferrero et al. (2011) revealed the widespread occurrence of OC, reaching concentrations of up to $2400 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ in river sediments in Spain. They also found, for the first time, OD-PABA at concentrations of up to $5.2 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$, and EHMC not exceeding $42 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ Nakata et al. (2009) detected four benzotriazole UV stabilizers in marine sediments collected from the Ariake Sea in Japan. Total concentrations ranged from 7.9 to $720 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ in coastal and river sediments around the Ariake Sea.

Despite the information that has been reported on the occurrence of UVF in the aquatic environment and on their potential impact on aquatic species, several questions arise concerning their occurrence and fate in transition and coastal areas. In these zones, contamination of the aquatic environment with UVF may occur through two principal sources already identified in rivers and lakes: direct inputs from recreational activities (Lambropoulou et al., 2002) and indirect wastewater- and river-borne inputs (Giokas et al., 2004; Kameda et al., 2011). Direct inputs are subjected to seasonal variations of unknown amplitude in terms of fluxes and concentrations. Indirect inputs are dependent on urban and industrial pressures. It is important to develop a strategy in order to differentiate the behavior of UVF under different release patterns. This could be done through a selection of several sites exempt of direct inputs that could interfere with the main input from wastewater.

The aim of this study was to obtain a first overview of the levels of three UVF, their spatial and temporal trends, in coastal areas subjected to river inputs, untreated wastewater discharges and dumpsite leachates but not subjected to direct inputs from bathing activities. A comparison with a zone receiving treated wastewaters was performed.

2. Materials and Methods

2.1. Reagents and standards

EHMC (CAS 5466-77-3, 99.5%) and OD-PABA (CAS 21245-02-3, 98.5%) - Eusolex ® were supplied by Merck (Germany). OC (CAS 6197-30-4, 97%) was provided by Sigma-Aldrich (USA). Chrysene-d12 (99.9%) and PCB 30 (96.5%), used as internal standards, were supplied by SUPELCO (USA) and Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany), respectively. Hydrochloric acid was obtained from Riedel-de-Haën (Seelze, Germany). All solvents used for extraction and analysis were of pesticide quality, or HPLC ultrapure grade and were supplied by SDS, Carlo Erba. Copper granules (diameter: 0.2 and 0.6 mm) were supplied by Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Anhydrous sodium sulfate was dried at 110°C for 8 h prior to use. Standard mixtures were prepared in ethanol and used to spike sediments for quality control. All solutions were stored in the dark at -20°C prior to use.

2.2. Sampling sites in the eastern Mediterranean

Three sampling campaigns were conducted at 37 sampling sites in August 2010, October 2010 (dry period) and January 2011 (wet period). 31 sites were located in the upstream (U), transition (T) and coastal (C) zones of three Lebanese rivers: Abu Ali river (AA), El-Bared river (EB) and El-Kebir river (EK). Six sites were positioned in sectors on the El-Mina coastline (M), corresponding to specific activities: one commercial harbor (CH), one fishing harbor (FH) and four sewage outfalls, numbered from 1 to 4 (SO1, SO2, SO3 and SO4) from north to south along M (Table 2 and Fig. 1).

A Mediterranean climate prevails, with a moderately warm dry summer ($30 \pm 3^{\circ}\text{C}$) and a moderately cold, windy, and wet winter ($13 \pm 4^{\circ}\text{C}$). Around 80-90% of the precipitation occurs

between November and March, resulting in a torrential flow regime in the three rivers. Low flows occur in dry periods between July and October. The three selected rivers are mainly subjected to urban and agricultural pressure. The population levels in the river catchments are 600 000, 198 000 and 400 000 inhabitants, respectively, in AA, EB and EK (Table 2). AA is also impacted by the industrial activity around the city of Tripoli (Lebanon) situated in the coastal site (Massoud et al., 2006 a, b). The coastal marine environment of AA is subjected to river inputs, untreated wastewater discharges and Tripoli dumpsite leachates. All activities at the studied watershed generated an average annual discharge rate estimated in 2001 at 262 million m³, 282 million m³, 190 million m³ for AA, EB and EK, respectively (SOER, 2001). No data on more recent discharge rates were available. El-Mina is a coastal city of 53 000 inhabitants (Municipality of Tripoli, 2011), where six specific sectors of activity were chosen, depending on their proximity to potential sources of organic and chemical contamination (harbor, dumping site, untreated wastewater discharge, etc.).

2.3. Sampling sites in the western Mediterranean

Six western Mediterranean sites were also sampled. Three sites were located in the transition zone of the Lez river (France), a 315 000 inhabitant watershed: one site was directly positioned on the Lez river (LR) under 250 000 inhabitants wastewater treatment plant (WWTP) effluent, two sites were positioned on two coastal lagoons (CL). CL Arnel received direct discharge from a WWTP of 8 500 inhabitants. The CL Mejean received indirect discharge through its connection with the LR. LR and CL sediments were collected in April 2004 and October 2005 for a previous study (David et al., 2010), just before the stop of WWTPs discharges. The three remaining sites, sampled in 2010, were located in the coastal zone, in the vicinity of a submarine outfall (MO) build in 2005 for the new 450 000 inhabitant WWTP. The MO sites were about 350 m north (MO1), east (MO2) and west (MO3) of the outfall.

2.4. Sediment collection and treatment

500 g of sediment (0-20 cm depth) was collected, in accordance with EPA methods (2001), with a stainless steel grab sampler. After collection, sediments were homogenized, air

dried, sieved and the fraction below 2 mm was collected in aluminum boxes, frozen under -20°C, freeze-dried and stored in the dark and dry environment until analysis.

At the sampling site, water salinity and dissolved oxygen (DO) were measured. Salinity measurements were based on the standard method 4500-Cl-B (argent metric method) and DO was measured with a membrane electrode (Multi-Parameter Instrument: WTW, Multi 340 i) according to the standard 4500-O-G method. Total organic carbon (TOC) was determined with a HighTOC II analyzer (Hanau, Germany) in sediment collected in October.

2.5. Extraction and purification

5 ± 0.1 g of homogenated samples were extracted via microwave-assisted extraction in a Multiwave 3000 (Anton Paar) with 30 mL of an acetone/heptane mixture (1:1, v:v) after addition of the surrogate standard (Chrysene-d12). The extraction temperature was increased to 115 °C within 15 min. After extraction, the liner was rinsed with three portions of 5 mL acetone/heptane mixture. In the extract, 1-2 g of activated copper granules were added for 1-2 h to remove sulfur. Copper granules were activated by the Standard Operating Procedure N° 5-192-05 and the EPA method 3660B. Extracts were then filtered (0.2 µm GF-C) through 10 g of anhydrous sodium sulphate, rotary evaporated to dryness and redissolved in 1.0 mL of heptane containing the internal standard (PCB 30). The presence of UVF in sediment was confirmed by extraction and analysis of duplicates. Chrysene-d12 had a similar behavior to the different UVF during extraction and purification. This molecule was preferred to benzophenone-d10, the labeled UVF available from suppliers.

2.6. GC-MS² analysis

Analysis was carried out on a GC Ultra trace 3000 (Thermo) connected to an ion trap mass spectrometer (MSn) detector Polaris Q (Thermo). An SGE-BPX5[®] capillary column (30 m, 0.25 mm I/D, 0.25 µm film thickness) was used. 1 µl was injected with an autosampler (AI 3 000) in splitless mode at 250°C. Helium was used as carrier gas at a flow rate of 1.7 ml min⁻¹. The GC temperature program was as follows: 80°C, 0.5 min isothermal, 20°C min⁻¹ to 150°C, then at 5°C min⁻¹ to 200°C, 20°C min⁻¹ to 220°C, finally at 5°C min⁻¹ to 300°C followed by an

isothermal hold of 10 min. The ion trap source and the GC–MS interface temperatures were set at 220°C and 300°C, respectively. Data were acquired in the selected ion monitoring (SIM) for standards PCB 30 and chrysene-d12, and in the MS-MS mode for Z- and E-EHMC, OC, and OD-PABA. The collision energies, Qz, parent and quantification ions, and retention times are presented in Table 3. Peak detection and integration were carried out using Xcalibur software (Thermo). Z-EHMC was assumed to give the same response factor as E-EHMC. The results are expressed as the sum of both Z- and E-EHMC.

2.7. Quantification and quality control

Spiked samples were analyzed as described above together with a blank sample. A procedural blank was performed with every set of six samples. The linearity ($n=7$) of the analytical procedure was verified by spiking samples with the three UVF over a concentration range of 1 to 50 ng g⁻¹ d.w. (Table 4). Since there were no reference sediments for UVF analysis, recovery studies were conducted with surface sediments spiked with known amounts of the analytes (six replicates of three spiking levels : 5, 25 and 50 ng g⁻¹ d.w.). The three spiking levels (low, medium and high) were chosen referring to the values found in literature and representing the levels that are found in sediments. The average recoveries, assessed by the subtraction concentration observed in non-spiked samples from those spiked at 25 ng g⁻¹ d.w. (medium spike level), ranged from 97 to 115%, (Table 4). The extraction recoveries were confirmed from the low spike level (5 ng g⁻¹ d.w.). The recoveries of surrogate standard Chrysene-d12, ranged from 86 to 107%. The accuracy, calculated as the percentage deviation of the mean observed concentrations from the nominal concentration, was under 16%. The precision was evaluated by analyzing spiked samples (three replicates) during three different days. The RSD values obtained were under 13%. The limits of detection (LOD) and the limits of quantification (LOQ) were determined as the concentrations which would give three and ten times, respectively, the standard deviation of the peak height for six replicates of the blank sample. LOD and LOQ were respectively 1.5 ng g⁻¹ d.w. and 5 ng g⁻¹ d.w. for EHMC and OD-PABA, and 2.0 ng g⁻¹ d.w. and 6 ng g⁻¹ d.w. for OC (Table 4).

2.8. Statistical analysis

The software package SPSS (Statistical Package for Social Sciences) version 19.0 was employed for statistical analysis. Assumption tests of normality and equal variance were performed before ANOVA. The Kolmogorov–Smirnov test and Levine’s test were applied to test normal distribution and homogeneity of variance, respectively. An adjustment or transformation stage was necessary if the variable distribution was not normal. One-way analysis of variance (ANOVA) followed by Tukey’s HSD and Fisher’s LSD multiple comparison tests (MCT) were applied, respectively, to assemble sites based on their salinity into homogeneous subsets or zones (C, T and U). Arithmetic means and relative standard deviations (RSD) were provided to express the average concentrations of UVF and physical parameters. A one-way ANOVA test was used to investigate differences between a specific sample variable (UVF concentration) from one sampling period to another (August–October and January) and from one sampling zone to another (C, T and U) for the three rivers (AA, EB and EK) and El-Mina coastline (M). When significant differences between means were detected ($P < 0.05^*$, $P < 0.01^{**}$, $P < 0.001^{***}$), MCT were carried out to evaluate them.

3. Results

Total UVF concentrations, calculated as the addition of EHMC, OC and OD-PABA concentrations, ranged from $12 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ to $304 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ in sediment from the 37 eastern Mediterranean sites and from $< \text{LOD}$ to $33 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ in the 6 western Mediterranean sites. In the eastern Mediterranean, among the three UVF, OC showed the highest sediment concentrations, reaching $128 \pm 5 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$, followed by EHMC ($45 \pm 6 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$) and OD-PABA (from $< \text{LOD}$ to $17 \pm 3 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$).

3.1. UVF at the eastern Mediterranean sites

On the eastern Mediterranean coast, the river sampling zones were characterized by their salinity. The upstream, transition and coastal zones had salinity levels of 0.08, 0.26 and 32 g L^{-1} , respectively. DO did not differentiate the zones, but exhibited hypoxia ($1.6 \pm 0.2 \text{ mg L}^{-1}$) during

the dry (January) and hot (August and October) season in AA. For each river, MCT showed statistical differences in UVF concentrations between the three physically different zones (C, T and U), indicating a significant spatial variation. TOC in sediment ranged from <0.10% to 3.25% and its distribution do not correlate with C, T and U zones. UVF concentration increased from the coast to the upstream zone, which was affected by Tripoli dumpsite leachates in AA. In EB and EK rivers, the highest concentrations were observed in the transition zone (Fig. 2).

There was also a significant difference in sediment concentration between sampling months for every UVF. The concentrations measured in August and October (dry season) were statistically higher than those of January (wet season) for the three different zones along the three rivers (Fig. 2).

The highest sediment concentrations were obtained in AA, regardless of the sampling month. In AA, EHMC reached $35.8 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ while the maximum concentration was $19.3 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ in EB and $17.2 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ in EK (Fig. 2.). OD-PABA and OC were quantifiable in all rivers regardless of the sampling zone and month, whereas EHMC was not quantifiable in EK zones when sampling was performed in January. In EK river, EHMC concentrations ranged from 10 to $17 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ to < LOD, showing a broad range of temporal variability, whereas OC and OD-PABA persisted during the wet period.

Along the El-Mina coastline, the three UVF were detected in all sediments at the same levels for the three sampling campaigns, with no significant temporal trend. The highest concentrations were measured in the four SO (9.0 ± 1.1 and $79.0 \pm 3.2 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ for OD-PABA and OC, respectively) in comparison to the harbors CH and FH (6.0 ± 0.2 and $51.0 \pm 3.2 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ for OD-PABA and OC, respectively). The OD-PABA and OC concentrations at SO were in the same range as those observed in AA river. The EHMC concentrations along the El-Mina coastline, including SO, CH and FH ($9.0 \pm 0.7 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$), were similar to those noted in the coastal zone of the three rivers in August.

3.2. UVF at the western Mediterranean sites

In LR sediments, EHMC and OC were quantified at 7.9 ± 1.2 and $32.8 \pm 3.3 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$, respectively, while OD-PABA was below the detection limit. These concentrations were lower

than those observed in the eastern Mediterranean transition zones. In CL and MO sediments, OC and OD-PABA were under the detection limit, while EHMC was detected at $1.6 \pm 0.4 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ and $2.5 \pm 0.6 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$, respectively. These concentrations were lower than those measured along the M coastline (Fig. 3).

4. Discussion

For lipophilic organic UVF, sediment constitutes a trapping compartment. Our results suggest that organic UVF discharged with wastewater can be locally trapped in sediment at high concentrations, especially in transition zones. The presence of such contamination could be attributed to the pressure of anthropogenic activity (urbanization, industrial production) and the lack of wastewater treatment facilities. Sediment contamination by EHMC, OC and OD-PABA in transition zones of the three studied rivers were on the same level as those reported for highly polluted rivers ($3.8\text{-}30.0$ and $2.7\text{-}50.0 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ for EHMC and OC, respectively) (Kameda et al., 2011) or recreational lakes ($14\text{-}34$ and $61\text{-}93 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ for EHMC and OC, respectively) (Rodil and Moeder, 2008b). The gradient investigated in the three studied rivers suggested that coastal zones are contaminated mainly via river input. Such evidence has been shown for other contaminants like nonylphenols (David et al., 2009), where a gradient was noted between coastal samples subjected to continental pressure and deep sea samples.

A temporal trend in sediment contamination was already described by Kim and Carlson (2007) for antibiotics. These authors observed the highest concentrations during low flow conditions as it was observed in the present work for the three Lebanese rivers: the highest UVF concentrations were measured during the dry season, in August, with a marked decrease in the wet season, in January. The consumption of UVF, that is expected to increase in August, should also contribute to this temporal variation.

The three UVF persisted in sediment of the three rivers. However, data concerning the persistence and/or degradation of UVF are very scarce, especially for sediment. In water, some authors reported that OD-PABA and EHMC were photodegradable, while BP-3, OC and 4-MBC were highly stable in ultrapure water (Ricci et al., 2003; Rodil et al., 2009). The structural

changes in EHMC that occurred under direct irradiation were consistent with isomerization and polymerization, whereas OD-PABA was degraded by dealkylation (Rodil et al., 2009) in byproducts stable for several days in water (Rodil et al., 2009). Experimental data on EHMC photolysis in water indicated the formation of cyclodimers (MacManus-Spencer et al., 2011), but there is no data on their occurrence and fate in the environment. Despite the fact that EHMC rapidly photodegrades by direct photolysis in water, EHMC in sediment might be more stable due to the limited light penetration in the sediment compartment. According to these transformation pathways, the lowest sediment concentration found in the present study was observed for OD-PABA, followed by EHMC and then OC, which is known to be photostable. A better understanding of UVF behavior in sediment should include investigation on biodegradation under both freshwater and marine conditions. Indeed, specific transformation processes might occur in coastal zones. It has been experimentally shown that, in the presence of chlorine, some UVF are transformed into halogenated byproducts (Negreira et al., 2008). In brackish environments, this halogenation reaction was reported for the pharmaceutical carbamazepine (Chiron et al., 2008).

Overall, concentrations of the three UVF at eastern Mediterranean sites that had received untreated effluents for decades were higher than those measured at western Mediterranean sites receiving treated effluents. It has been shown that conventional wastewater treatment leads to a decrease in UVF concentrations released in the environment. The removal efficiencies reported in the literature ranged from 40 to 43% for EHMC, and 36 to 38% for OC (Li et al., 2007). Sediment contamination levels therefore differ depending on whether there is or not wastewater treatment plants.

More generally, with UVF occurring in sediment up to $100 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$, biota exposure should be evaluated. In freshwater organisms, OC has been found in fish caught downstream from WWTP at concentrations of around $600 \text{ ng g}^{-1} \text{ lipids}$ (Buser et al., 2006). EHMC has been quantified in crustaceans (*Gammarus* sp.), mollusks (*Dreissena polymorpha*) and in several fish species at levels reaching 133, 150 and $337 \text{ ng g}^{-1} \text{ lipids}$, respectively (Fent et al., 2010). In marine ecosystems, a recent study reported the presence of EHMC and OC in mussels collected in coastal areas where bathing activities prevail at concentrations of up to $256 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ for

EHMC and 7 112 ng g⁻¹ d.w. for OC (Bachelot et al., 2012). An experimental study on mussels showed that EHMC and OC, after punctual feeding exposure, were excreted within 24 h (Gomez et al., 2012). This last information indicate that a continuous exposure is needed for attain the levels of UVF measured by Bachelot et al. (2012) and suggest that the bioavailability of the compound and the metabolisation capacities of the exposed organism must be taken into account previously to any risk assessment.

5. Conclusion

Wastewater treatment highly impacts the occurrence and the levels of UVF in the aquatic environment. This study revealed the ubiquity and high point source UVF contamination in eastern Mediterranean sites that had received untreated effluents for decades compared to western Mediterranean sites receiving treated effluents. The concentrations observed in sediment helped to identify the influence of sources and the spatial and temporal trends. Nevertheless, transformation processes need to be studied in depth in this compartment. The behavior of OC, EHMC and OD-PABA in sediment should be studied and compared to the processes involved in other compartments (water and biota) for improving exposure assessment. Sediment should be considered as the target compartment for further studies.

This study indicates that there is a background UVF contamination level mainly due to river input that might be exacerbated in coastal bathing zones. In this case, specific management program should be implemented.

Acknowledgements

The authors wish to thank D. Rosain and A. Znidah who contributed to the experimental work. They also wish to thank the AZM and SAADE association for financial issues during H.AMINE's Ph.D studies. This project was funded by the French Agence Nationale de la Recherche (ANR), Contaminant Environnement-Santé-Travail 2009 research program (Project PEPSEA). The Laboratoire d'analyses physico-chimiques de sols, eaux, végétaux (CIRAD) provided the total organic carbon values.

References

- Bachelot, M., Li, Z., Munaron, D., Le Gall, P., Casellas, C., Fenet, H., Gomez, E., 2011. Organic UV filter concentrations in marine mussels from French coastal regions. *Science of the Total Environment* (In press).
- Balmer, M.E., Buser, H.R., Müller, M.D., Poiger, T., 2005. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes, *Environmental Science and Technology* 39, 953–962.
- Brausch, J.M., Rand, G.M., 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* 82, 1518–1532.
- Chiron, S., Minero, C., Vione, D., 2006. Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters. *Environmental Science and Technology* 40, 5977–5983.
- Christen, V., Zucchi, S., Fent K., 2011. Effects of the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) on expression of genes involved in hormonal pathways in fathead minnows (*Pimephales promelas*) and link to vitellogenin induction and histology. *Aquatic Toxicology* 102, 167–176.
- Danovaro, R., Bongiorno, L., Corinaldesi, C., Giovannelli, D., Damiani, E., Astolfi, P., Greci, L., Pusceddu, A., 2008. Sunscreens Cause Coral Bleaching by Promoting Viral Infections. *Environmental Health Perspectives* 116, 441–447.
- David, A., Fenet, H., Gomez, E., 2009. Alkylphenols in marine environments: Distribution monitoring strategies and detection considerations. *Marine Pollution Bulletin* 58, 953–960.
- David, A., Gomez, E., Aït-Aïssa, S., Rosain, D., Casellas, C., Fenet, H., 2010. Impact of Urban Wastewater Discharges on the Sediments of a Small Mediterranean River and Associated Coastal Environment: Assessment of Estrogenic and Dioxin-like Activities. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology* 58, 562–575.

Fent, K., Kunz, P., Zenker, A., Rapp, M. A., 2010. Tentative environmental risk assessment of the UV filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor. *Marine Environmental Research* 69, S4–S6.

Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2011. Fast pressurized liquid extraction with in-cell purification and analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of UV filters and their degradation products in sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 400, 2195–2204.

Giokas, D.L., Sakkas, V.A., Albanis, T.A., 2004. Determination of residues of UV filters in natural waters by solid-phase extraction coupled to liquid chromatography–photodiode array detection and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1026, 289–293.

Giokas, D.L., Salvador, A., Chisvert, A., Lampropoulou, D.A., 2005. Determination of UV-filter residues in bathing waters by liquid chromatography UV-diode array and gas chromatography–mass spectrometry after micelle mediated extraction-solvent back extraction. *Journal of Chromatography A* 1077, 19–27.

Goksoyr, A., Tollefsen, K.E., Grung, M., Loken, K., Lie, E., Zenker, A., Fent, K., Schlabach, M., Huber, S., 2009. Balsa raft crossing the Pacific finds low contaminant levels. *Environmental Science and Technology* 43, 4783–4790.

Gomez, E., Bachelot, M., Boillot, C., Munaron, D., Chiron, S., Casellas, C., Fenet, H., 2012. Bioconcentration of two pharmaceuticals (benzodiazepines) and two personal care products (UV filters) in marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*) under controlled laboratory conditions *Environmental Science and Pollution Research* (In Press).

Kameda, Y., Kimura, K., Miyazaki, M., 2011. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. *Environmental Pollution* 159, 1570–1576.

Kim, S., Carlson, K., 2007. Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices. *Environmental Science and Technology* 41, 50–57

Kunz, P.Y., Fent, K., 2006. Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of in vivo and in vitro estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish. *Aquatic Toxicology* 79, 305–324.

Lambropoulou, D. A., Giokas, D. L., Sakkas, V. A., Albanis, T. A., Karayannis, M. I., 2002. Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-p-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A* 967-2, 243–253.

Li, W., Yongmin, Ma., Changsheng, Guo., Wei, H., Keming, L., Yuqiu, W., Tan, Z., 2007. Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant. *Water research* 41, 3506–3512.

MacManus-Spencer, LA., Tse, ML., Klein, JL., Kracunas, AE., 2011. Aqueous Photolysis of the Organic Ultraviolet Filter Chemical Octyl Methoxycinnamate. *Environmental Science and Technology* 45, 3931–3937.

Massoud, M.A., El-Fadel, M., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2006 a. Factors influencing development of management strategies for the Abu Ali River in Lebanon I: Spatial variation and land use. *Science of the Total Environment* 362, 15–30.

Massoud, M.A., El-Fadel, M., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2006 b. Factors influencing development of management strategies for the Abu Ali River in Lebanon II: Seasonal and annual variation. *Science of the Total Environment* 362, 31–41.

Method for sulfur cleanup, United States, Environmental Protection Agency, EPA-3660 B. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual, United States, Environmental Protection Agency, EPA-823-B-01-002 October 2001.

Moeder, M., Schrader, S., Winkler, U., Rodil, R., 2010. At-line microextraction by packed sorbent-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of UV filter and polycyclic musk compounds in water samples. *Journal of chromatography A* 1217, 2925–2932.

Nakata, H., Murata, S., Filatreau, J., 2009. Occurrence and Concentrations of Benzotriazole UV Stabilizers in Marine Organisms and Sediments from the Ariake Sea, Japan. *Environmental Science and Technology* 43, 6920–6926.

Negreira N., Canosa P., Rodriguez I., Ramil M., Rubi E., Cela R., 2008. Study of some UV filters stability in chlorinated water and identification of halogenated by-products by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of chromatography A* 1178; 206-214.

Plagellat, C., Kupper, T., Furrer, R., De Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J., 2006. Concentrations and specific loads of UV filters in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. *Chemosphere* 62, 915–925.

Poiger, T., Buser, H.R., Balmer, M.E., Bergqvist, P.A., Muller, M.D., 2004. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. *Chemosphere* 55, 951–963.

Ricci, A., Michelle, N., Chrétien, N., Maretti, L., Scaiano, J.C., 2003. TiO₂-promoted mineralization of organic sunscreens in water suspension and sodium dodecyl sulfate micelles. *Photochemical and Photobiological Sciences* 2, 487–492.

Ricking, M., Schwarzbauer, J., Franke, S., 2003. Molecular markers of anthropogenic activity in sediments of the Havel and Spree Rivers (Germany). *Water Research* 37, 2607–2617.

Rodil, R., Moeder, M., 2008a. Development of a method for the determination of UV filters in water samples using stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1179, 81–88.

Rodil, R., Moeder, M., 2008b. Development of a simultaneous pressurised-liquid extraction and clean-up procedure for the determination of UV filters in sediments. *analytica chimica acta* 612, 152–159.

Rodil, R., Schraderb, S., Moeder, M., 2009. Non-porous membrane-assisted liquid liquid extraction of UV filter compounds from water samples. *Journal of Chromatography A* 1216, 4887–4894.

SOER (State of the Environment Report), 2001. Ministry of environment and the Lebanese environment and development observatory. ECODIT, 240 pp.

Standard Operating Procedure (SOP) № 5-192-05 for soil/sediment extraction for trace level semi-volatile organic contaminant analysis-Copper activation.

Zucchi, S., Ieronimo, A., Fent, K., 2010. Alteration of gene expression by UV-filters ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) and benzophenone-4 (BP4) in zebra fish (*Danio rerio*) determined by microarrays and qPCR. *Comparative Biochemistry and Physiology A* 157, S29–S30.

Figures and Tables

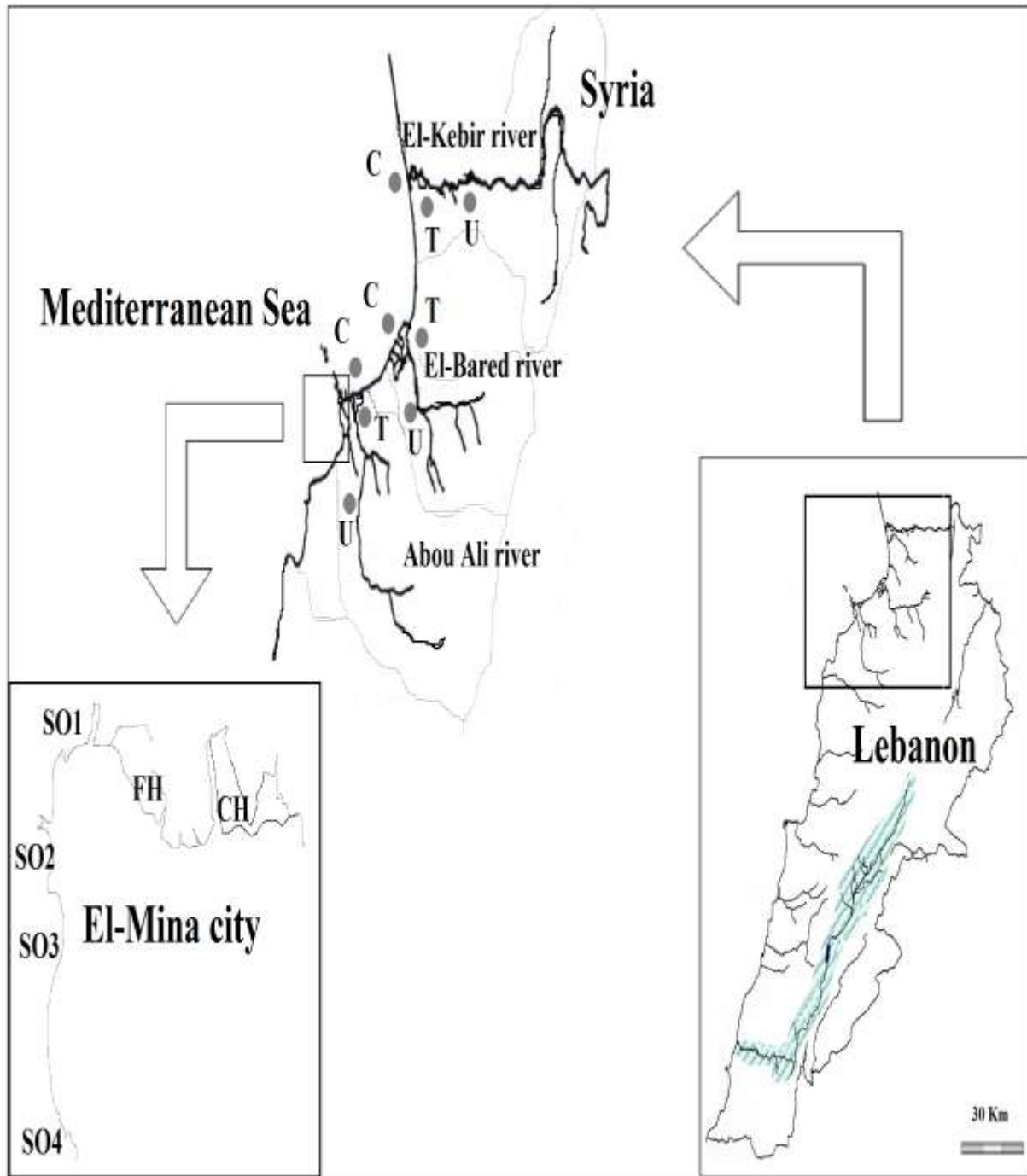


Fig. 1. The locations of the sampling zones in the eastern Mediterranean.

U, T, C refer respectively to the upstream, transition and coastal zones along the three rivers.

CH, FH, SO refer respectively to the commercial harbor, the fishing harbor and sewage outfalls along El Mina city coastline.

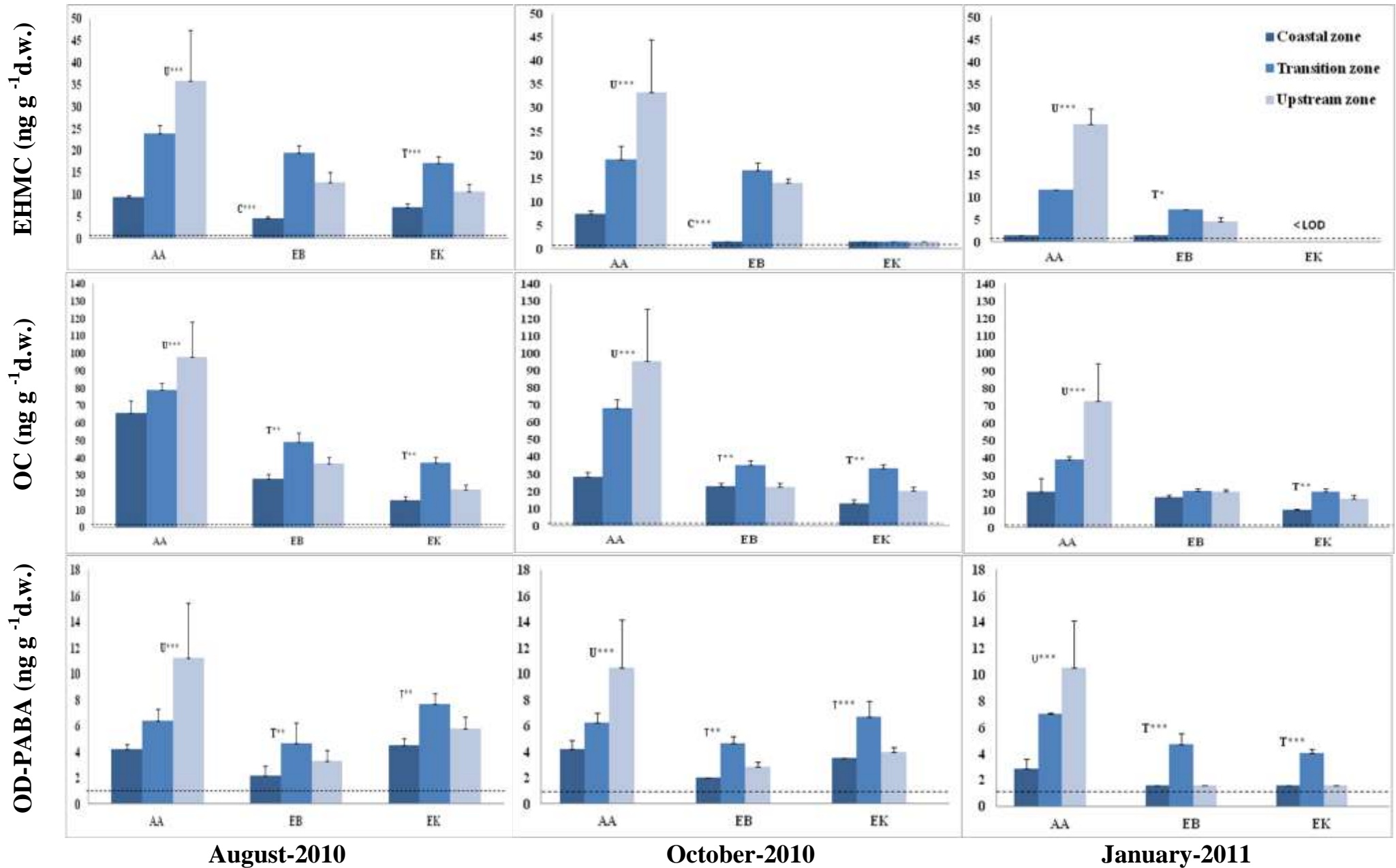


Fig. 2. EHMC, OC and OD-PABA concentrations in surface sediments from Abu Ali (AA), El Bared (EB) and El Kebir (EK) rivers of north Lebanon for the three sampling campaigns (----- LOD). C, T and U refer to the coastal, transition and upstream zones, respectively. The *P*-values indicate significant difference (Post Hoc test – Fisher LSD) between mean values of the studied variable from one sampling zone to the two remaining zones at the 95.0% confidence level. *P* < 0.05 *, *P* < 0.01 **, *P* < 0.001***.

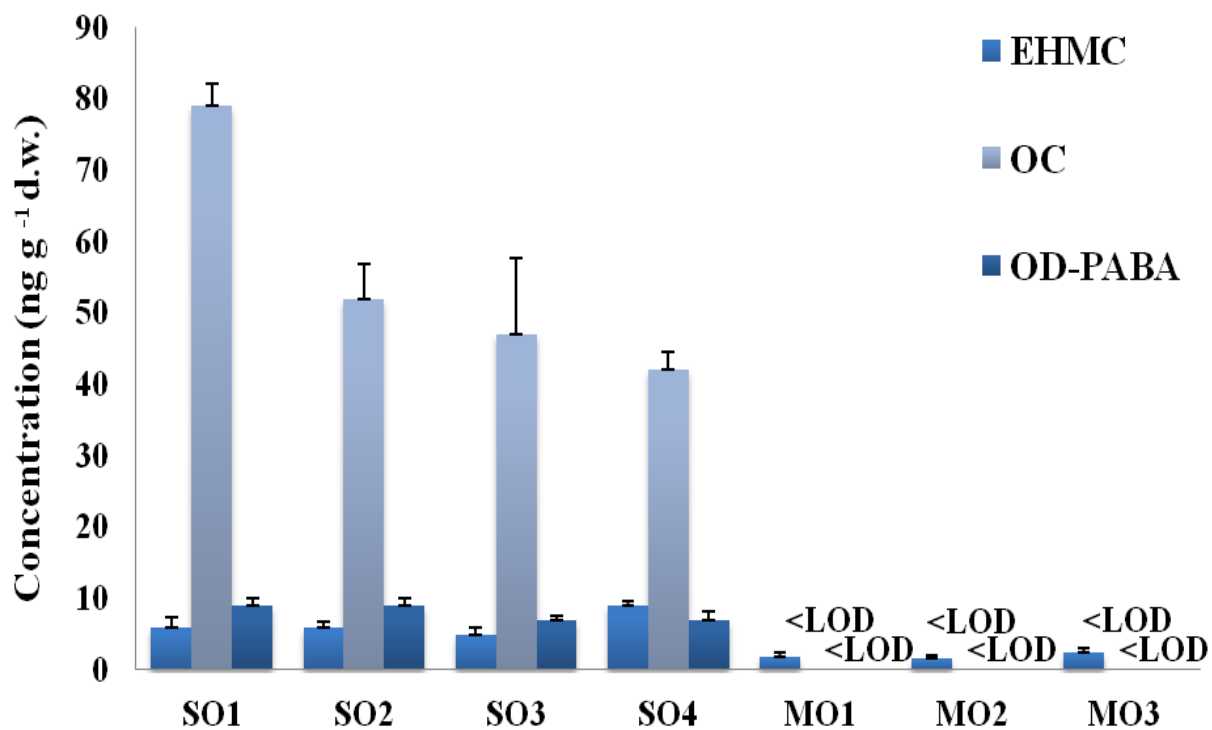


Fig. 3. EHMC, OC and OD-PABA concentrations in surface sediments receiving sewage outfall discharge in the eastern Mediterranean (SO1, SO2, SO3 and SO4) along El-Mina city coastline, and a submarine outfall in the western Mediterranean (MO1, MO2 and MO3).

Table 1

Environmental levels of ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC), octocrylene (OC) and ethylhexyl dimethyl PABA (OD-PABA). Aqueous and solid matrix concentrations are expressed in ng L⁻¹ and ng g⁻¹ dry weight (d.w.), respectively, nd: not detected.

Matrix		Location	EHMC	OC	OD-PABA	Reference
WWTP	Influent	Switzerland	500-19 000	100-6 100		Balmer et al. (2005)
		Germany	1732	5322	nd	Rodil et al. (2009)
	Effluent	Switzerland	< 10-100	< 10-270		Balmer et al. (2005)
		Germany	nd	179	nd	Rodil et al. (2009)
		Japan	12	nd	nd	Kameda et al. (2011)
Surface water	Sewage sludge	Switzerland	10-390	320-18740		Plagellat et al. (2006)
	Streams	Japan	21-260	6-14	2	Kameda et al. (2011)
	Lakes	Japan	18	1	5	Kameda et al. (2011)
	Rivers (highly polluted)	Japan	125-1040	nd	nd	Kameda et al. (2011)
	Rivers (moderately polluted)	Japan	12-91	1	1-2	Kameda et al. (2011)
Recreational water	Swimming pools	Greece			nd	Lambropoulou et al. (2002)
		Greece	4.5			Giokas et al. (2004)
	Game pools	Greece			2100	Lambropoulou et al. (2002)
		Greece	3.8-4.4			Lambropoulou et al. (2002)
		Greece	3.0			Giokas et al. (2004)
	Shower wastes	Greece			5300-6200	Lambropoulou et al. (2002)
		Greece	4.1			Giokas et al. (2004)
	Bathing water (12 h PM)	Greece	7.4			Giokas et al. (2005)
	Bathing water (15 h PM)	Greece	10.7			Giokas et al. (2005)
	Recreational lakes	Switzerland	< 2 - 26	< 2		Poiger et al. (2004)
		Switzerland	< 2 - 19	< 2 - 27		Poiger et al. (2004)
		Germany	3009	4381	nd	Rodil et al. (2009)
Sea water		Germany	< LOD-20	10-250	2	Rodil and Moeder (2008a)
	Ionian Sea	Greece			nd	Lambropoulou et al. (2002)
	Ionian Sea	Greece	nd			Giokas et al. (2004)
	Pacific Ocean (microlayer)	Polynesia	13-92			Goksoyr et al. (2009)
Surface sediments	Havel and Spree rivers	Germany	nd-4			Ricking et al. (2003)
	Rivers (highly polluted)	Japan	2.2-9.6	2.7-50.0	nd	Kameda et al. (2011)
	Rivers (moderately polluted)	Japan	3.8-30.0	0.4-8.1	nd	Kameda et al. (2011)
	Ebro river	Spain	nd-42	nd-2400	nd-5.2	Gago-Ferrero et al. (2011)
	Lakes (recreational)	Germany	14-34	61-93		Rodil and Moeder (2008b)
	Lakes	Japan	2.0-8.0	1.0-12.0	nd	Kameda et al. (2011)
	Streams	Japan	3.0-101.0	3.0-635.0	nd	Kameda et al. (2011)

Table 2

Sampling locations in the eastern and western Mediterranean sites.

River / Inhabitants	Zone	Distance* (km)	Altitude (m)	Description
East Mediterranean				
Abu Ali (AA) / 600 000	C (n=3)	0	0	Major urban complex: Tripoli (350 000 inhab.)
	T (n=3)	0	0	Sewage outfalls
	U (n=5)	0.2-9.5	2-33	Dump site leachate discharge and sewage outfalls
El-Baréd (EB) / 198 000	C (n=3)	0	0	Major urban complex: Camp (50 000 inhab.)
	T (n=3)	0	0	Sewage outfalls
	U (n=3)	0.1-3.1	1.5-40	Urban areas and agricultural areas
El-Kébir (EK) / 400 000	C (n=3)	0	0	Syrian and Lebanese sites
	T (n=3)	0	0	Sewage outfalls
	U (n=5)	0.2-6.5	2-45	Residential and agricultural area (poultry farms)
El-Mina (M) / 53 000	CH (n=1)	0		Commercial harbor
	FH (n=1)	1.8		Fishing harbor
	SO (n=4)	3.6-10.5		Sewage outfalls
West Mediterranean				
Lez river / 315 000	LR (n=1)			Downstream WWTP
Coastal lagoons	CL (n=2)			Arnel (area: 475 ha, average depth: 0.4 m) Mejean (area: 550 ha, average depth: 0.7 m)
Marine outfall / 400 000	MO (n=3)			

* km from river's mouth and km from CH in the El-Mina coast

n: sampling sites, C, T and U zones: rivers coastal, transition and upstream zones, CH: commercial harbors, FH: fishing harbors, SO: sewage outfalls along the El-Mina coastline, LR, CL and MO: Lez river, coastal lagoons and WWTP marine outfall.

Table 3

Analytical parameters used for quantification of EHMC, OC and OD-PABA in GC-MS/MS mode.

Compound	Parent ion	Excitation amplitude (V)	Qz	Quantification ions	Retention time (min)
EHMC	178	1.3	0.3	121+132+161	Z-19.83
					E-21.99
OC	248	1.45	0.3	220+165	24.35
OD-PABA	165	1.3	0.45	91+118+148	21.69

Table 4

Linear correlation coefficient, recovery, accuracy, relative standard deviation (RSD, n=6), limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of UV filter analyses in sediment. r^2 was calculated over a concentration range of 1 to 50 ng g⁻¹ d.w.

Compound	Correlation coefficient (r^2)	Recovery (%) 5 ng g ⁻¹ d.w. 25 ng g ⁻¹ d.w. 50 ng g ⁻¹ d.w.	Accuracy (%)	RSD (%)	LOD ng g ⁻¹ d.w.	LOQ ng g ⁻¹ d.w.
EHMC	0.997	111 ± 12	+11	9	1.5	5.0
		99 ± 8	-1	12		
		113 ± 11	+13	10		
OC	0.995	108 ± 12	+8	9	2.0	6.0
		97 ± 9	-3	11		
		115 ± 11	+15	10		
OD-PABA	0.995	101 ± 10	+1	10	1.5	5.0
		98 ± 9	-2	11		
		104 ± 9	+4	12		

**Chapitre 5. Les alkylphénols et les alkylphénols
polyéthoxylés dans les sédiments et les eaux des zones
de transition et des zones côtières Est-
Méditerranéennes impactées par des déversements des
eaux usées non traitées.**

Les alkylphénols et les alkylphénols polyéthoxylés dans les sédiments et les eaux des zones de transition et des zones côtières Est-Méditerranéennes impactées par des déversements des eaux usées non traitées.

Présentation de l'article

Alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates contamination from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones in a developing country.

La distribution des AP et des AP_nEO dans le milieu aquatique a été documentée dans des nombreux pays. Les dynamiques spatiale et saisonnière de ces contaminants dans les sédiments côtiers, en particulier en Méditerranée orientale, sont moins connues. Dans ces zones les sources de contamination restent très diverses (eaux usées non traitées d'origines essentiellement urbaines, activités agricoles, lixiviat des décharges, etc.), et les AP_nEO sont encore largement utilisés (Gong et al. 2011; Guruge et al. 2011).

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis d'établir un modèle de contamination commun dans les trois bassins versants pour les AP et les AP_nEO : les concentrations ont montré une variation spatiale significative suivant un ordre décroissant en allant des zones de transition, vers l'amont alors que la côte présente les concentrations les plus faibles. Ce gradient a été observé pour les trois campagnes d'échantillonnage à la fois pour les composés nonylphénoliques (NPm, 4n-NP, NP₁EO et NP₂EO) et les composés octylphénoliques (4-t-OP, OP₁EO et OP₂EO). Les résultats obtenus suggèrent que les AP et les AP_nEO rejetés avec les eaux usées peuvent être localement piégés dans les sédiments à des concentrations élevées, en particulier dans les zones de transition. Ces zones sont à l'origine de la contamination de l'environnement côtier des trois rivières en absence des apports marins. La présence d'une telle contamination est en conséquence attribuée aux rejets continentaux domestiques et agricoles, et au manque des stations d'épuration. Nos résultats globaux indiquent que les concentrations des AP et des AP_nEO mesurées dans les sédiments des trois rivières étudiées et du littoral d'El-Mina peuvent être classées parmi les niveaux les plus élevés détectés dans le pourtour du bassin Méditerranéen.

Les prélèvements d'eau ont montré que les AP et les AP_nEO sont largement présents à l'état dissous dans les masses d'eaux dans les zones de transition ainsi que dans les sites portuaires. Ils présentent des concentrations maximales dans la zone de transition de la rivière d'Abou Ali (site recevant le lixiviat de la décharge de Tripoli) et dans les ports (7 800 et 3 650 ng L⁻¹ pour la somme des 3 AP et la somme des 4 AP_nEO, respectivement). Les AP sont plus fréquemment détectés (80% des échantillons) que les AP_nEO (72%) dans l'eau. Les concentrations les plus faibles en AP et en AP_nEO (<LQ) ont été principalement observées dans l'environnement côtier des trois rivières alors que les eaux prélevées dans les ports, en zone de transition et dans les sites de déversement du lixiviat en amont de la rivière Abou Ali présentent les concentrations maximales (7 800 ng L⁻¹ dans le port commercial).

Des tableaux de résultats « eau » sont fournis en Annexe 5.

L'objectif du présent travail est d'évaluer la pollution des zones côtières par sept AP et AP_nEO, afin de déterminer leurs modes de transformation dans ces environnements. Trois rivières (El-Kébir, El-Baréd et Abou Ali) en Méditerranée orientale, leur environnement côtier y compris les zones de transition, ainsi que la côte d'une petite ville (El-Mina) ont été sélectionnés pour cette étude. Trois campagnes de prélèvements de sédiments ont été menées pendant les saisons sèche (août et octobre) et humide (janvier). Pour une meilleure compréhension de l'impact des rejets directs des eaux usées, plusieurs sites côtiers touchés par le déversement d'eaux usées non traitées pendant des décennies ont également été échantillonnés. Ce travail donne un premier aperçu pour comprendre la dynamique des AP et APEO en milieu côtier, représentatif de la situation de la région Est de la Méditerranée. Les résultats ont donné un premier aperçu de la contamination des sédiments avec des concentrations totales comprises entre 346,7 and 3 055,1 ng g⁻¹ p.s. La variation des concentrations entre saisons est très réduite, inférieure à 13%. Les composés nonylphénoliques (NP_m, 4n-NP, NP₁EO, NP₂EO) représentent entre 68 et 82% de la somme totale des composés alkylphénoliques analysés. La rivière la plus contaminée est Abou Ali, suivie d'El-Kébir puis El-Baréd.

La distribution entre les composés nonylphénoliques, tout comme celle obtenue pour les composés octylphénoliques aboutissent à un comportement type par rivière. A Abou Ali, la proportion des nonylphénols éthoxylés (NP₁EO and NP₂EO) décroît entre la zone amont (U, 70-75%), la zone de transition (T, 25-35%) et presque disparaît en zone côtière (0-10%). A El-Kébir, la proportion des nonylphénols éthoxylés (NP₁EO and NP₂EO) varie entre 53 et 68% avec la

plus forte proportion en zone côtière. A El-Baréd les résultats ressemblent à ceux obtenus à EK, avec des proportions comprises entre 58 et 90% et la plus forte proportion se retrouvant en zone cotière.

La discussion de l'article aborde les points suivants :

- A quels niveaux de contamination des sédiments par des AP et des AP_nEO peut on placer les zones de transition des trois rivières Est-Méditerranéennes et leurs environnements côtiers en comparaison avec d'autres sites Méditerranéens et ceci en fonction des types de rejets.
- Quel peut être l'origine des AP et des AP_nEO mesurés dans les sites analysés : apports marins ou rejets continentaux ?
- Quel peut être l'impact de la saison et de la variation du débit sur les niveaux de contamination et sur la biodégradation de ces contaminants.
- Quelle peut être l'influence des conditions environnementales et des apports sur la dynamique de ces polluants entre le milieu aquatique continental (rivière-zone de transition) et le milieu côtier
- A quel niveau pourra-t-on parler de biodisponibilité et de risque écotoxicologique lié à la présence des AP et des AP_nEO dans l'environnement aquatique Est-Méditerranéen.

Alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates contamination from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones in a developing country.

Abstract

The presence of Alkylphenol polyethoxylates (APEO) in the environment is solely a consequence of anthropogenic activity where they are biodegraded to shorter-chain and subsequently generate more persistent and lipophilic alkylphenols (AP), such as nonylphenol (NP) and octylphenol (OP), under aerobic and/or anaerobic conditions. The high log K_{ow} of AP and APEO (4.00-4.48) suggests that most of them entering rivers tend to become associated with particulate matter and ultimately sediments. The aim of this study was to obtain a first overview of levels of three AP (NP_m, 4n-NP and 4-t-OP) and four APEO (NP₁₋₂EO and OP₁₋₂EO) in coastal areas subjected to river inputs, untreated wastewater discharges and dumpsite leachates. We selected three eastern Mediterranean rivers that have been impacted for decades by untreated wastewater release and collected sediment in the coastal zone during the hot and humid seasons. The analysis revealed the ubiquity and high point source contamination by AP and APEO with total concentrations ranging between 346.7 and 3055.1 ng g⁻¹ d.w. The distribution among the investigated compounds based on site-dependent analysis showed a clear contrast between the three rivers depending on discharges types. AP and APEO concentrations showed a significant spatial variation following a decreasing order between transition, upstream and coastal zones. This gradient was observed for the three sampling campaigns for both nonylphenolic and octylphenolic investigated compounds. The results of this study indicate that there is a coastal background contamination by APEO from river input that could be reduced by photo/biodegradation in transition zones, especially under anoxic conditions, leading to high AP concentrations in these zones.

Keywords: alkylphenols, alkylphenol polyethoxylates, sediment, transition zones, Mediterranean coast, wastewater.

1. Introduction

Alkylphenol polyethoxylates (APEO) are the world's third largest group of non-ionic surfactants used in household, agricultural and industrial applications with annual global production of 500 000 tons (Renner, 1997). They have been widely used in domestic detergents, pesticide formulations and industrial products, such as textiles, coatings, paints, lube oils, fuels, metals, plastics, rubber, pulp and paper (Mutsuga et al., 2003). Their presence in the environment is solely a consequence of anthropogenic activity. Some 60% of used APEO are discharged into the aquatic environment (Chen et al., 2006; Renner, 1997) where they are biodegraded in shorter-chain compounds and consequently generate more persistent and lipophilic alkylphenols (AP), such as nonylphenol (NP) and octylphenol (OP), under aerobic (Jonkers et al. 2001) and/or anaerobic conditions (Giger et al., 1984; Ying et al., 2002) NP and OP are known to be more toxic than their ethoxylated precursors and to mimic the effect of the estrogen hormone (Renner, 1997).

AP and APEO enter the environment primarily via industrial and municipal wastewater treatment plant (WWTP) effluents (liquid and sludge), but also via direct input such as through pesticide application. The high log K_{ow} of AP and APEO (4.00-4.48) suggests that most of them entering rivers tend to become associated with particulate matter and ultimately sediments. Many studies have demonstrated that sediment in the vicinity of wastewater discharges, especially in proximity of industrialized/urban areas, are heavily impacted by those contaminants (Ahel et al., 1994; Choi et al., 2011; Ferguson et al., 2001; Gong et al., 2011; Navarro-Ortega et al., 2010; Petrovic et al., 2002; Wang et al., 2011) with NP and NPEO concentrations reaching 16 198 and 30 000 ng g⁻¹ dry weight (d.w.) respectively (Ferguson et al. 2001; Gong et al., 2011). NP is proposed as an industrial wastewater/sewage tracer.

AP and APEO have been widely investigated in freshwater ecosystems around the world (Bennie et al., 1997; Blackburn et al., 1999; Bester et al., 2001; Basheer et al., 2004; Ferguson et al., 2001; Isobe et al., 2001; Jonkers et al., 2003; Lye et al., 1999; Li et al., 2004; Naylor et al., 1998; Rice et al., 2003; Shao et al., 2005; Tsuda et al., 2000). In contrast, their presence in coastal and marine ecosystems is not as well-documented as in freshwater ecosystems, especially in the Mediterranean basin and precisely in the sediment compartment. Few studies had focused on the contamination of coastal area by AP and APEO. Gonzales et al. (2004) had reported a marine

sediment impacted by WWTP effluents (Spain) leading to concentrations between 25 and 1 731 ng g⁻¹ d.w. of nonylphenols in mixture (NPm). David et al. (2010) reported NPm levels between 4 and 660 ng g⁻¹ d.w. in sediment from French coastal lagoons under anthropogenic pressure, while 4-tert-Octylphenol (4-t-OP) was below quantification limits. A single study reported the levels of both AP and APEO in marine sediment collected in the Mediterranean coastal area of Thessaloniki in northern Greece (Arditsoglou and Voutsas; 2008) impacted by urban, industrial and agricultural activities, either directly or through rivers and streams input. NPm concentration reached 266 ng g⁻¹ d.w., nonylphenol monoethoxylate (NP₁EO) and nonylphenol diethoxylates (NP₂EO) reached 137 ng g⁻¹ d.w. and 94 ng g⁻¹ d.w., respectively, 4-t-OP and octylphenol diethoxylates (OP₂EO) estimated values were 8.0 ng g⁻¹ d.w. and 12.7 ng g⁻¹ d.w., respectively, while octylphenol monoethoxylate (OP₁EO) was not detected.

The presence of APEO and their transformation products (NP₁EO, NP₂EO, NPm) in sediment is determined by the inputs, transformations in the WWTPs and in the receiving environment including sediment. In freshwaters, the mainly degradation route is the oxidative-hydrolytic pathway, the main metabolites are the alkylphenol ethoxycarboxylates (APEC), followed by the doubly oxidized APEO metabolites (CAPEC) (Jonkers et al., 2001, Di Corcia et al., 1998; Jonkers et al., 2001). In marine waters and sediment, degradation is described through the non-oxidative hydrolytic pathway, resulting in short-chain APEO and AP such as NP and OP (Giger et al., 1984; Ying et al., 2002). In estuarine environments, biodegradation by both the oxidative and the non-oxidative routes have been reported (Jonkers et al., 2003; Marcomini et al., 2000). Studying vertical profile of AP and APEO in sediment cores collected in Beipaiming Channel (North China) and in Jamaica Bay (USA) impacted by WWTP discharges, Ferguson et al. (2003) noticed higher AP concentrations in surface layers than in deeper layers of sediment and found evidence of *in situ* diagenetic conversion of NP₁EO to NP in the upper portion of the sediment. In a marine sediment core, Shang et al. (1999) noticed that NPEO are preserved for a very long time once they are deposited in marine sediments with little degradation occurring in the sediments. In contrast, Jonkers et al. (2005a) reported both short and long chain NPEO in marine sediments, indicating that biodegradation does occur to some extent in this compartment. Nevertheless, it seems that degradation of AP and APEO is low in sediments.

Despite the information that has been reported on the occurrence of AP and APEO distribution in the aquatic environment, only very limited studies have been carried out in order to

study their occurrence and fate in transition and coastal areas especially in the eastern Mediterranean environments. In these zones, source of contamination can be various (i.e., untreated wastewaters from mainly urban origins, agricultural activities, leachate from dump sites, etc.), and APEO are still extensively used (Gong et al., 2011; Guruge et al., 2011). A determination of several different AP and APEO, especially those of shorter ethoxylate chains, should give a first overview of the mechanisms involved in their accumulation and/or degradation in coastal areas.

The aim of the present work was to assess the pollution of coastal areas by seven AP and APEO in order to determine their patterns of transformation in these environments. For this purpose, three eastern Mediterranean rivers, their transition zone and coastal discharge area, were selected for sampling of sediments during the dry and wet periods. For a better understanding on the impact of direct discharge of sewage, several coastal sites impacted by the release of untreated wastewater for decades were also sampled. This work gives a preliminary approach for understanding AP and APEO dynamics in coastal environment that represent the typical situation in the eastern Mediterranean area.

2. Materials and methods

2.1. Reagents and standards

Technical 4-nonylphenol monoethoxylate and diethoxylates (NP₁EO and NP₂EO), octylphenol monoethoxylate and diethoxylates (OP₁EO and OP₂EO), 4-*n*-nonylphenol (4n-NP) and the mixture of nonylphenols with branched side chain (NPm), were supplied by Sigma-Aldrich (OEKANAL-Fluka Analytical, USA). Technical 4-*tert*-octylphenol (4-t-OP) was obtained from Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany).

The deuterated standard 4-*n*-nonylphenol-2,3,5,6-D₄ (4n-NP-D₄) obtained from CDN (ISOTOPEs, Canada) and 4-(3,6-Dimethyl-3-heptyl)-phenol-3,5-D₂ diethoxylates (NP₂EO-D₂) supplied by Sigma-Aldrich (USA), were used as internal standards to perform analytes' quantification and recoveries.

The derivatization reagent N, O-bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) was obtained from Sigma-Aldrich. Hydrochloric acid was obtained from Riedel-de-Haën (Sigma-Aldrich, Seelze, Germany). All solvents used for extraction and analysis were of pesticide

quality, or HPLC grade ultra pure and were supplied by SDS, Carlo Erba. Copper granules (diameter: 0.2 and 0.6 mm) were supplied by Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Anhydrous sodium sulfate was dried at 110°C for 8 hours prior to use.

Standard mixtures were prepared in ethanol and used to spike sediments for quality control. All solutions were stored in the dark at -20°C prior to use. Investigated alkylphenols and alkylphenols ethoxylates, abbreviations, and relevant physical data are shown in Table 1.

2.2. Sampling campaigns and sampling sites

Three sampling campaigns were conducted at 37 sampling sites in August 2010, October 2010 (dry period) and January 2011 (wet period). 31 sites were located in the upstream (U), transition (T) and coastal zones of three Lebanese rivers: El-Kebir river (EK), El-Bared river (EB) and Abu Ali river (AA). Six sites were positioned in sectors on the El-Mina coastline (M) corresponding to specific activities: one commercial harbor (CH), one fishing harbor (FH) and four sewage outfalls, numbered from 1 to 4 (SO1, SO2, SO3 and SO4) from north to south along M (Table 2 and Fig. 1).

A Mediterranean climate prevails, with a moderately warm dry summer ($30 \pm 3^\circ\text{C}$) and a moderately cold, windy, and wet winter ($13 \pm 4^\circ\text{C}$). Around 80-90% of the precipitation occurs between November and March, resulting in a torrential flow regime in the three rivers. Low flows occur in dry periods between July and October. The three selected rivers are mainly submitted to urban and agricultural pressure. The population levels in the river catchments are 400 000, 198 000 and 600 000 inhabitants, respectively, in EK, EB and AA (Table 2). AA is also impacted by the industrial activity around the city of Tripoli situated in the coastal site (Massoud et al., 2006 a, b). The coastal marine environment of AA is subjected to river inputs, untreated wastewater discharges and Tripoli dumpsite leachates. All activities at the studied watershed generated an average annual discharge rate estimated in 2001 at 190 million m^3 , 282 million m^3 and 262 million m^3 for EK, EB and AA, respectively (SOER, 2001). No data on more recent discharge rates were available. El-Mina is a coastal city of 53 000 inhabitants (Municipality of Tripoli, 2011), where six specific sectors of activity were chosen, depending on their proximity to potential sources of organic and chemical contamination (harbor, dumping site, untreated wastewater discharge, etc.).

2.3. Samples collection and treatment

500 g of surface sediment (0-20 cm depth) was collected, in accordance with EPA methods (2001), with a stainless steel grab sampler. After collection, sediments were homogenized, air dried, sieved and the fraction below 2 mm was collected in aluminum boxes, frozen and then freeze-dried and stored in a dark and dry environment until analysis.

At the sampling site, water salinity and dissolved oxygen (DO) were measured. Salinity measurements were based on the standard method 4500-Cl-B (argent metric method) and DO was measured with a membrane electrode (Multi-Parameter Instrument: WTW, Multi 340 i) according to the standard 4500-O-G method.

2.4. Extraction, purification and derivatization

5 ± 0.1 g of homogenated samples were extracted via microwave-assisted extraction in a Multiwave 3000 (Anton Paar) with 30 mL of an acetone/heptane mixture (1:1, v:v) after addition of the internal standards. The extraction temperature was increased to 115 °C within 15 min. After extraction, the liner was rinsed with three portions of 5 mL acetone/heptane mixture. In the extract, 1-2 g of activated copper granules were added for 1-2 h to remove sulfur. Copper granules were activated by the Standard Operating Procedure N° 5-192-05 and the EPA method 3660B. Extracts were then filtered (0.2 µm GF-C) through 10 g of anhydrous sodium sulphate, rotary evaporated to dryness and redissolved in 1.0 mL of heptane. The presence of investigated compounds in sediment was confirmed by extraction and analysis of duplicates.

Prior to the analysis by GC-MS, both standard solutions and sediment extracts were derivatized in a reaction vial by adding N, O-bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA). The derivatization process was performed by adding 200 µL of 4-(3,6-Dimethyl-3-heptyl)-phenol-3,5-d₂ diethoxylate, used as internal standard, to 200 µL of the sediment extract. Aliquot of 100 µL of BSTFA was added into the reaction vial that was sealed and kept at 70°C for 30 min. An aliquot of 1 µL of the derived extract was injected twice for GC-MS determinations with selected ion monitoring mode (SIM).

2.5. GC-MS analysis

Analysis was carried out on a GC Ultra trace 3000 (Thermo) connected to an ion trap mass spectrometer (MSn) detector Polaris Q (Thermo). An SGE-BPX5 capillary column (30 m, 0.25 mm I/D, 0.25 μ m film thickness) was used. 1 μ L was injected with an autosampler (AI 3000) in splitless mode at 250°C. Helium was used as carrier gas at a flow rate of 1.7 ml min⁻¹. The GC temperature program was as follows: 80°C, 0.5 min isothermal, 20°C min⁻¹ to 160°C, then at 7°C min⁻¹ to 270°C, finally at 20°C min⁻¹ to 300°C, followed by an isothermal hold of 5 min. The ion trap source and the GC-MS interface temperatures were set at 220°C and 300°C respectively. Data were acquired in the selected ion monitoring (SIM) for internal standards and the investigated AP and APEO. The quantification ion peaks (m/z) and retention times are listed in Table 1. Peak detection and integration were carried out using Xcalibur software (Thermo). Positive identification of each target compound was based on acceptance criteria of its retention time as well as relative intensities of quantification and confirmation ions.

2.6. Quantification and quality control

Spiked samples were analyzed as described above together with a blank sample. A procedural blank was performed with every set of six samples. The linearity (n=7) of the analytical procedure was verified by spiking samples with the investigated AP and APEO over a concentration range of 1 to 50 ng g⁻¹ d.w. (Table 3). The concentration of the investigated analytes in the samples was calculated by rationing the analyte integrated peak area with those of the internal standards and was expressed as nanograms per gram on a sediment dry weight basis. Since there are no reference sediments for the analysis of AP and APEO, recovery studies were conducted with surface sediments spiked with known amounts of the analytes (six replicates of three concentrations: 5, 25 and 50 ng g⁻¹ d.w.). The average recoveries, assessed by subtraction concentration observed in non-spiked samples from those spiked, ranged from 92 to 113% (Table 3). Internal standards recoveries of 4n-NP-D4 and NP₂EO-D2 ranged between 95% and 107%.

The accuracy, calculated as the percent deviation of the mean observed concentrations from the nominal concentration, was under 14%. The precision was evaluated by analyzing spiked samples (three replicates) during three different days. The RSD values obtained were under 13%. The limits of detection (LOD) and the limits of quantification (LOQ) were

determined as the concentrations which would give three and ten times, respectively, the standard deviation of the peak area for six replicates of the blank sample. LOD and LOQ were respectively 1.0 and 4.0 ng g⁻¹ d.w. for NPm, 4n-NP and 4-t-OP, and 1.5 and 5.0 ng g⁻¹ d.w. for NP₁EO and NP₂EO, and 2.0 and 6.0 ng g⁻¹ d.w. for OP₁EO and OP₂EO (Table 3). The concentrations were reported as below LOD and LOQ, if the peak area was not greater than a signal-to-noise (S/N) ratio of 3 times and 10 times the blank values respectively.

2.7. Statistical analysis

The software package SPSS (Statistical Package for Social Sciences) version 19.0 was employed for statistical analysis. Assumption tests of normality and equal variance were performed before ANOVA. The Kolmogorov–Smirnov test and Levine’s test were applied to test normal distribution and homogeneity of variance respectively. An adjustment or transformation stage was necessary if the variables distribution is not normal. One-way analysis of variance (ANOVA) followed by Tukey's HSD and Fisher's LSD multiple comparison tests (MCT) were applied, respectively, to assemble sites based on their salinity into homogeneous subsets or zones (C, T and U). Arithmetic means and relative standard deviations (RSD) were provided to express the average concentrations of AP, APEO and physical parameters. A one-way ANOVA test was used to investigate differences between a specific sample variable (AP and APEO concentration) from one sampling period to another (August-October and January) and from one sampling zone to another (C, T and U) for the three rivers (EK, EB and AA) and El-Mina coastline (M). When significant differences between means were detected ($P < 0.05^*$, $P < 0.01^{**}$, $P < 0.001^{***}$), MCT were carried out to evaluate them.

3. Results

Chemical analysis of AP and APEO showed total concentrations ranging between 346.7 and 3 055.1 ng g⁻¹ d.w. Relative standard variation between the three sampling campaigns was under 13% for every measured compound indicating no temporal variation for AP and APEO in our sediments. As expected nonylphenolic (NPm, 4n-NP, NP₁EO, NP₂EO) compounds shared 68 to 82 % of the total alkyphenolic compounds. The highest concentrations were observed in AA followed by EK, and finally EB for the three sampling campaigns (Figure 2). AA had the highest AP concentrations (145.0-2 022.1 ng g⁻¹ d.w.), followed by EK (114.0-593.4 ng g⁻¹ d.w.), and finally EB (17.5-290.4 ng g⁻¹ d.w.). For APEO, AA (<2.0-1 033.0 ng g⁻¹ d.w.) and EK

(312.2-926.3 ng g⁻¹ d.w.) had similar concentrations except in coastal sites while EB showed the lowest concentrations (285.0-551.5 ng g⁻¹ d.w.).

Three zones were characterized in each river; the upstream (U), transition (T) and coastal (C) zones that had salinities of 0.08, 0.26 and 32 g L⁻¹, respectively. DO did not differentiate the zones, but exhibited hypoxia in T zone (1.6 ± 0.2 mg L⁻¹) during the dry season in AA. A common pattern was established in the three watersheds for AP and APEO. Their concentrations showed a significant spatial variation following a decreasing order between T, U and C. This gradient was observed for the three sampling campaigns for both nonylphenolic (NPm, 4n-NP, NP₁EO, NP₂EO) (Figure 3A) and octylphenolic compounds (4-t-OP, OP₁EO, OP₂EO) (Figure 3B).

The distribution among the investigated nonylphenolic compounds needs a site-dependent analysis (Figure 4A). For AA, the proportion of ethoxylates (NP₁EO and NP₂EO) decreases from 70-75% in U zone to 25-35% in T zone, and almost disappear (0-10%) in C zone. For EK, the proportion of ethoxylates (NP₁EO and NP₂EO) was between 53 and 68% and the highest proportion was found in C zone, which contrast with results observed in AA. For EB, the proportion of ethoxylates (NP₁EO and NP₂EO) was between 58 and 90% and the highest proportion was found in C zone, which match with results observed in EK and clearly contrast with AA results. In EB and EK rivers NP₂EO were always at higher concentrations than NP₁EO, while in AA river NP₁EO were always at higher concentrations than NP₂EO.

The distribution among the investigated octylphenolic compounds approached by a site-dependent analysis showed similar pattern than nonylphenolic compounds (Figure 4B). For AA, the proportion of ethoxylates (OP₁EO and OP₂EO) decreases from 86-89% in U zone to 71-75% in T zone, and almost disappear (0-21%) in C zone. For EK and EB, the proportion of ethoxylates (OP₁EO and OP₂EO) was between 72 and 100% and the highest proportion was found in C zone, which contrast with results observed in AA. In EB and EK rivers OP₂EO were always at highest concentrations than OP₁EO, while in AA river OP₁EO were always at highest concentrations than OP₂EO.

Along the El-Mina coastline (Figure 5), the AP and APEO were detected in all sediments at the same levels for the three sampling campaigns, with no significant temporal trend. The highest concentrations were measured in the commercial harbor (CH) (697.5 ± 58.2 and $599.0 \pm$

53.2 ng g⁻¹ d.w. for AP and APEO, respectively) in comparison to the fishing harbor (FH) (269.0 ± 44.8 and 304.5 ± 44.0 ng g⁻¹ d.w. for AP and APEO, respectively) and the sewage outfalls (SO) (101.6 ± 16.7 and 246.0 ± 36.0 ng g⁻¹ d.w. for AP and APEO, respectively). SO concentrations were in the same range as those observed in the river C zones. In all the investigated sites along El-Mina coastline diethoxylated forms for NP and OP were higher than monoethoxylated forms as was observed in EK and EB C zones.

4. Discussion

Concern has increased recently about the wide usage of APEO because of their relatively stable biodegradation products nonylphenol (NP) and octylphenol (OP) (Soares et al., 2008). Over the last 10 years, data on the occurrence of AP and APEO in fresh water ecosystems has shown the widespread contamination of water, sediment and biota. Data are scarce for river transition and coastal zones, even though the coastal zone is the vulnerable land/sea interface affected by continental processes. Coastal zones are subject to growing anthropogenic pressures; more specifically the eastern Mediterranean coastline is becoming increasingly urbanized, with the concomitant threat of pollution through inland activities which discharge their wastes (often untreated) via streams, rivers or directly into the sea. Overall contamination of marine aquatic compartments by AP and APEO has been observed, while coastal areas in the vicinity of wastewater discharges are more impacted than deep sea environments, but to a lesser extent than freshwater sites (Ying et al. 2002; Jonkers et al. 2005 a, b; Gong et al. 2011). For lipophilic AP and APEO, sediment constitutes a trapping compartment where concentrations could reach high levels, especially around wastewater discharge sites. Indeed, NP has been found to occur as frequently in North America as in Europe or Asia and once it has reached the aquatic environment it was found in higher concentrations in associations with sediments rather than dissolved in the aqueous phase (Soares et al., 2008). The main source of AP and APEO in sediments appears to be closely related with the discharge of untreated effluents in urban areas and other related anthropogenic activities such as storm water discharges and run-off (Ahel et al., 1994; Hale et al., 2000). In the present study, our results suggest that AP and APEO discharged with wastewater can be locally trapped in sediment at high concentrations, especially in transition zones. The presence of such contamination could be attributed to the pressure of anthropogenic activity (urbanization, agriculture and industrial production) and the lack of wastewater treatment facilities.

Because of significant hydrological variations, Mediterranean rivers tend to have very high natural sediment fluxes which result in re-suspension of hazardous substances bounded to sediments and raises questions about seasonal variations of AP and APEO concentrations. Seasonal variations in precipitation, surface runoff and groundwater flow have a strong influence on flow rate and hence on the level of contaminants in the river water and sediment. However, in our studied rivers, no temporal variation between dry and wet seasons was observed. Similar concentrations were measured in surface sediments during the dry season (August and October), with a slight decrease in the wet season (January), which may be explained by continuous spills related to the various uses of these compounds.

In the present study, the gradient investigated in the coastal zones suggested a contamination mainly via river input or direct input of untreated wastewater. Such evidence has been shown for NP (David et al., 2010), where a gradient was noted between coastal samples subjected to continental pressure and deep sea samples. The lowest concentration observed in the coastal zone could be attributed to higher dilution and distribution in the aquatic environment and/or to specific process at the interface between continental and marine environment. With a modification of water physico-chemistry due to the change over from brackish water to marine water (salinity, pH, conductivity) the water-sediment distribution could be modified with APEO and AP desorption; Xu et al. (2008) highlighted the fact that an increase of salinity results in the desorption of BPA from marine sediments. Furthermore the sorption of short chain ethoxymers has been shown to be strongly dependent on organic carbon contents (Hou et al., 2006). However, in sediments free of organic matter, adsorption was also observed indicating that not only organic content is relevant for NP,. It is therefore evident that NP adsorption is controlled by two major interactions: hydrophilic interaction with mineral components and hydrophobic interaction with the organic matter. However, as the level of ethoxylation increased, association with mineral surfaces became the dominant contributor to sorption (John et al., 2000).

The relative abundance of the short chain ethoxylates and the alkylphenols will be depended on the transformation process occurring in the releasing environment. Under anaerobic condition, NP1EO and NP2EO were degraded with NP forming the ultimate degradation product, and the formed NP was not further degraded (Ejlertsson et al., 1999). The degradation half-life of nonylphenolic compounds was estimated to be greater than 60 years once they enter the sediments (Shang et al., 1999). Liber et al. (1999) assessed the persistence and distribution of NP

in an experimental littoral ecosystem and found a dissipation half-life of ≤ 1.2 days in the water column, 28–104 days in sediment and 8–13 days on macrophytes. APEO and their metabolites degrade much faster in the water column than in sediment. Aerobic conditions facilitate easier further biotransformation of APEO metabolites than anaerobic conditions. Degradation of APEO in sediments needs to be further studied under aerobic and anaerobic conditions.

Among the studied nonylphenolic and octylphenolic compounds, diethoxylated forms were more concentrated than monoethoxylated ones in EK and EB rivers, while the reversed scenario was noted for AA river. This could be attributed to biodegradation or photodegradation of these molecules under anoxic conditions especially in AA transition zone exhibiting hypoxia during the dry period. Interestingly, by looking to the three rivers, APEO concentrations are higher than AP in EK and EB rivers, while AA showed a reversed pattern for the three sampling dates. The highest concentrations observed for NPM in AA transition zone, which is known to be recalcitrant, could be the results of active biodegradation in this zone, or to an additional inputs. Indeed, several pollution sources at the river mouth contribute to the pollution situation enhancement (untreated wastewater, solid waste, Tripoli dump site leachate, etc.). These sources with considerable amount of domestic and agricultural untreated wastewater in addition to different types of untreated effluents originated from local hundreds of manufacturing and processing facilities are at the origin of the high levels of AP and APEO measured in AA sediments. Apparently the pollution levels of AP and APEO in the present eastern Mediterranean rivers sediments are lower than measured concentrations (16 198 and 30 000 ng g⁻¹ d.w. for NP and NPEO, respectively) in industrial Asian and American sites (Ferguson et al. 2001; Gong et al., 2011; Wang et al., 2011), while they are higher than concentrations measured in Mediterranean sediments. Indeed, Gonzales et al. (2004) reported a Spanish WWTP impact on marine sediments, leading to concentrations between 25 and 1 731 ng g⁻¹ d.w. of NPM. NPM levels between 4 and 660 ng g⁻¹ d.w. in sediments from French coastal lagoons (David et al., 2010) and NPM concentrations up to 192 ng g⁻¹ d.w. in Venice lagoon sediments (Pojana et al., 2007) were reported. AP (NPM+4-t-OP) concentrations of 274 ng g⁻¹ d.w. were reported in the coastal area of Thessaloniki in northern Greece (Arditsoglou and Voutsas 2008). In the present eastern Mediterranean rivers coastal sites, AP concentration varied between <LQ and 148.8 ng g⁻¹ d.w. while they reached 2 008.7 ng g⁻¹ d.w. in rivers transition zones (AA). APEO (NP₁EO+NP₂EO+OP₁EO+OP₂EO) concentration varied between 285 and 482.5 ng g⁻¹ d.w. in our

investigated coastal sites and reached $986.7 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ in rivers transition zones, while they not exceed $279.7 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ in coastal sediments from northern Greece (Arditsoglou and Voutsas 2008). Our overall results suggest that AP and APEO concentrations found in the three studied rivers and El-Mina coastline sediments may be ranged at the higher detected levels around the Mediterranean basin.

Behavior and fate are strongly influenced by the degradation and sorption of these substances following their release into the environment. NP, NP₁EO and NP₂EO often occur in different environmental media simultaneously. Understanding the fate of AP and APEO in rivers and coastal environment is an environmental priority not only because of its demonstrated endocrine-disrupting character but also because of their innate toxicity, bioaccumulation potential, widespread occurrence, and apparent persistence in wastewater-impacted rivers (Soto et al., 1995; Ying et al., 2002).

5. Conclusion

This in situ study allowed knowing the contamination of coastal sediment by seven AP and APEO through river inputs and direct discharges of wastewaters. The selected rivers showed two patterns for these contaminants in sediment, probably related to their sources but also to the environmental conditions, especially anoxia. Agricultural basins (EK and EB) provided a typical pattern with APEO concentrations higher than AP in transition zones that became degraded in coastal zones, whereas urbanized basin (AA), in combination with anoxia, resulted in elevated concentrations of AP in its transition zone. Indeed, under anaerobic condition, NP₁EO and NP₂EO were degraded with NP forming the ultimate degradation product, and the formed NP was not further degraded.

References

- Ahel, M., Giger, W., 1993 a. Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Chemosphere* 26, 1461–1470.
- Ahel, M., Giger, W., 1993 b. Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents. *Chemosphere* 26, 1471–1478.

Ahel, M., Giger, W., Koch, M., 1994 a. Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Wat. Res.* 28, 1131-1142.

Ahel, M., et Giger, W., Schaffner, C., 1994 b. Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-II. Occurrence and transformation in river. *Wat. Res.* 28, 1143-1152.

Arditsoglou, A., Voutsas, D., 2008. Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Pollut.* 156, 316–324.

Basheer, C., Lee, H.K., 2004. Analysis of endocrine disrupting alkylphenols, chlorophenols and bisphenol-A using hollow fiber-protected liquid-phase microextraction coupled with injection port-derivatization gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr., A* 1057, 163–169

Bennie, D.T., Sullivan, C.A., Lee, H.B., Peart, T.E., Maguire, R.J., 1997. Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. *Sci. Total Environ.* 193, 263–275.

Bester, K., Theobald, N., Schroder, H.F.R., 2001. Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates and bis (4-chlorophenyl)-sulfone in the german bay of the North Sea. *Chemosphere* 45, 817–826.

Blackburn, M.A., Kirby, S.J., Waldock, M.J., 1999. Concentrations of alkylphenol polyethoxylates entering UK estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* 38, 109–118.

Bradley, P.M., Barber, L.B., Kolpin, D.W., McMahon, P.B., Chapelle, F.H., 2008. Potential for 4-n-nonylphenol biodegradation in stream sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 260–265.

Chen, B., Duan, J.C., Mai, B.X., Luo, X.J., Yang, Q.S., Sheng, G.Y., Fu, J.M., 2006. Distribution of alkylphenols in the Pearl River Delta and adjacent northern South China Sea, China. *Chemosphere* 63, 652–661.

Choi, M., Furlong, ET., Moon, H-B., Yu, J., Choi, H-G., 2011. Contamination of nonylphenolic compounds in creek water, wastewater treatment plant effluents, and sediments from Lake Shihwa and vicinity, Korea: Comparison with fecal pollution. *Chemosphere* 85, 1406–1413.

David, A., Gomez, E., Aït-Aïssa, S., Bachelot, M., Rosain, D., Casellas C., Fenet, H., 2010. Monitoring organic contaminants in small French coastal lagoons: comparison of levels in mussel, passive sampler and sediment. *J. Environ. Monit.* 12, 1471–1481.

Di Corcia, A., Coastantino, A., Crescenzi, C., Amarinoni, E., Samperi, R., 1998. Characterization of Recalcitrant Intermediates from Biotransformation of the Branched Alkyl Side Chain of Nonylphenol Ethoxylate Surfactants. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2401–2409.

Ejlertsson, J., Nilsson, M.L., Kylin, H., Bergman, A., Karlson, L., Oquist, M., 1999. Anaerobic degradation of nonylphenol mono-and diethoxylates in digester sludge, landfilled municipal solid waste, and landfilled sludge. *Environ. Sci. Technol.* 33, 301–306.

Ferguson, PL., Iden, CR., Brownwell, BJ., 2001. Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2428–2435.

Ferguson, P.L., Bopp, R.F., Chillrud, S.N., Aller, R.C., Brownawell, B.J., 2003. Biogeochemistry of nonylphenol ethoxylates in urban estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3499–3506.

Giger, W., Brunner, PH., Schaffner, C., 1984. 4-Nonylphenol in sewage-sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. *Science* 225, 623–625.

Gonzalez, S., Petrovic, M., Barcelo, D., 2004. Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalanian area (NE Spain). *J. Chromatogr., A* 1052, 111–120.

Gong, J., Ran, Y., Chen, D.Y., Yang, Y., 2011. Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in riverine sediments from the Pearl River Delta, China. *Mar. Pollut. Bull.* 63, 556–563.

Guruge, K.S., Horii, Y., Yamashita, N., 2011. Profiles of nonylphenol isomers in surface waters from Sri Lanka. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 870–873.

Hale, R.C., Smith, C.L., De Fur, P.O., Harvey, E., Bush, E.O., 2000. Nonylphenols in sediments and effluents associated with diverse wastewater outfalls. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 946–952.

Hou, S-G., Sun, H-W., Gao, Y., 2006. Sorption of small metabolites of nonylphenol polyethoxylates in single and complex systems on aquatic suspended particulate matter. *Chemosphere* 63, 31–38.

Isobe, T., Nishiyama, H., Nakashima, A., Takada, H., 2001. Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1041–1049.

Jin, F., Hu, J.Y., Yang, M., 2007. Vertical distribution of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sedimentary core from the Beipaiming Channel, North China. *J. Environ. Sci.* 19, 353–357.

John, D.M., House, W.A., White, G.F., 2000. Environmental fate of nonylphenol ethoxylates: differential adsorption of homologs to components of river sediment. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 293–300.

Jonkers, N., Knepper, T.P., De Voogt, P., 2001. Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 35, 335–340.

Jonkers, N., Laane, R.P.M., De Voogt, P., 2003. Fate of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in two Dutch estuaries: evidence of biodegradation in the field. *Environ. Sci. Technol.* 37, 321–327.

Jonkers, N., Laane, R.P.M., De Voogt, P., 2005 a. Sources and fate of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch coastal zone of the North Sea. *Mar. Chem.* 96, 115–135.

Jonkers, N., Laane, R.P.M., De Graaf, C., De Voogt, P., 2005 b. Fate modeling of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch Scheldt and Rhine estuaries: validation with new field data. *Estuar Coasts Shelf S* 62, 141–160.

Liber, K., Knuth, M.L., Stay, F.S., 1999. An integrated evaluation of the persistence and effects of 4-nonylphenol in an experimental littoral ecosystem. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 357–362.

Li, Z., Li, D., Oh, J.R., Je, J.G., 2004. Seasonal and spatial distribution of nonylphenol in Shihwa Lake, Korea. *Chemosphere* 56, 611–688.

Lye, C. M., Frid, C. L. J., Gill, M.E., Cooper, D.W., Jones, D.M., 1999. Estrogenic Alkylphenols in Fish Tissues, Sediments, and Waters from the U.K. Tyne and Tees Estuaries. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1009–1014.

Marcomini, A., Pojana, G., Sfriso, A., Alonoso, J.M.Q., 2000. Behaviour of anionic and non-ionic surfactants and their persistent metabolites in the Venice Lagoon, Italy. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 2000–2007.

Method for sulfur cleanup, United States, Environmental Protection Agency, EPA-3660 B.

Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual, United States, Environmental Protection Agency, EPA-823-B-01-002 October 2001.

Moon, H.-B., Choi, M., Choi, H.-G., Ok, G., Kannan, K., 2009. Historical trends of PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs and nonylphenols in dated sediment cores from a semi-enclosed bay in Korea: tracking the sources. *Chemosphere* 75, 565–571.

Mutsaers, M., Kawamura, Y., Wakui, C., Maitani, T., 2003. Identification of migrants from nitrile–butadiene rubber gloves. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.* 44, 103–109.

Navarro-Ortega, A., Tauler, R., Lacorte, S., Barceló, D., 2010. Occurrence and transport of PAHs, pesticides and alkylphenols in sediment samples along the Ebro River Basin. *J. Hydrol.* 383, 5–17.

Naylor, C.G., Mieure, J.P., Adams, W.J., Weeks, J.A., Cataldi, F.J., Ogle, L.D., 1998. Alkylphenol ethoxylates in the environment -The alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. *AATCC* (Washington, DC), 1, 32– 43

Peng, X., Wang, Z., Mai, B., Chen, F., Chen, S., Tan, J., Yu, Y., Tang, C., Li, K., Zhang, G., Yang, C., 2007. Temporal trends of nonylphenol and bisphenol A contamination in the Pearl River Estuary and the adjacent South China Sea recorded by dated sedimentary cores. *Sci. Total Environ.* 384, 393–400.

Petrovic, M., Sole, M., López de Alda, M.J., Barcelo, D., 2002. Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: integration of chemical analysis and biological effects on feral carp. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 2146–2156.

Pojana, G., Gomiero, A., Jonkers, N., Marcomini, A., 2007. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon. *Environ. Int.* 33, 929–936.

Pothitou, P., Voutsas, D., 2008. Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. *Chemosphere* 73, 1716–1723.

Renner, R., 1997. European bans on surfactant trigger transatlantic debate. *Environ. Sci. Technol.* 31, 316A–320A.

Rice, C.P., Schmitz-Afonso, J., Loyo-Rosales, J.E., Link, E., Thoma, R., Fay, L., Altfater, D., Camp, M.J., 2003. Alkylphenol and alkylphenol-ethoxylates in carp, water, and sediment from the Cuyahoga River, Ohio. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3747–3754.

Shang, D.Y., Ikononou, M.G., Macdonald, M.W., 1999. Quantitative determination of nonylphenol polyethoxylate surfactants in marine sediment using normal-phase liquid chromatography–electrospray mass spectrometry. *J. Chromatogr., A* 849, 467–482.

Shao, B., Hu, J., Yang, M., An, W., Tao, S., 2005. Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in River Water, Drinking Water, and Fish Tissues in the Area of Chongqing, China. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 48, 467–473.

SOER (State of the Environment Report), 2001. Ministry of environment and the Lebanese environment and development observatory. ECODIT, 240 pp.

Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., Lester, J.N., 2008. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International* 34, 1033–1049.

Standard Operating Procedure (SOP) № 5-192-05 for soil/sediment extraction for trace level semi-volatile organic contaminant analysis-Copper activation.

Tsuda, T., Takino, A., Kojima, M., Harada, H., Muraki, K., Tsuji, M., 2000. 4-Nonylphenols and 4-tert-octylphenol in water and fish from rivers flowing into Lake Biwa. *Chemosphere* 41, 757–762.

Wang, L., Ying, G-G., Zhao, J-L., Liu, S., Yang, B., Zhou, L-J., Tao, R., Su, H-C., 2011. Assessing estrogenic activity in surface water and sediment of the Liao River system in northeast China using combined chemical and biological tools. *Environ. Pollut.* 159, 148–156.

Xu, J., Wang, P., Guo, W.F., Dong, J.X., Wang, L., Dai, S.G., 2006. Seasonal and spatial distribution of nonylphenol in Lanzhou Reach of Yellow River in China. *Chemosphere* 65, 1445–1451.

Xu, J., Wu, L., Chen, W., Chang, A.C., 2008. Simultaneous determination of pharmaceuticals, endocrine disrupting compounds and hormone in soils by gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr., A* 1202, 189–195.

Ying, G.G., Williams, B., Kookana, R., 2002. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. *Environ. Int.* 28, 215–226.

Figures and Tables

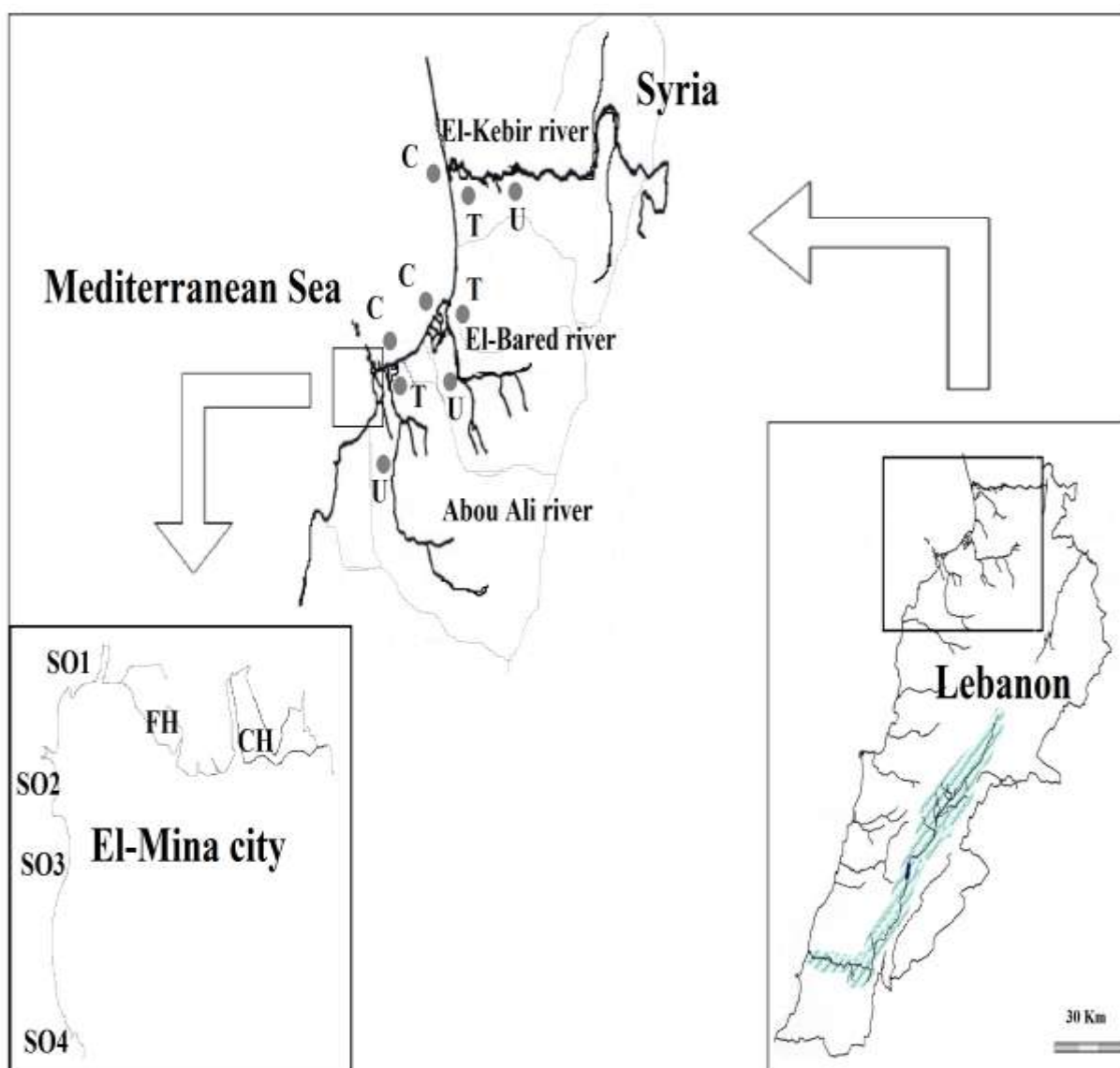


Fig. 1. The locations of the sampling zones in the three rivers defined along the North Lebanon coast and El-Mina city coastline. C, T, U refer respectively to the coastal, transition and upstream zones along the three rivers. CH, FH, SO refer respectively to the commercial harbor, the fishing harbor and the sewage outfalls along El Mina city coastline.

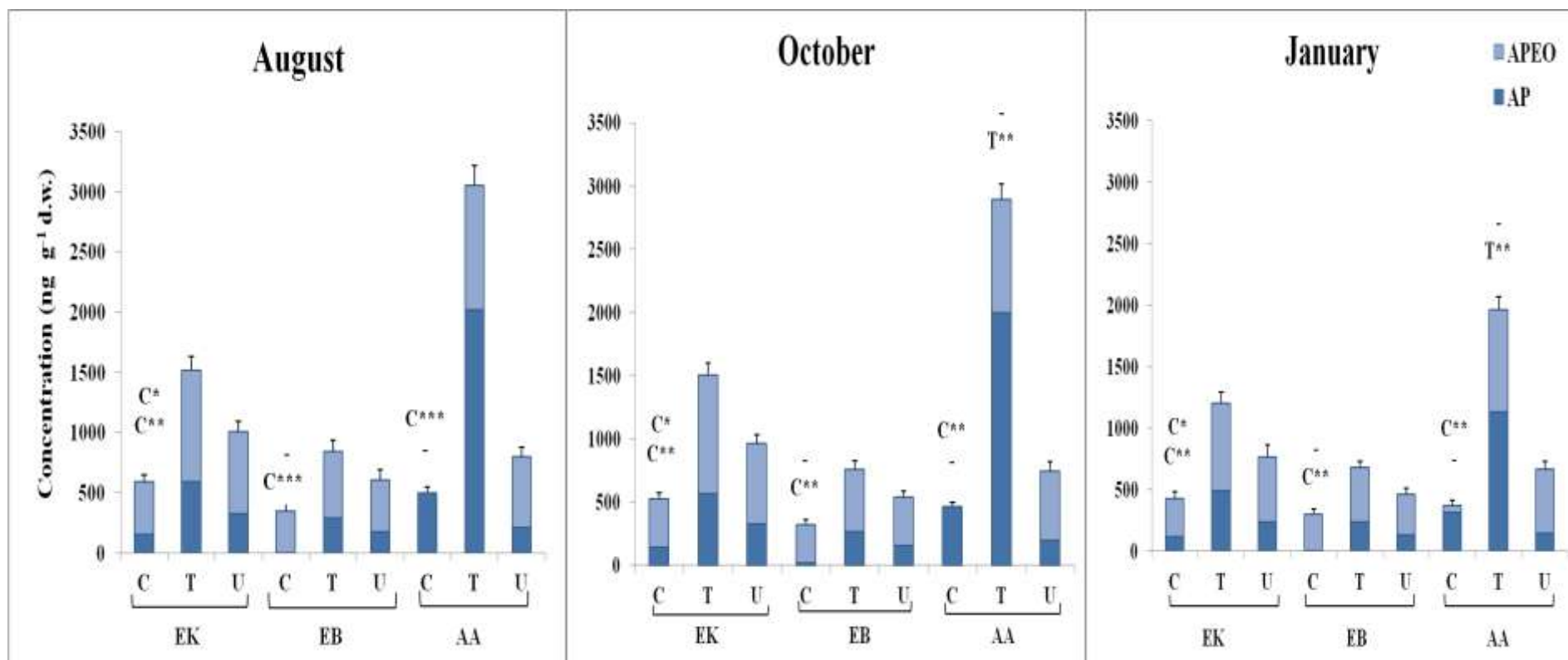


Fig. 2. AP and APEO concentrations in surface sediments from EK, EB and AA rivers of north Lebanon for the three sampling campaigns. C, T and U refer to the coastal, transition and upstream zones, respectively. The *P*-values indicate significant difference (Post Hoc test – Fisher LSD) between mean values of the studied variable from one sampling zone to the two remaining zones at the 95.0% confidence level. $P < 0.05$ *, $P < 0.01$ **, $P < 0.001$ ***. The letters from above and below correspond to APEO and AP, respectively.

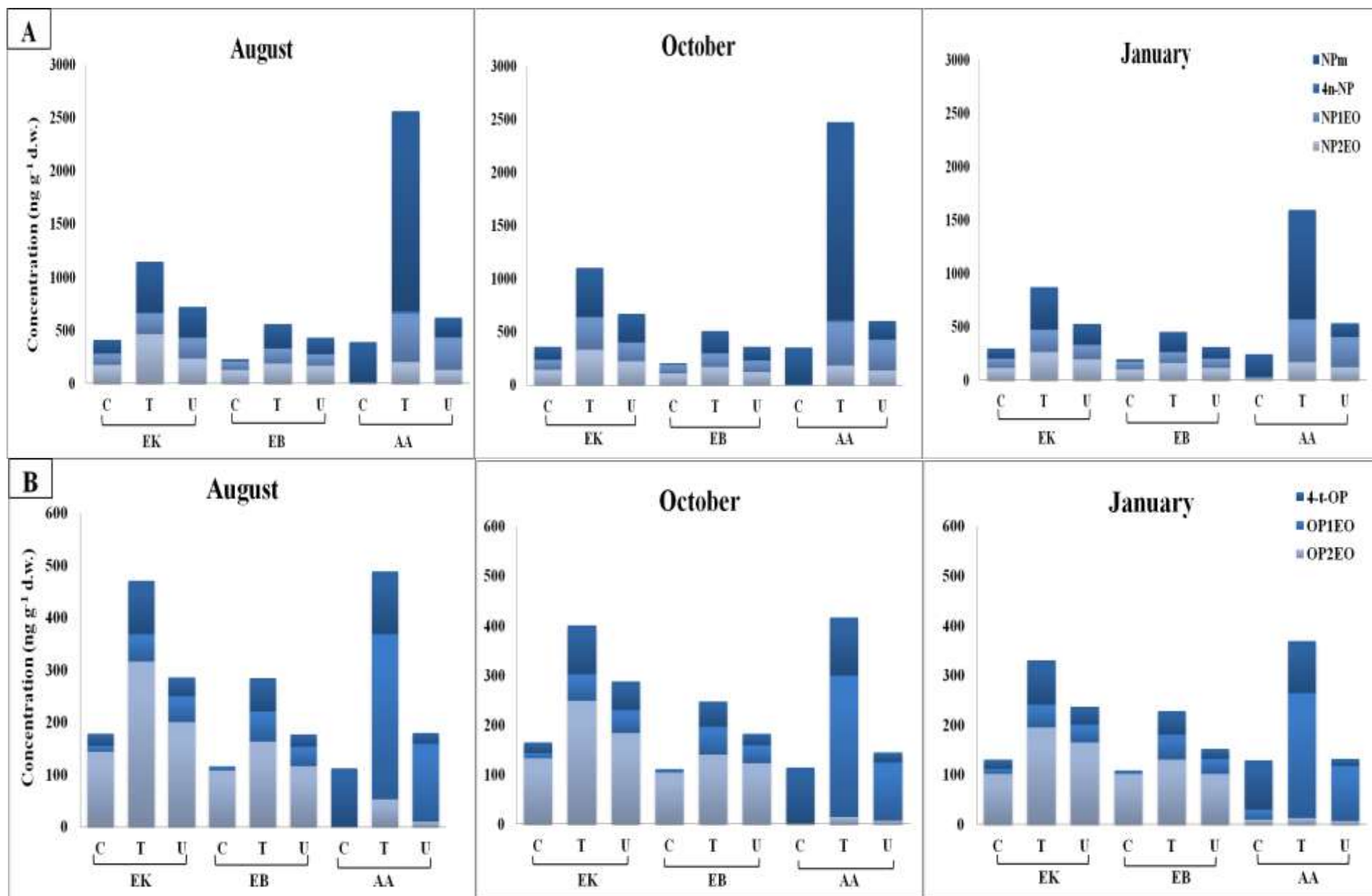


Fig. 3. (A) nonylphenolic compounds (NPM, 4n-NP, NP₁EO, NP₂EO) and (B) octylphenolic compounds (4-t-OP, OP₁EO, OP₂EO) concentrations in surface sediments from EK, EB and AA rivers of north Lebanon for the three sampling campaigns. C, T and U refer to the coastal, transition and upstream zones, respectively.

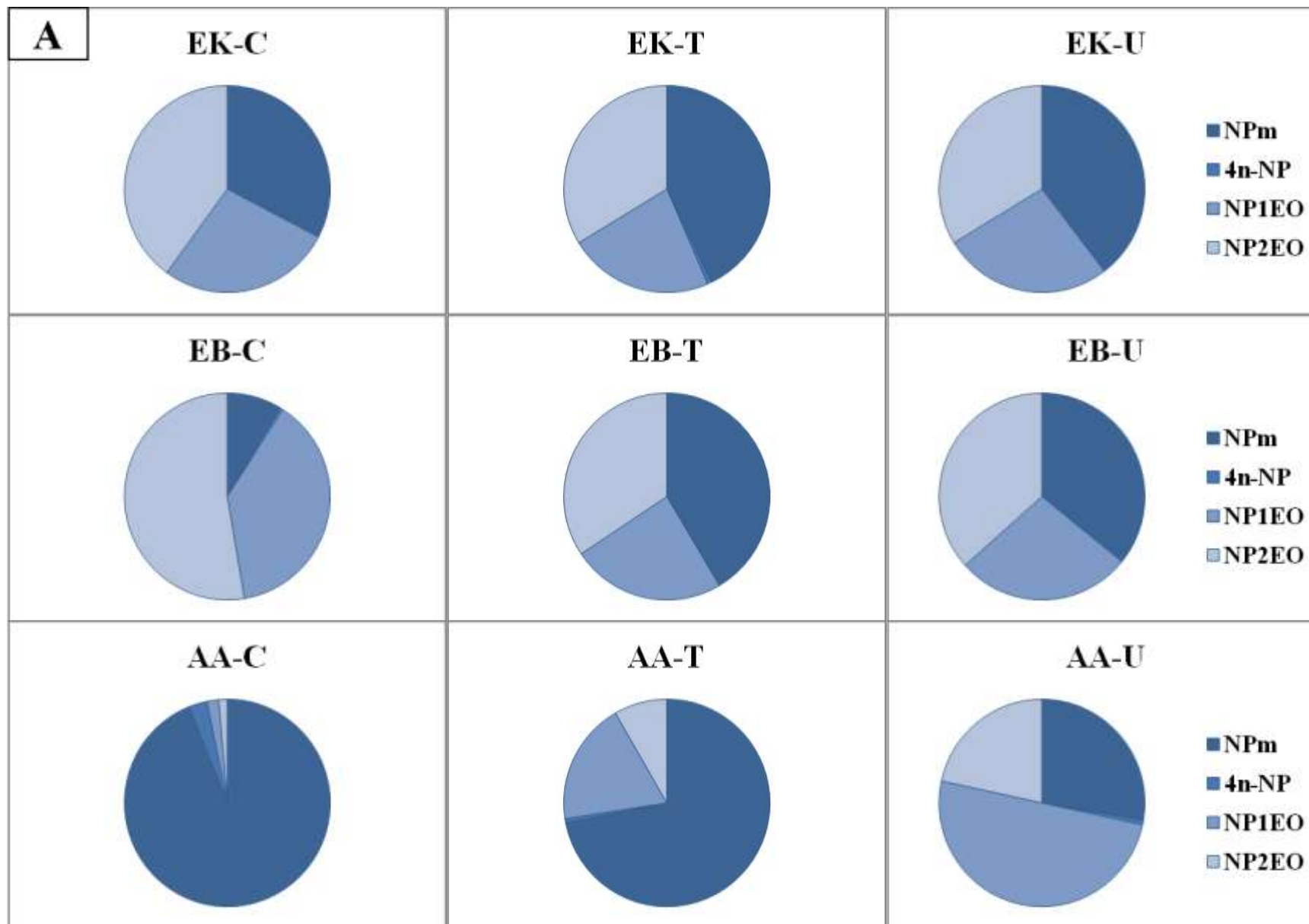


Fig. 4. (A) Nonylphenolic compounds (NPm, 4n-NP, NP₁EO, NP₂EO) average percentages (for the three sampling campaigns) in surface sediments from EK, EB and AA rivers of the north Lebanon for the three sampling campaigns. C, T and U refer to the coastal, transition and upstream zones, respectively.

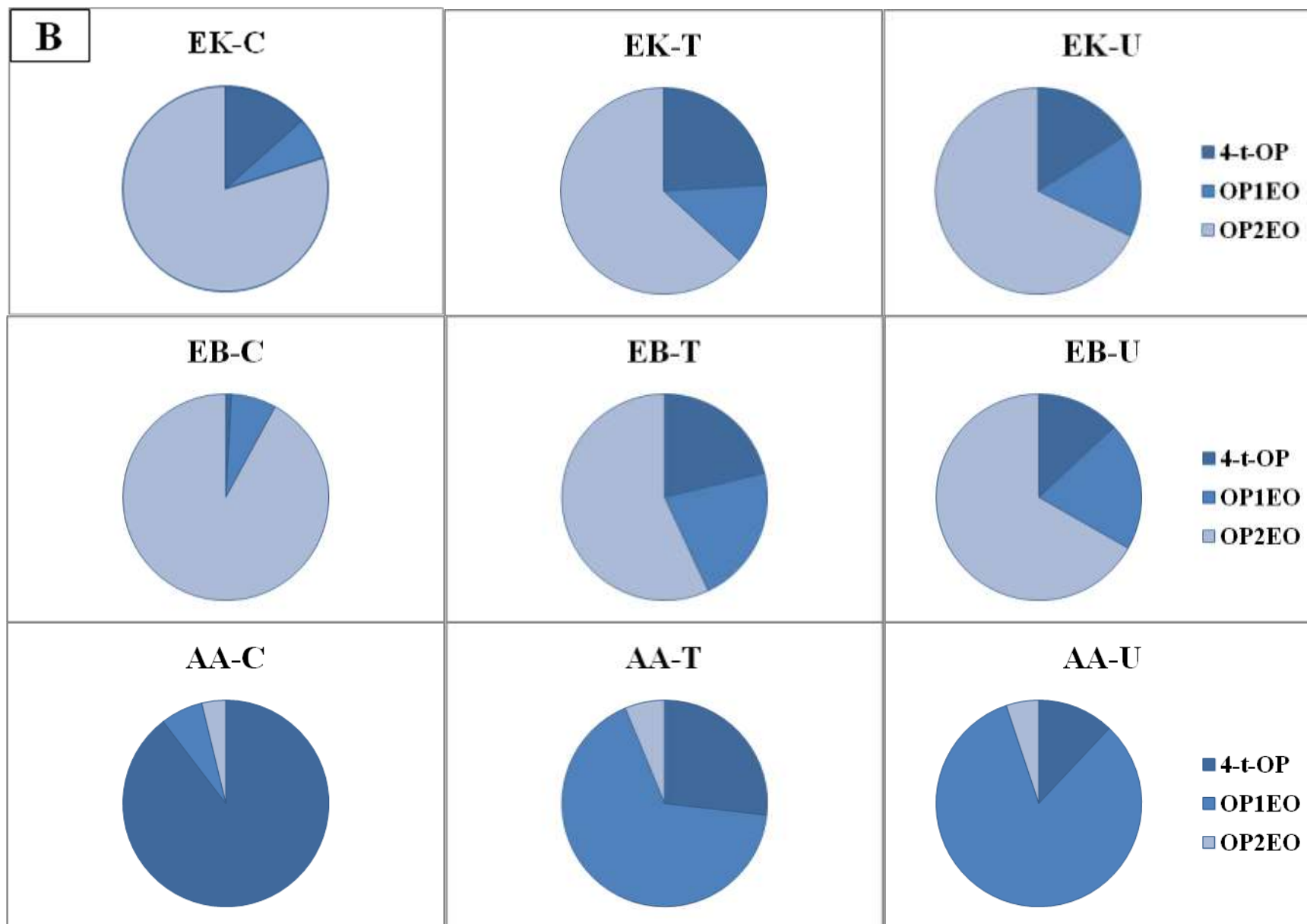


Fig. 5. (B) Octylphenolic compounds (4-t-OP, OP₁EO, OP₂EO) average percentages (for the three sampling campaigns) in surface sediments from EK, EB and AA rivers of the north Lebanon for the three sampling campaigns. C, T and U refer to the coastal, transition and upstream zones, respectively.

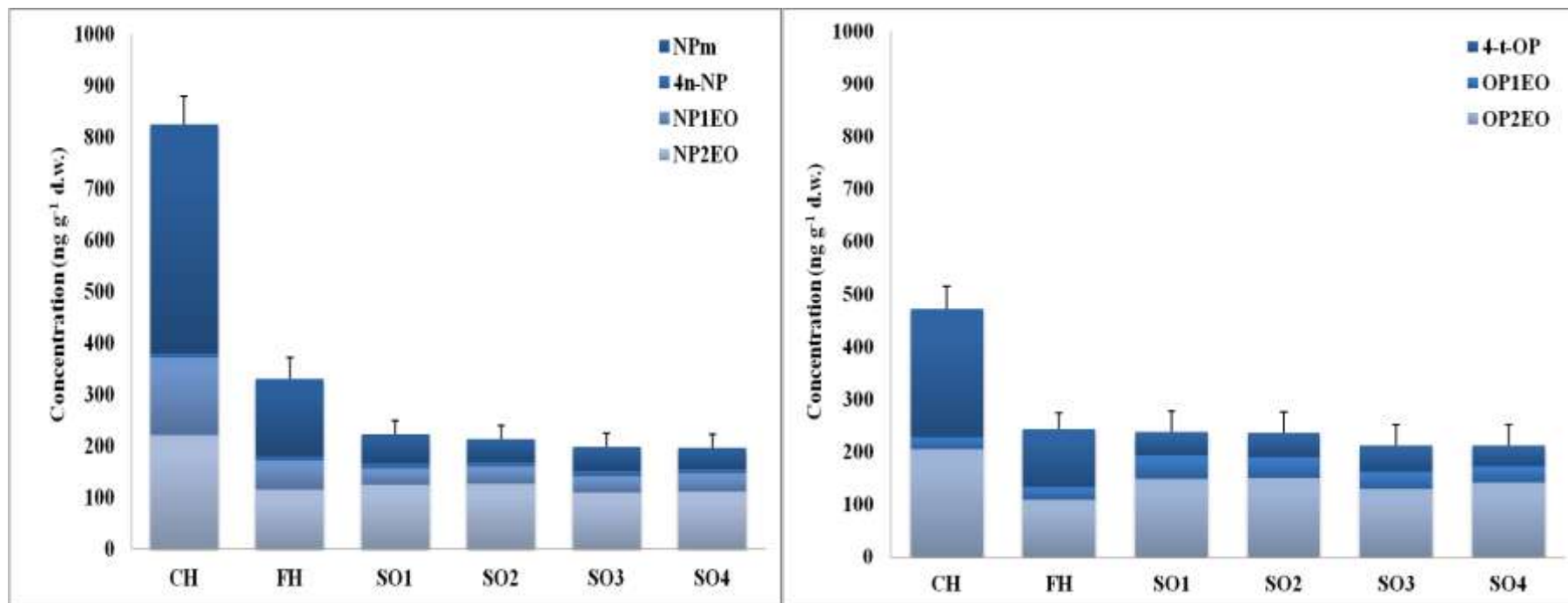


Fig. 6. Nonylphenolic compounds (NPm, 4n-NP, NP₁EO, NP₂EO) and octylphenolic compounds (4-t-OP, OP₁EO, OP₂EO) average concentrations (for the three sampling campaigns) in surface sediments from the El-Mina coastal city. CH, FH and SO refer to the commercial harbor, the fishing harbor and the sewage outfalls, respectively.

Table 1

Physicochemical properties and analytical parameters used for quantification of AP and APEO in GC-MS SIM mode.

Compound (AP/APEO)	Molecular weight (g mol ⁻¹)	log Kow ^a	log Koc ^b	Target ions (m/z) ^c	Retention time (min)
Nonylphenol-mix (NPm)	220			<u>179</u> + <u>193</u> + <u>207</u> + <u>221</u> (Σ8 pics)	7.56-11.42
4- <i>n</i> -Nonylphenol (4n-NP)	220	4.48	5.39	<u>179</u>	11.87
4- <i>tert</i> -Octylphenol (4-t-OP)	206	4.12	5.18	<u>207</u> +208	8.57
Nonylphenol monoethoxylate (NP ₁ EO)	264	4.20	5.5	<u>251</u> +265 (Σ8 pics)	13.24-14.78
Nonylphenol diethoxylates (NP ₂ EO)	308.5	4.20	5.2	<u>295</u> +308+309 (Σ8 pics)	17.07-19.48
Octylphenol monoethoxylate (OP ₁ EO)	250	4.10		<u>251.5</u> +252	12.48
Octylphenol diethoxylates (OP ₂ EO)	294	4.00		<u>295</u> +296	16.03
Deuterated 4n-Nonylphenol (4n-NP-D4) ^d	225			<u>179</u>	7.94
Deuterated Nonylphenol diethoxylates (NP ₂ EO-D2) ^d	310.5			<u>295</u>	17.14

^a Ahel and Giger, 1993 b.

^b Ferguson et al. 2001.

^c Underlined target ions employed for quantification.

^d Internal Standard.

Table 2

Summary of the general conditions encountered at sampling locations in El-Kebir, El-Bared and Abu Ali rivers and El-Mina coastal city.

River / Inhabitants	Zone (n)	Distance* (km)	Altitude (m)	Description
El-Kébir (EK) / 400 000	C (n=3)	0	0	Syrian and Lebanese sites
	T (n=3)	0	0	Sewage outfalls
	U (n=5)	0.2-6.5	2-45	Residential and agricultural area (poultry farms)
El-Baréd (EB) / 198 000	C (n=3)	0	0	Major urban complex: Camp (50 000 inhab.)
	T (n=3)	0	0	Sewage outfalls
	U (n=3)	0.1-3.1	1.5-40	Urban areas and agricultural areas
Abu Ali (AA) / 600 000	C (n=3)	0	0	Major urban complex: Tripoli (350 000 inhab.)
	T (n=3)	0	0	Sewage outfalls
	U (n=5)	0.2-9.5	2-33	Dump site leachate discharge and sewage outfalls
El-Mina coastal city (M) / 53 000	CH (n=1)	0	0	Commercial harbor
	FH (n=1)	1.8	0	Fishing harbor
	SO (n=4)	3.6	0	Sewage outfalls
		5.4	0	
		8.5	0	
		10.5	0	

* km from river's mouth and km from CH in the El-Mina coast

n: sampling points; C, T and U: rivers coastal, transition and upstream zones respectively; CH: commercial harbor; FH: fishing harbor; SO: sewage outfalls along the El-Mina coastline.

Table 3

Linear correlation coefficients (r^2), recovery, accuracy, sediment relative standard deviations (RSD, n=6), limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of AP and APEO analyses in sediment.

Compound (AP/APEO)	Correlation coefficient (r^2)*	Recovery (%)	Accuracy (%)	RSD (%)	LOD (ng g ⁻¹ d.w.)	LOQ (ng g ⁻¹ d.w.)
		5 ng g ⁻¹ d.w. 25 ng g ⁻¹ d.w. 50 ng g ⁻¹ d.w.				
Nonylphenol-mix (NPm)	0.9970	108 ± 10	+8	9	1.0	4.0
		98 ± 12	-2	12		
		102 ± 8	+2	8		
4- <i>n</i> -Nonylphenol (4n-NP)	0.9954	113 ± 10	+13	9	1.0	4.0
		98 ± 12	-2	12		
		99 ± 9	-1	9		
4- <i>tert</i> -Octylphenol (4-t-OP)	0.9960	99 ± 11	-1	4	1.0	4.0
		96 ± 11	-4	11		
		92 ± 15	-8	5		
Nonylphenol monoethoxylate (NP ₁ EO)	0.9965	108 ± 6	+8	6	1.5	5.0
		98 ± 9	-2	9		
		102 ± 8	+2	8		
Nonylphenol diethoxylates (NP ₂ EO)	0.9970	111 ± 5	+11	5	1.5	5.0
		98 ± 9	-2	9		
		101 ± 5	+1	5		
Octylphenol monoethoxylate (OP ₁ EO)	0.9972	102 ± 6	+2	6	2.0	6.0
		92 ± 11	-8	12		
		99 ± 5	-1	5		
Octylphenol diethoxylates (OP ₂ EO)	0.9950	105 ± 9	+5	9	2.0	6.0
		98 ± 10	-2	10		
		101 ± 8	+1	8		

* r^2 was calculated over a concentration range of six levels from 1 to 50 ng g⁻¹ d.w.

Chapitre 6. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les polychlorobiphényles dans les sédiments et les eaux des zones de transition et des zones côtières : un contexte Est-Méditerranéen.

Résumé

La contamination du milieu marin est associée aux activités continentales, aux activités maritimes ainsi qu'aux déversements accidentels. Apporter des éléments de réponse quant à l'origine de la contamination du milieu aquatique par les HAP et les PCB est un objectif des travaux présentés dans ce chapitre. Ces travaux complètent les données déjà présentées pour les FUV et les tensioactifs. L'originalité de ce travail est d'étudier un large éventail de polluants classiques et émergents dans deux types de matrice (eau et sédiments) pour 2 saisons (sèche et humide). Cette étude donne un aperçu plus complet de l'état de contamination de la zone étudiée en Méditerranée orientale.

L'ACP a permis une interprétation globale et intégrale des résultats obtenus pour les différentes familles de polluants organiques analysés dans les sédiments ainsi qu'une qualification des sites en fonction des types d'apports marins et terrestres.

1. Introduction

La côte libanaise a connu un déversement massif de fioul entre le 13 et le 15 Juillet 2006 suite aux bombardements des réservoirs de la centrale thermique de Jiyeh, située le long de la côte, à 30 km au Sud de Beyrouth, Liban. Un déversement d'environ 15 000 tonnes de fioul lourd (IFP-number 6 fuel 4) a eu lieu, avec un incendie qui a brûlé environ 5 500 tonnes de ce fioul en plus de trois semaines libérant un brouillard de dioxines et de produits chimiques nocifs dans l'atmosphère (MOE, 2006).

Le fioul contenu dans les réservoirs était du type lourd ayant une viscosité élevée, une haute densité ($950-1\,030\text{ kg m}^{-3}$), une tendance à se séparer en boules de goudron et de couler au fond, en plus d'une faible volatilité qui a limité l'évaporation (Figure 22). Sa nature visqueuse conduit à sa persistance prolongée dans le milieu marin.

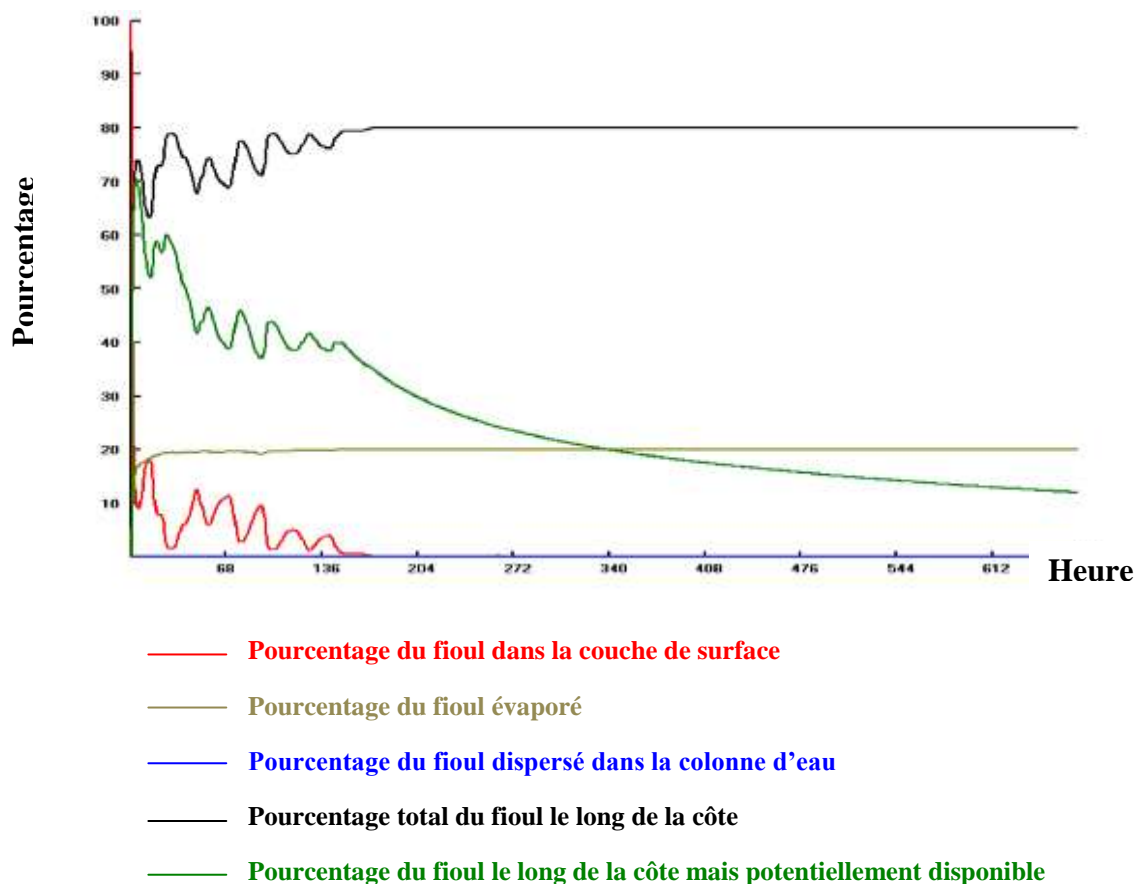


Figure 22. Distribution du "fioul" simulée par CYCOFOS du 13 Juillet 2006 au 6 août 2006 (d'après Coppini et al. 2010).

Shaban et al. 2007 ont étudié l'étendue de la zone affectée par le déversement pétrolier de 2006. Ce déversement a été modélisé par Coppini et al. (2010) comme une fuite continue du pétrole sur une période de 144 h ou 6 jours à partir du 13 Juillet 2006, avec une masse totale de 18 770 tonnes de pétrole déversés pendant cette période à une vitesse de 20 à 30 cm s⁻¹. L'épaisseur de la panache de fioul variait de 0,5 à 2 m. Le panache issu de la côte Sud s'étend du Jiyeh au Sud de Beyrouth le long de la côte Libanaise jusqu'aux frontières syriennes. La nappe de pétrole a pénétré jusque dans les eaux syriennes (Figure 23). Moins de 10% du pétrole déversé au large de la côte Est de la Méditerranée a été récupéré (MOE, 2006).

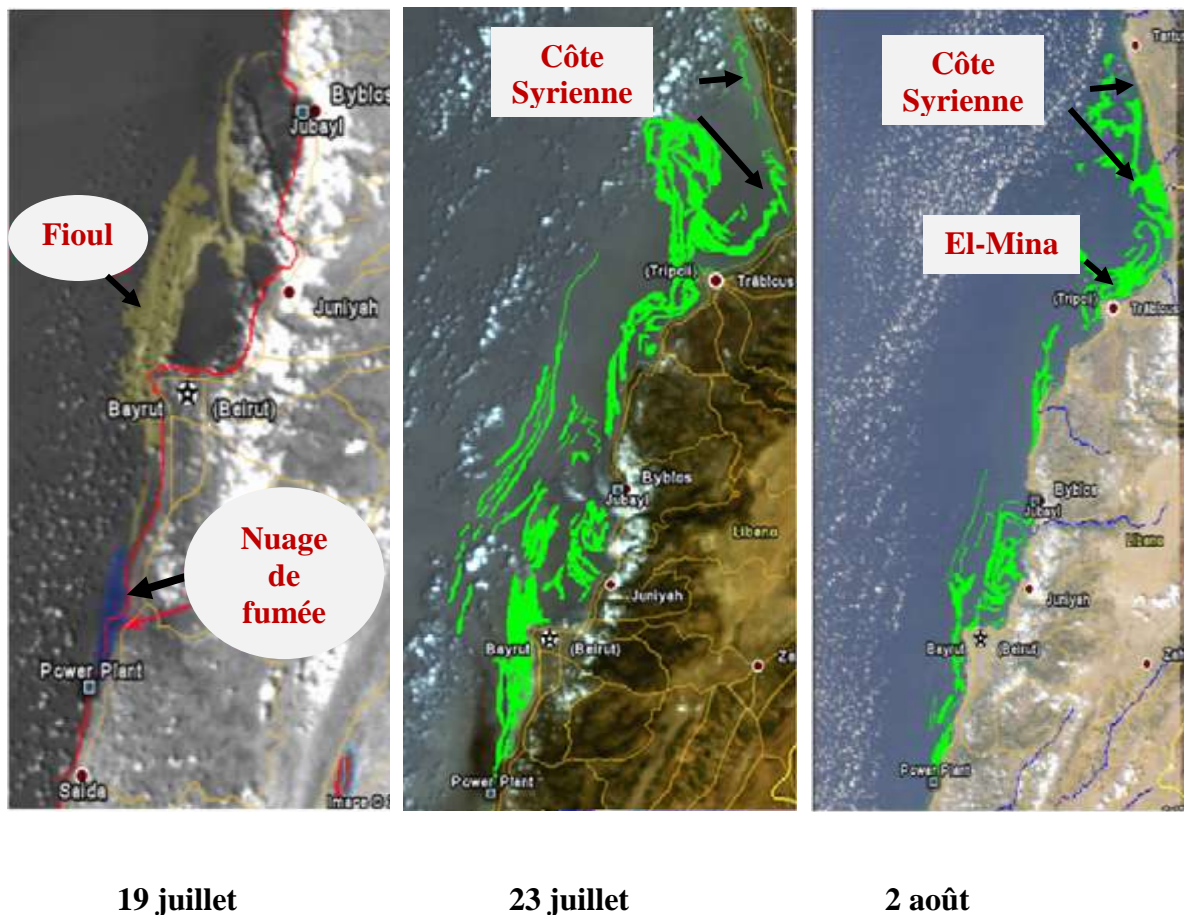


Figure 23. Images prises par MODIS.AQUA en 2006 (d'après Coppini et al. 2010).

Les flux terrestres sont un facteur supplémentaire qui contrôle la dispersion du fioul flottant à la surface de la mer. Ils poussent principalement cette matière (liquide ou solide) loin du littoral.

Dans ce contexte, il apparaît essentiel de compléter le travail sur la contamination du littoral côtier par les contaminants organiques émergents (FUV et tensioactifs) par l'étude de la contamination par les HAP, dont les origines sont multiples.

Les HAP sont émis dans l'environnement *via* des phénomènes naturels et *via* les activités anthropiques, ces dernières ayant été estimées comme sources principales (Eisler, 1987; Baek et al. 1991). Deux principales origines des HAP peuvent être différenciées : pyrolytique et pétrogénique. Les HAP étant ainsi formés par des mécanismes distincts et présentant différentes stabilités thermodynamiques, l'étude de leur composition dans une matrice environnementale peut renseigner quant à la contribution des différentes sources de pollution. Les HAP d'origine pyrolytique constituent la majeure partie des HAP introduits dans l'environnement et sont présents sur une échelle géographique très large. Ils sont émis par les processus naturels tels que les feux de forêt et éruptions volcaniques, et par les activités anthropiques reposant sur la combustion de bois ou de produits pétroliers telles que les industries, incinérateurs, chaufferies à bois, transports motorisés. La production, l'usure et l'incinération des pneumatiques sont également des sources d'introduction des HAP dans l'environnement. L'introduction des HAP pétrogéniques a lieu sur une échelle géographique plus restreinte, à un niveau "local" ; les suintements naturels de pétrole et les marées noires accidentelles en mer en sont les principales causes (Torrey Canyon, 1967 ; Exxon Valdez, 1989 ; Erika, 1999 ; Prestige ; 2002). Les proportions de HAP pétrogéniques et diagénétiques introduits par des processus naturels sont difficiles à estimer mais semblent toutefois n'impacter que de relatives petites surfaces (Bouloubassi and Saliot, 1993) ; la majorité des produits fossiles sont piégés en profondeur sous de nombreuses couches de roches, une part minoritaire de ces produits uniquement est localisée proche de la surface terrestre.

L'identification des sources peut se faire grâce à la distribution de l'ensemble des HAP parents et alkylés ou « profil moléculaire », grâce à l'utilisation de HAP marqueur d'une origine spécifique (p.e. le cas du pérylène principalement issu de la diagénèse précoce ou bien grâce à l'utilisation de rapports de concentrations entre composés issus de sources différentes). Les rapports de concentration phénanthrène/anthracène et benzo(a)anthracène/chrysène peuvent ainsi servir d'indices qualitatifs pour discriminer les sources de contamination d'origine pyrolytique et pétrogénique dans une matrice environnementale (Raoux, 1991; Budzinski et al. 1997; Baumard et al. 1998 a, b; Wang et al. 1999; Yunker et al. 2002). De nombreux autres indices ont été décrits dans la littérature (Budzinski et al. 1997; Yunker et al. 2002). La fiabilité de ces indices repose

sur l'utilisation de couples d'isomères, donc de composés de même poids moléculaire et présentant le minimum de différences quant à leurs caractéristiques physico-chimiques et devenir dans l'environnement. La robustesse d'un indice repose également sur l'ampleur de la différence entre les stabilités thermodynamiques des composés. Yunker et al. (2002) ont ainsi déterminé que les isomères de masses moléculaires 276 (dont le couple Indéno(1,2,3 cd)pyrène et Benzo(g,h,i)pérylène) et 202 (Fluoranthène/Pyrène) présentent les plus grandes différences en énergie de formation nécessaire et peuvent être de bons indicateurs. L'utilisation des indices moléculaires d'identification des sources des HAP sera adoptée et détaillée dans ce chapitre.

Les HAP sont connus comme des contaminants ubiquitaires dans l'environnement marin (Tolun et al. 2006) qui ont pour origine les activités continentales et les activités effectuées dans ce milieu. La littérature témoigne que les zones côtières les plus contaminées sont sous influence urbaine ou industrielle, et celles soumises à un important trafic maritime comme les ports. Les sites naturels et ceux situés au large sont moins touchés. En Méditerranée, les concentrations totales des HAP sont comparables à celles d'autres sites hors Méditerranée (Zeng et al. 2002; Hellou et al. 2005). Cependant, les niveaux des HAP dans les sédiments sont généralement plus élevés qu'en phase aqueuse (Tolun et al. 2006; Karacik et al. 2009). Comme attendu, les sédiments prélevés dans les sites urbanisés et les sites portuaires montrent les plus hauts niveaux de ces contaminants (Baumard et al. 1998 a; Bihari et al. 2006; Eljarrat et al. 2001; El Nemr et al. 2007; Karacik et al. 2009). Dans les sédiments marins, de larges gammes de concentrations en HAP peuvent être observées le long du littoral Méditerranéen, avec des concentrations qui peuvent être jusqu'à 100 000 fois plus importantes que dans l'eau. En Espagne, les concentrations totales des HAP dans les sédiments de la côte Catalane variaient de 13,4 à 16 700 ng g⁻¹ p.s (Eljarrat et al. 2001), alors que dans les eaux du port de Masnou ces concentrations variaient de 226 à 331 ng L⁻¹ (Perez et al. 2003). Des concentrations nettement moins élevées sont ensuite observées dans des lagunes (Trabelsi et al. 2005) et des sédiments prélevés en pleine mer (Hatzianestis et al. 1998; Gogou et al. 2000).

Peu de travaux ont envisagé l'étude de HAP associés à un plus large éventail de polluants émergents, dans deux types de matrice (eau et sédiments) pour 2 saisons (sèche et humide). En outre, il existe peu d'études sur ces polluants organiques en zone Est-Méditerranéenne, une zone caractérisée par une croissance démographique importante et des rejets des effluents non traités dans les écosystèmes aquatiques. Les sédiments ont été étudiés en tant qu'élément permettant de

déterminer le niveau de contamination des différents sites Est-Méditerranéens par les polluants classiques (HAP et PCB) et émergents (FUV, AP et AP_nEO).

L'objectif principal de la présente étude est d'évaluer l'impact des activités humaines et la vulnérabilité des sédiments en région Est-Méditerranéenne en absence des STEP. Des techniques statistiques univariées et multivariées ont été appliquées afin d'obtenir des données environnementales sur les tendances spatiales et temporelles de ces polluants et de faire la distinction entre les différentes sources de pollution en premier lieu par les HAP (pyrolytique, pétrogénique et mixte) et en second lieu par l'ensemble des polluants analysés (apports marin et/ou continentaux). L'étude des corrélations entre différents polluants est présentée en utilisant des techniques exploratoires multivariées d'analyse des données comme l'Analyse en Composantes Principales (ACP) (Smeyers-Verbeke et al. 1984). Elle est utilisée pour exploiter les corrélations entre les différents sites d'échantillonnage, les saisons et les familles de contaminants. Les fréquences de détection de ces contaminants dans des échantillons ponctuels d'eau des rivières et de mer ont été également explorées. Enfin, les données sur les sédiments ont été comparées avec les critères empiriques de qualité des sédiments « SQG » pour une évaluation générale de la toxicité des sédiments côtiers.

2. Matériel et méthodes

Les sites et les techniques de prélèvements des eaux et des sédiments, les traitements des échantillons après prélèvements, les réactifs et le matériel utilisés, les méthodes d'extraction des HAP et PCB à partir des matrices solides et aqueuses, ainsi que les méthodes d'analyse de ces polluants ont été décrits dans le chapitre III.

3. Résultats et discussion

Ce chapitre comprend plusieurs parties :

Dans un premier temps, la description des niveaux de contamination en HAP, et en PCB, totaux observés pour les différents secteurs : zones côtières, zones de transition et amont pour les trois rivières, les deux ports (commercial et de pêche) et les sites côtiers de déversement des égouts. La distribution spatiale et la variation temporelle des concentrations en HAP, et en PCB,

des sédiments sont analysées, tout comme l'évaluation de la toxicité par comparaison avec les critères de qualité des sédiments.

Dans un deuxième temps, quatre indices moléculaires ont été analysés afin d'apporter des informations sur l'origine et les sources des HAP dans les différents sites analysés.

Dans un troisième temps, la contamination par les micropolluants analysés dans ce travail est effectuée par une analyse en composantes principales. L'étude se focalise sur les différents types d'apports (marins vs terrestres) et la nature des contaminants (modélisés vs émergents).

3.1. Niveaux de contamination en HAP et PCB

Les résultats bruts des analyses des sédiments sont présentés en Annexe 6.

3.1.1. Distribution spatiale

La Figure 24 présente les concentrations en HAP, et en PCB, totaux mesurées dans les sédiments prélevés en amont (A), en zones de transition (T) et en zones côtières (C) (environnement côtier des trois rivières) ainsi que dans six secteurs (Portcom, Portpe, MIII, MIV, MV, MVI) présentant des apports spécifiques (Ports, sites de déversements des égouts) le long de la côte d'El Mina en 2010/2011.

Les concentrations en HAP, et en PCB, sont exprimées comme étant la somme des 16 HAP et la somme des 6 PCB prioritaires de l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement. Une contamination globale a été notée pour tous les sites analysés et pour les trois campagnes d'échantillonnage. Les niveaux de concentration dans l'environnement côtier des trois rivières varient de 958 à 1 800 ng g⁻¹ et de 20 à 42 ng g⁻¹ p.s pour les HAP et les PCB, respectivement. Ces concentrations sont plus élevées que celles mesurées en zones de transition (254 à 463 ng g⁻¹ p.s, < LQ (1,7) à 15 ng g⁻¹ p.s pour les HAP et les PCB, respectivement) ainsi qu'en amont (112 à 250 ng g⁻¹ p.s, < LD (0,5) à 5 ng g⁻¹ p.s pour les HAP et les PCB, respectivement) des trois rivières. Les concentrations maximales des HAP et des PCB (4 021 à 9 065 ng g⁻¹ p.s, 200 à 415 ng g⁻¹ p.s pour les HAP et les PCB, respectivement) ont été mesurées dans les sédiments portuaires de granulométrie fine.

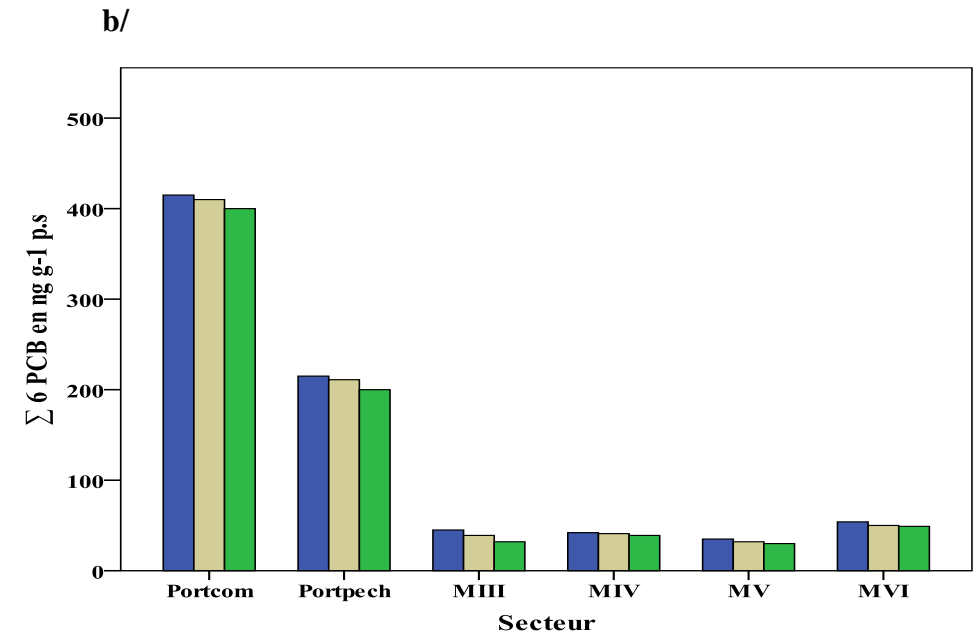
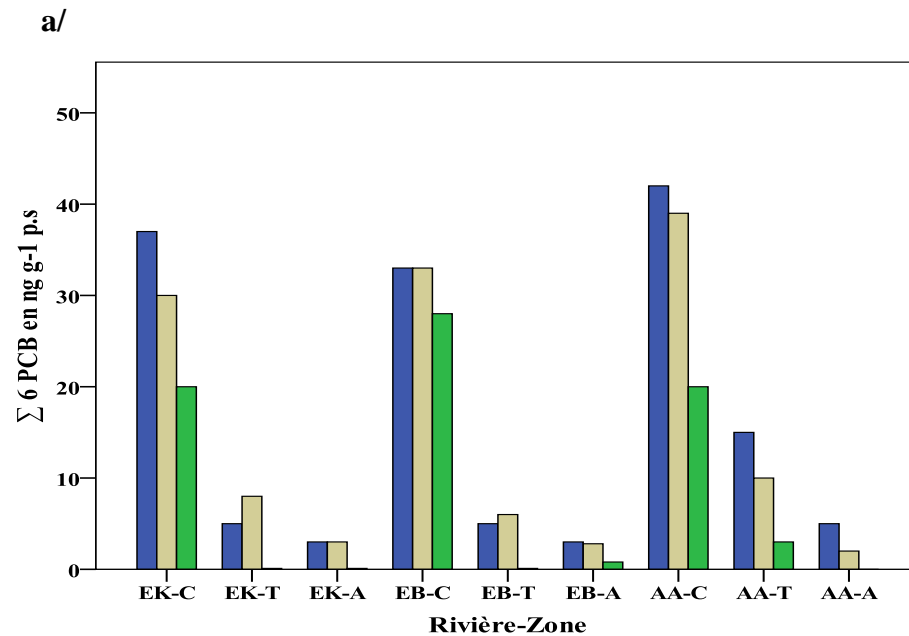
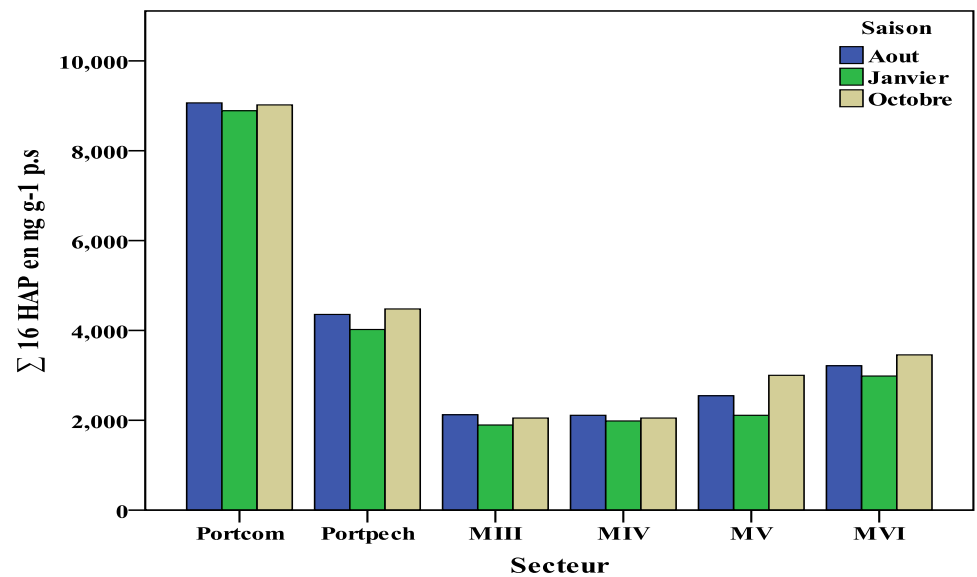
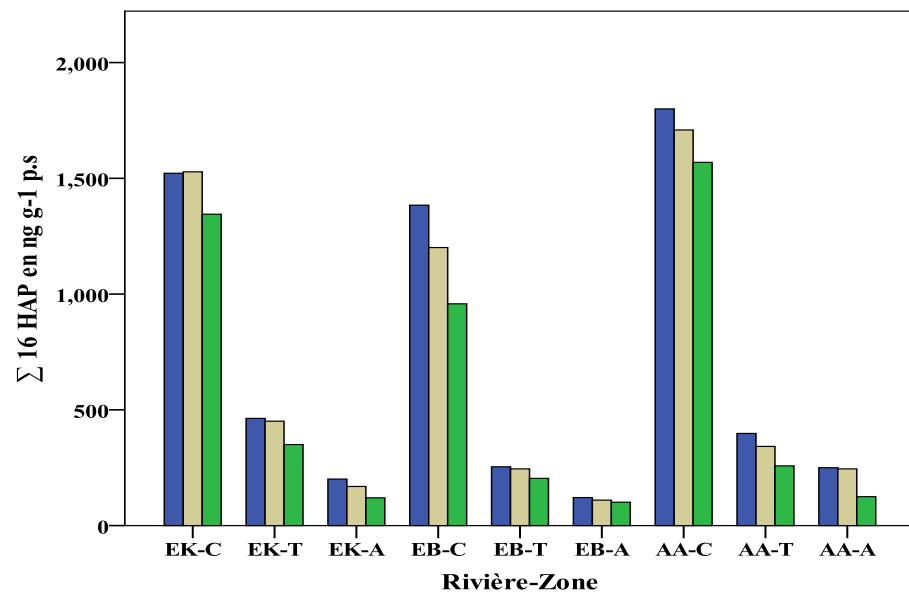


Figure 24. Concentrations moyennes en ng g⁻¹ de poids sec des HAP totaux ($\Sigma 16$ HAP) dans les sédiments a/ des trois rivières et b/ des 6 secteurs de la ville d'El-Mina et des PCB totaux ($\Sigma 6$ PCB) dans les sédiments c/ des trois rivières et d/ des 6 secteurs de la ville d'El-Mina.

Portcom et Portpech correspondent aux ports commercial et de pêche, respectivement. Les écart-types moyens (n=3 par zone) sont inférieurs à 10%.

Parmi les trois rivières, les sédiments les plus contaminés sont ceux prélevés à la rivière Abou Ali, alors que ceux d'El-Kébir et El-Baréd présentent des niveaux de contamination similaires. Les sédiments côtiers des sites recevant les déversements des égouts le long de la côte de la ville d'El-Mina (MIII, MIV, MV et MVI) et les zones C des trois rivières présentent les mêmes niveaux de contamination en HAP et en PCB totaux, de l'ordre de quelques milliers et de quelques centaines de ng g^{-1} p.s pour les HAP et les PCB, respectivement. Les deux ports, qui concentrent une forte activité professionnelle constante toute l'année, présentent les niveaux de contamination en HAP et en PCB totaux les plus élevés mesurés pendant cette étude. L'ensemble des sédiments prélevés en amont des trois rivières est peu contaminé en HAP et en PCB avec des concentrations inférieures à quelques centaines de ng g^{-1} pour les HAP et à quelques ng g^{-1} pour les PCB. Les sédiments prélevés en zone de transition ont des concentrations intermédiaires entre celles des sites C et A.

Les sédiments côtiers, constitués majoritairement de sables moyens (125-500 μm), présentent en moyenne des concentrations en HAP et en PCB supérieures à celles des échantillons prélevés en zones de transition et en amont ayant une granulométrie plus fine ($< 63 \mu\text{m}$). Ces observations mettent toutefois en avant la particularité de quelques sédiments sableux (côtiers) d'être fortement contaminés en raison des types d'apports (marée noire).

Les données, issues des échantillons prélevés en trois campagnes d'échantillonnage couvrant les deux saisons sèche et humide, permettent de mettre en avant de manière générale une hétérogénéité des concentrations en HAP et en PCB liée à une variabilité spatiale marquée en absence de toute tendance temporelle. Les sédiments des zones côtières présentent les niveaux les plus élevés de contamination; la variabilité spatiale de leurs concentrations étant quasi-nulle (AA-C, EB-C, EK-C, MIII, MIV, MV et MVI).

Des échantillons de sédiments de surface des fonds marins (0-2 cm d'épaisseur de sédiments à des profondeurs de 2-25 mètres) ont été analysés par Linden et Rust (2006) suite au déversement de fioul de 2006 sur les côtes Libanaises. Les concentrations d'hydrocarbures pétroliers dans les sédiments variaient entre environ 50 et 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. Une réduction importante des niveaux de HAP a eu lieu entre les mesures effectuées suite à la marée noire en 2006 et les nôtres. Ceci peut être le résultat d'une dégradation de ces molécules dans le compartiment sédimentaire ainsi que dans les eaux. Comme dans les sols, la dégradation biotique des HAP peut avoir lieu dans les sédiments de manière non négligeable *via* les algues marines

procaryotes et eucaryotes (Haritash and Kaushik, 2009). L'oxygène étant un important facteur limitant (Zhang et al. 2006), la dégradation microbienne est ainsi limitée dans les sédiments marins lesquels sont principalement anoxiques ; les couches oxiques varient de quelques millimètres – dans la plupart des sédiments en océan ouvert et des systèmes continentaux eutrophiques, à plusieurs décimètres – aux niveaux de certaines marges continentales et systèmes continentaux non eutrophiques (Cai and Sayles, 1996; Martin et al. 1998). Les HAP peuvent toutefois être dégradés dans des sédiments anoxiques dans des conditions de dénitrification tant que les nutriments ne sont pas en quantité limitée (MacRae et al. 1998) ; l'utilisation de l'ion nitrate comme accepteur d'électron alternatif à l'oxygène semble activer la dégradation des HAP. Les PCB sont peu biodégradés, mais peuvent être néanmoins transformés et métabolisés. Dans le compartiment sédimentaire il existe deux voies de dégradation microbienne des PCB: la réduction anaérobie qui entraîne une déchloration partielle et la dégradation oxydante aérobie conduisant, après rupture des groupements phényles, à une minéralisation (Pakdeesusuk et al. 2005).

Les HAP et les PCB peuvent également être oxydés par les radiations ultra-violettes dans les zones photiques – soit dans les masses d'eau situées entre moins de 1 m à plus d'une cinquantaine de mètres sous la surface suivant les caractéristiques du milieu. La photodégradation des HAP dans l'eau semble être contrôlée par la partition entre les phases dissoute/particulaire et ainsi par les caractéristiques physico-chimiques des masses d'eau telles que la salinité, la concentration en matières organiques dissoutes et particulaires et le pH (Oris and Tylka, 1990; Trapido et al. 1995; Nikkilä et al. 1999; Kong and Ferry, 2004). La présence de matières organiques dissoutes semble avoir une forte influence d'inhibition sur la photodégradation des HAP dans l'eau (Oris and Tylka; Nikkilä et al. 1999) : atténuation des radiations et/ou extinction des états excités des molécules. La photodégradation des PCB entraîne alors une décoloration de la molécule. Les temps de demi-vie des PCB augmentent aux dépends de leur degré de chloration (Erickson, 1997).

3.1.2. Variations temporelles

En analysant les variations temporelles des HAP, et des PCB, les trois campagnes d'échantillonnage permettent de distinguer deux groupes de sites :

- sites à variabilité faible des concentrations tout au long des deux saisons sèche et humide : les six secteurs de la côte de la ville d'El-Mina.

- sites à variabilité moyenne des concentrations d'un échantillon à l'autre pour les 2 saisons sèche (août et octobre) et humide (janvier): les sites prélevés aux trois zones (C, T et A) le long des trois rivières.

Il est à noter que la comparaison des niveaux de contamination des sédiments d'une saison à une autre ne permet pas d'observer la variabilité temporelle des sources. En effet, le matériel sédimentaire de surface peut être remanié ponctuellement lors de différents événements (tempête, dragage, bioturbation ou autres perturbations anthropiques) ou de manière continue *via* le charriage des sables ou la remise en suspension du limon avec les courants marins.

Les sites présentant une grande variabilité des concentrations entre les deux saisons sèche et humide semblent présenter une hétérogénéité spatiale plus importante des concentrations en HAP et en PCB et des caractéristiques physico-chimiques des sédiments (Granulométrie). Une poursuite de l'étude sur une échelle de temps plus longue (plusieurs années) pourrait toutefois permettre de visualiser la variabilité temporelle des sources et usages.

3.1.3. Comparaison avec d'autres sites

Les valeurs en HAP mesurées dans les sédiments des sites côtiers des trois rivières et de la côte d'El-Mina sont considérées comme faiblement à modérément polluées quand on les compare à celles mesurées dans des sites hautement pollués au Hong Kong (Tam et al. 2001), celles mesurées en Tanzanie (Gaspere et al. 2009), en Italie (Cardellicchio et al. 2007), et au Royaume-Unis (Vane et al. 2007) (Tableau 39). Les valeurs mesurées dans les sites côtiers sont du même niveau et/ou dépassent, dans la plupart des cas, celles mesurées dans des sites recevant des rejets urbains, agricoles et industriels (Jaffe et al. 2003; Lee et al. 2005; Samara et al. 2006; Liu et al. 2009; Yan et al. 2009; Aldarondo-Torres et al. 2010).

Wagener et al. (2012) rapportent que les rapports traditionnels de diagnostic des sources des HAP ne sont pas des indicateurs de source de HAP efficaces ; par exemple, la combustion de la biomasse a été affectée en tant que source majeure de HAP pyrolytique bien que le bassin hydrographique étudié est fortement industrialisé et urbanisé. Ils ont prouvé que l'empreinte pétrogénique ne peut pas être détectée si ce n'est que les 16 HAP de l'EPA qui sont déterminés. Cette étude a démontré la complexité de l'identification des sources des HAP lorsqu'ils sont appliqués à des environnements avec une contamination chronique.

Alors que pour les PCB totaux, les niveaux mesurés peuvent être considérés comme relativement élevés en comparaison avec les PCB totaux dans les sédiments des autres régions du monde. En effet, Aldorando-torres et al. (2010) ont mesuré des concentrations maximales de PCB de 11,2 ng g⁻¹ p.s dans la baie Jobos (Porto Rico), alors que des valeurs allant jusqu'à 129,2 ng g⁻¹ p.s ont été mesurées par Vane et al. (2007) dans l'estuaire de Clyde au Royaume-Unis.

Dans les sédiments du lac Manzala en Égypte, Barakat et al. (2012) ont déduit que les niveaux de contaminants étaient significativement plus élevés dans les zones qui sont principalement influencées par la décharge municipale, ce qui indique des sources importantes de ces composés dans les zones urbanisées.

Zhou et al. (2012) ont mesuré les PCB dans les sédiments de l'estuaire de Jiaojiang et la mer de Chine orientale, afin d'évaluer la distribution, les sources possibles et le risque potentiel de ces polluants dans l'environnement. Les concentrations totales de PCB variaient de 4,93 à 108,79 ng g⁻¹ p.s. Les rejets industriels locaux étaient à l'origine des PCB dans les sédiments et non pas les zones proches de recyclage des déchets électroniques. D'après Zhou et al. (2012), la migration physique et la biodégradation peuvent également jouer un rôle dans la distribution des PCB. L'évaluation des risques des PCB a indiqué un potentiel de toxicité en particulier dans les zones proches de sources ponctuelles.

Tableau 39. Niveaux de contamination des sédiments en HAP et en PCB totaux (p.s : poids sec, na : non analysé, nd : non détecté).

Pays / Site	Σ HAP	Σ PCB	Références
	en ng g ⁻¹ p.s	en ng g ⁻¹ p.s	
Tanzanie, côte Dar es Salam	77,9-24 600	na	Gaspere et al. (2009)
Jamaïque, baie Montego	0,79-358	0,76-73	Jaffe et al. (2003)
Taiwan, côte de Kaohsiung	88-729	na	Jianga et al. (2009)
Port de Kaohsiung	533-1 750	na	
Chine, baie Liuzhou	23,3-292,87	na	Liu et al. (2009)
Etats-Unis, New York, rivière Niagara	na	1,70-124,6	Samara et al. (2006)
Hong Kong	356-1 811	na	Tam et al. (2001)
Ho Chung	1 273-11 098	na	
Royaume-Unis, estuaire de Clyde	630-23 711	5,2-129,9	Vane et al. (2007)
Sud de la Chine, baie Daya	42,5-158,2	na	Yan et al. (2009)
Italie, Tarant	380-12 750	2-1 684	Cardellicchio et al. (2007)
Porto Rico, baie Jobos	40,4-1 912	nd-11,21	Aldarondo-Torres et al. (2010)

3.1.4. Toxicité

Du fait des sources multiples de HAP et de leur ubiquité, ces contaminants sont généralement présents dans l'environnement sous forme de mélanges complexes (Burgess et al. 2003). De nombreuses études se sont ainsi focalisées sur l'évaluation de la toxicité des mélanges de HAP ont permis de mettre en évidence une additivité des toxicités des composés individuels (Erickson et al. 1993; Swartz, 1999; Arsften et al. 1996). Les matrices environnementales sont par ailleurs plus complexes, contenant de nombreuses et multiples molécules endo- ou exo-gènes, minérales ou organiques entre lesquelles des interactions peuvent avoir lieu. Des effets toxiques synergiques ont été notamment observés entre des métaux et des HAP quinones (Flowers et al. 1997; Xie et al. 2007), ce qui ouvre le volet des effets écotoxicologiques possibles en présence d'autres polluants émergents. Les critères empiriques de qualité des sédiments « SQG » pour l'aide à l'évaluation générale de la toxicité des sédiments marins ou côtiers sont données dans le Tableau 40.

Tableau 40. Critères empiriques de qualité des sédiments « SQG » pour l'aide à l'évaluation générale de la toxicité des sédiments marins ou côtiers (¹Long et al. 1995; ²MacDonald et al. 2000).

HAP/PCB	ERL ¹	ERM ¹	TEL ²	PEL ²
	en ng g ⁻¹ de poids sec			
Naphtalène	160	2 100	34,6	391
Acénaphthalène	44	640	5,87	128
Acénaphène	16	500	6,71	88,9
Fluorène	19	540	21,2	144
Phénanthrène	240	1 500	86,7	544
Anthracène	85,3	1100	46,9	245
Fluoranthène	600	5100	113	1 494
Pyrène	665	2600	153	1 398
Benzo(a)Anthracène	261	1600	74,8	639
Chrysène	384	2800	108	846
Benzo(b)Fluoranthène	-	-	-	-
Benzo(k)Fluoranthène	-	-	-	-
Benzo(a)Pyrène	430	1600	88,8	763
Indeno[1,2,3-cd]Pyrène	-	-	-	-
Dibenzo[a,b]Anthracène	63,4	260	6,22	135
Benzo[ghi]Pérylène	430	1 600	-	-
ΣHAP	4 022	44 792	1684	16 770
ΣPCB	22,7	180	21,6	189

Du point de vue toxicologique, il est généralement considéré que les effets biologiques des hydrocarbures dans les sédiments commencent à se produire parmi les organismes les plus sensibles à des niveaux de concentrations allant 50 à 100 mg kg⁻¹ p.s. Parmi les nombreux critères de qualité des sédiments « SQG » (*Sediment Quality Guidelines*) proposés depuis les années 1990, ceux définis par Long et al. (1995) et Swartz (1999) sont fréquemment utilisés pour évaluer le potentiel toxique de sédiments marins ou estuariens, respectivement :

- les valeurs ERL (effect range low) et ERM (effect range medium) disponibles pour 13 HAP^{viii}
- les valeurs TEL (threshold effect level) et PEL (probable effect level) pour 11 HAP^{ix}

Ces critères résultent de la compilation et du traitement statistique de données d'effets biologiques observés *in situ*, en laboratoire ou *via* la modélisation, sur des espèces benthiques marines ou estuariennes, couplées aux données de caractérisation chimique des sédiments (différentes classes de contaminants) aux contacts desquels vivent ces espèces. Ils permettent de différencier les sédiments dont les effets toxiques sur le biota sont fortement probables (> ERM et PEL), potentiels (entre ERL/TEL et ERM/PEL) ou peu probables (<ERL et TEL), sur la base du dosage chimique.

Swartz (1999) a mis en évidence le bon accord entre les évaluations effectuées à partir de différents SQG lorsqu'ils sont utilisés dans le cas de mélange ; il a ainsi pu conclure qu'il s'agit bien d'une relation cause à effet entre les concentrations en contaminants et les effets observés, et non pas d'une coïncidence de corrélation. Comme recommandé par les différents auteurs, les SQG doivent être appliqués avec précaution puisque ce ne sont pas des prédictors parfaits de toxicité ; il est préférable qu'ils soient complétés de surveillance biologique *in situ* et/ou de biotests de toxicité (Long et al. 1998).

En comparant les concentrations des HAP et des PCB mesurées dans les sédiments des sites analysés en Méditerranée orientale avec les critères empiriques de qualité des sédiments « SQG » pour l'aide à l'évaluation générale de la toxicité des sédiments figurant dans le Tableau 39, on constate que certains HAP individuels ainsi que leur somme peuvent présenter un risque toxicologique pour les organismes aquatiques. Les sédiments des sites côtiers avec les concentrations maximales en HAP et en PCB présentent le risque écologique le plus important.

^{viii} Naphthalène, Acénaphthylène, Acénaphthène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Benz[a]anthracène, Chrysène, Benzo[b]fluoranthène, Benzo[k]fluoranthène, Benzo[a]pyrène.

^{ix} Naphthalène, Acénaphthylène, Acénaphthène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Benz[a]anthracène, Chrysène, Benzo[a]pyrène.

Les sédiments des sites portuaires et ceux de l'environnement côtier de la rivière Abou Ali montrent des niveaux de concentrations en HAP entre TEL et PEL, ce qui peut causer des effets toxiques pour les organismes aquatiques.

Les concentrations en PCB totaux mesurées dans les sédiments des sites côtiers des trois rivières et des sites portuaires dépassent l'ERL, l'ERM, le PEL et le TEL d'après Long et al. (1995) et MacDonald et al. (2000), alors que pour les sites des zones de transition et de l'amont de ces rivières les concentrations en PCB restent au dessous du TEL et dépassent le TEL et l'ERL le long de la côte de la ville d'El-Mina. D'après Long et al. (1995) à partir de l'ERL des effets biologiques adverses peuvent être observés. En raison de la biomagnification des PCB le long de la chaîne alimentaire (Takeuchi et al. 2009), l'exposition chronique à ces polluants peut engendrer des concentrations importantes dans les organismes aquatiques ainsi que d'autres effets toxiques comme les perturbations endocriniennes (Brar et al. 2009).

3.2. Identification des sources des HAP

La partie précédente a permis de mettre évidence une contamination en HAP hétérogène, intersites. Les niveaux de contamination des sédiments peuvent être liés à leurs localisations vis-à-vis des activités émettrices. Les travaux rapportés dans cette partie ont pour objectifs de qualifier ces sources émettrices.

Les distributions des 16 HAP parents dosés dans les sédiments des trois rivières (zones côtières, zones de transition et amont), de la côte et des ports sont représentées dans la Figure 25 Les profils moléculaires sont relativement homogènes dans les sédiments des trois rivières et sont de type « cloche » caractéristique d'une contamination de nature essentiellement pyrolytique.

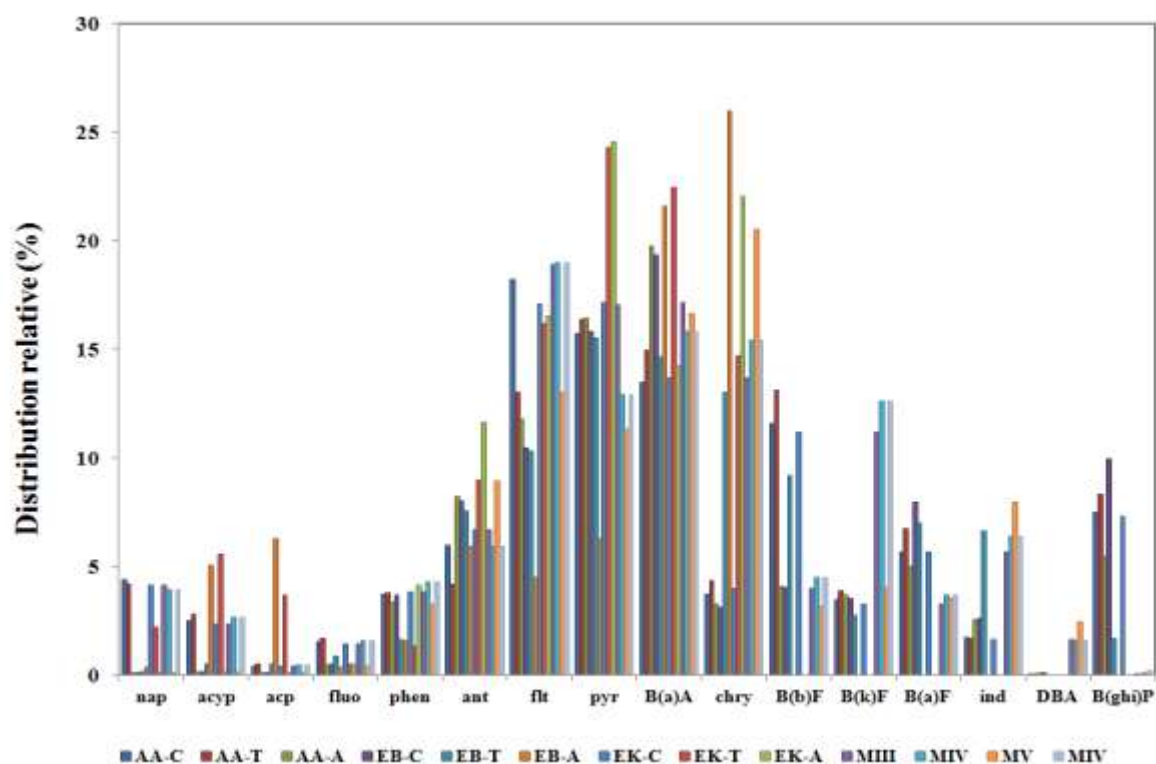


Figure 25. Profils moléculaires de la contamination en HAP dans les sédiments des trois rivières et des secteurs de la ville d'El-Mina pendant la saison sèche (août et octobre). Les écart-types moyens sont inférieurs à 10%.

La présence de HAP du poids moléculaire élevé (HPM : haut poids moléculaire) et ceux de faible poids moléculaire (FPM : faible poids moléculaire) est associée aux différentes sources de HAP résultant de la combustion du fioul (pyrolytique) et de pétrole brute (pétrogénique) (Tam et al. 2001; Lee et al. 2005; Yan et al. 2009). Ainsi, un rapport supérieur à 1 suggère une source de pollution pétrogénique alors qu'un rapport inférieur à 1 est lié à une origine pyrolytique (Yan et al. 2009). L'ensemble des valeurs obtenues lors du calcul du rapport FPM/HPM dans les sédiments des sites analysés étant inférieurs à 1, à l'exception de ceux obtenus pour les sites portuaires (1,89 et 2,0 pour les ports commercial et de pêche, respectivement). Une analyse des différents rapports moléculaires est nécessaire afin de discerner les sources des HAP par site.

Différents rapports moléculaires peuvent être utilisés afin de déterminer les sources de HAP tels que les rapports Flt/(Flt+Pyr), B(a)A/(B(a)A+Chr), Ant/(Ant+Phen) et Ind/(Ind + B(ghi)P) largement utilisés et mentionnés dans la littérature. Ils servent d'indices qualitatifs pour discriminer les sources de contamination d'origine pyrolytique et pétrogénique dans une matrice

environnementale (Raoux, 1991; Budzinski et al. 1997; Baumard et al. 1998 a, b ; Wang et al. 1999; Yunker et al. 2002).

De manière similaire à l'étude de Yunker et al. (2002), les ratios des indices moléculaires ont été corrélés graphiquement deux à deux (avec toujours en axe d'abscisses $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$) pour les différentes zones des trois rivières (C, T et A), les sites côtiers de déversement des égouts (MIII, MIV, MV et MVI) et les sites portuaires (Portcom et Portpe) (Figure 26). Ce type de présentation s'est révélé plus démonstratif que les analyses par composantes principales avec le jeu de données traité ici.

Le rapport $\text{Ind}/(\text{Ind}+\text{B(ghi)P})$ (Figure 26 a) permet de mettre en évidence un apport pétrogénique marqué pour l'amont de la rivière EK, avec un gradient qui diminue vers la côte. Les trois zones des rivières EB et AA, tout comme M ne sont pas différenciés par la combinaison des deux indices. Le rapport $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phen})$ (Figure 26 b) apporte des informations complémentaires et permet de discriminer clairement, d'une part, les zones A et T des rivières AA et EB, d'autre part les zones C de ces deux rivières qui se retrouvent au même niveau que les sédiments de EK. L'ensemble des valeurs obtenues lors du calcul du rapport $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ dans les sédiments des zones côtières des trois rivières, des zones de transition et d'amont de la rivière El-Kébir ainsi que des secteurs de déversements des égouts de la ville d'El-Mina est inférieur à 0,1. Ce rapport met en évidence une origine pétrogénique marquée qui semble relativement homogène : prédominance de l'isomère Phe sur l'isomère Ant plus stable thermodynamiquement. Cette homogénéité des valeurs indique que les HAP présents dans ces sites ont une origine commune bien spécifique qui est le fioul déversé en 2006. La combinaison des rapports $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ et $\text{B(a)A}/(\text{B(a)A}+\text{Chr})$ (Figure 26 c) permet de discerner dans les sédiments de ces sites un apport *via* une combustion du bois, des plantes et du charbon ($\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr}) > 0,5$ et $0,2 < \text{B(a)A}/(\text{B(a)A}+\text{Chr}) < 0,35$), ainsi qu'un apport mixte (pétrogénique et pyrolytique) en amont et en zone de transition de la rivière El-Baréd. Cette contamination le long des sites d'El-Baréd étant la résultante des apports en HAP *via* le central thermique de Deir Amar.

Ainsi, l'analyse des rapports moléculaires classiquement utilisés montre une prédominance de l'origine pyrolytique sur l'origine pétrogénique des HAP dans les zones amont et de transition des rivières El-Baréd et Abou Ali. L'origine pétrogénique domine dans l'environnement côtier de ces deux rivières, dans la côte d'El Mina et dans toute la rivière El-Kébir. Les valeurs des rapports varient cependant sur des gammes relativement importantes

suggérant différentes signatures pyrolytiques. Sur El-Kébir, la difficulté de contrôler les frontières entre les parties libanaise et syrienne a conduit à ce que l'amont et la zone de transition de cette rivière soient largement contaminés par les HAP d'origine pétrolière résultant du commerce de contrebande, notamment du mazout (IDRC, 2004). Les sites portuaires montrent une combinaison des origines pyrolytique et pétrogénique qui les différencie clairement de tous les autres sites.

En plus des activités continentales et des activités effectuées en milieu maritime, les déversements massifs de fioul qui ont eu lieu le 13 et le 15 Juillet 2006 suite aux bombardements des réservoirs de la centrale thermique de Jiyeh, située le long de la côte, à 30 km au Sud de Beyrouth, Liban, le long de la côte Est de la Méditerranée semblent être à l'origine de la contamination des sites côtiers étudiés.

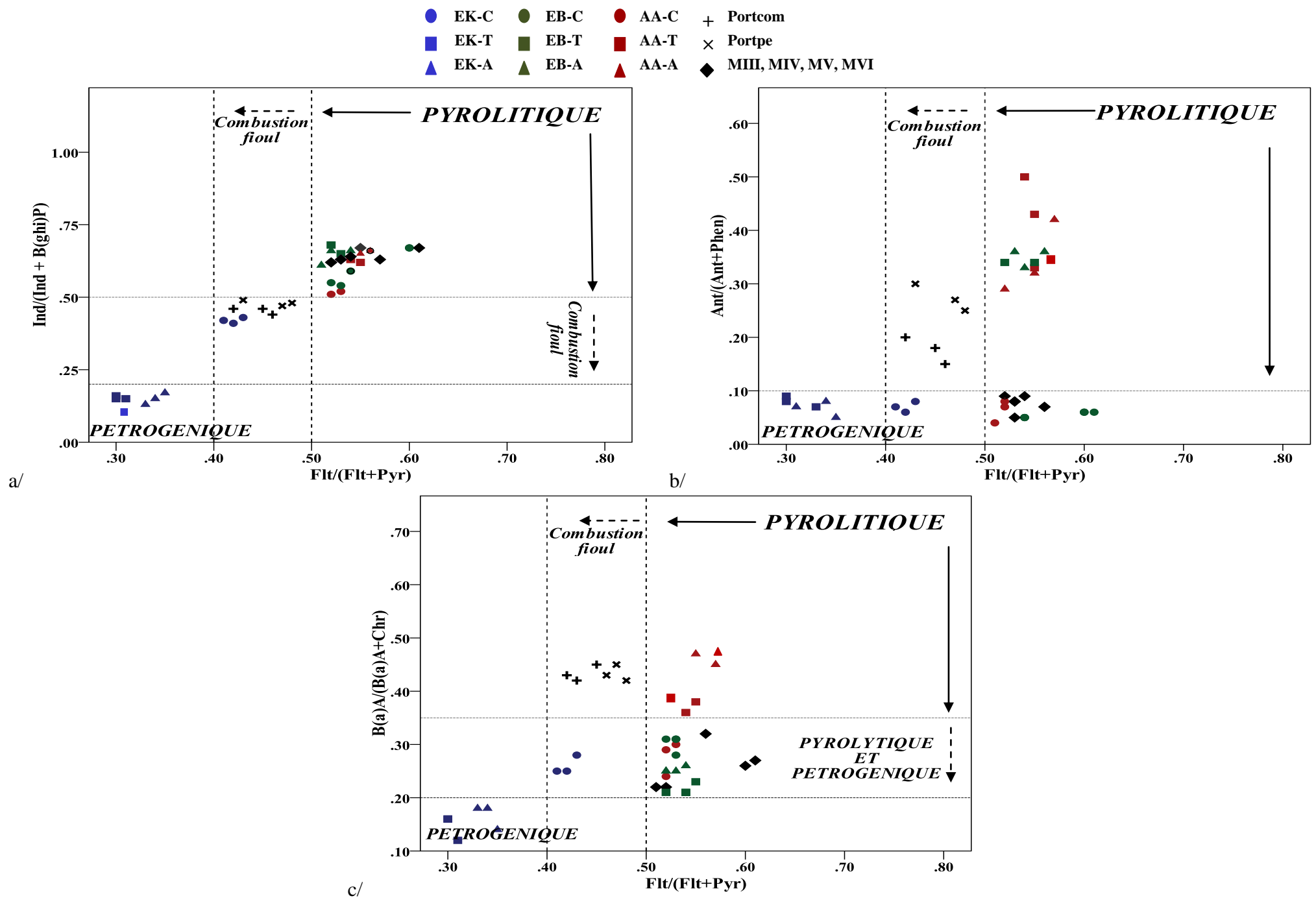


Figure 26. Identification des sources de HAP présents dans les sédiments des trois rivières (zones C, T et U), des sites côtiers (MIII, MIV, MV et MVI) et des sites portuaires (Portcom et Portpe): utilisation de différents rapports de concentration.

3.3. Analyse de l'ensemble de contamination par les micropolluants organiques

L'analyse en composantes principales (ACP) permet de réduire la dimension d'un espace constitué par de nombreuses variables - tel qu'ici constitué par les distributions relatives des contaminants classiques et émergents en plus des paramètres physicochimiques étudiés (15 variables), afin de pouvoir projeter l'ensemble de ces variables sur un même plan. C'est une technique de réduction de données qui vise à expliquer la variance maximale dans les données, tout en transformant un ensemble de variables corrélées en un ensemble de quelques éléments non corrélés (Composantes Principales : CP), et en préservant les relations présentes dans les données d'origine (Ying, 2006). L'objectif principal de cette technique statistique multivariée consiste à extraire des informations utiles et fournir une plus simple visualisation des relations existantes entre les individus et les variables déterminées dans des ensembles de données volumineux ou complexes. Cela permet une meilleure compréhension des processus environnementaux (Boruvka et al. 2005) où plutôt des sources de contamination ponctuelle et spécifique prévalent.

Dans cette partie, une matrice de 15 variables et de 111 individus (37 sites de prélèvement x trois campagnes d'échantillonnage) est analysée. Les nouveaux axes factoriels ou CP retenus sont les deux permettant de restituer le maximum de la variance totale avec des valeurs propres supérieures à 1, soit 53% (CP 1 : abscisse) et 27% (CP 2 : ordonnée), pour une restitution d'information de 80% environ. On peut souligner que ce score est acceptable et que, de ce fait, l'analyse de la dispersion des données dans l'espace des composantes principales qui suit n'est pas basée sur une perte importante d'informations.

L'observation de la nouvelle matrice des composantes principales (CP 1 x CP 2) avec la projection des variables permet de renforcer les tendances perçues dès le départ (Figure 27 a) :

La CP 1 sépare les variables en 2 groupes :

- Les contaminants organiques persistants représentés par les 16 HAP et les 6 PCB de l'EPA en plus de la salinité et de l'oxygène dissous.
- Les contaminants organiques émergents représentés par les FUV, les AP et les AP_nEO et le pourcentage de la fraction fine de sédiments.

La CP 2 sépare plutôt les AP_nEO et l'oxygène dissous du reste des polluants analysés.

Ainsi, la projection des variables dans le plan factoriel (CP 1 x CP 2) calque la répartition des contaminants en fonction de leur type d'apport dans le sens horaire en allant du quart des contaminant classiques et de la salinité ($x < 0$, $y > 0$) au quart des polluants émergents ($x > 0$, $y > 0$) pour finir avec le quart des AP_nEO ($x > 0$, $y < 0$).

En analysant le graphique de projection des variables dans le plan factoriel (CP 1 x CP 2) (Figure 27 a) on peut constater que le 1er axe factoriel ou CP1 correspond à la variable composite qui différencie le mieux les sites en fonction du type d'apport - en contaminants organiques classiques d'origine plutôt marine (HAP et PCB) avec une forte contribution du facteur physico-chimique « salinité » ainsi que la qualité écologique (Anoxie-Hypoxie) du site de prélèvement traduite par la concentration en oxygène dissous de l'autre type d'apport - en contaminants émergents d'origine plutôt continentale (FUV, AP et AP_nEO) avec une forte contribution du pourcentage de la fraction fine de sédiments. Alors que le 2ème axe (CP2) caractérise plutôt l'aspect de contamination marquée par les fortes corrélations des AP_nEO.

Les variables sont d'autant plus proches du bord du cercle (centre (0,0) et rayon=1) que la variable est bien représentée par le plan factoriel, c'est-à-dire que la variable est bien corrélée avec les deux facteurs constituant ce plan.

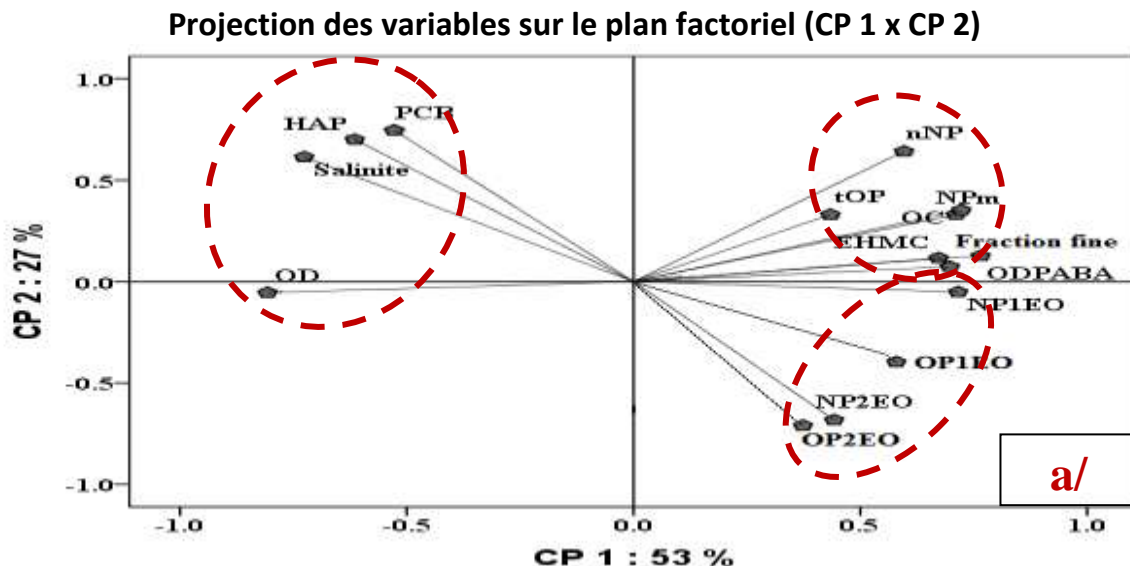
- Toutes les variables sont assez éloignées de 0; les variables, et donc les angles qu'elles forment, n'ont pas été trop déformés dans la projection.
- Les 15 variables occupent 3 zones distinctes à l'intérieur du plan factoriel CP 1 x CP 2. L'angle maximum entre deux variables est égale ou légèrement supérieur à 90°. Ceci suggère que les 3 groupes de variables représentés par les cercles sur le graphique (Figure 27 a) sont indépendants (pour les HAP, les PCB et la salinité vs les FUV, les AP et le pourcentage de la fraction fine) et opposés (pour les HAP, les PCB et la salinité vs les AP_nEO).
- Les variables de chacun des 3 groupes sont fortement corrélées entre elles et se comportent de la même manière.

- Les variables de chacun des 3 groupes sont plus liées entre elles qu'avec les variables de l'autre groupe. Ceci suggère l'existence d'une ou des qualités communes entre ces variables (source et types d'apports).
- Ces 3 groupes de contaminants revêtent des qualités différentes : types et origine des rejets et des usages en fonction de la saison, des sites, de la population, etc.

En conclusion, ce graphique a permis de voir, parmi les anciennes variables, les groupes de variables très corrélées entre elles, indépendants ou opposées. Son étude est plus simple et plus informative que l'analyse directe de la matrice de corrélation. Pour la suite de cette analyse, une opposition des 2 types d'apports « marin et continental » sera envisagée en plus d'une contribution marquée des paramètres physico-chimiques retenus pour cette étude.

La projection des sites des 3 rivières et des 6 secteurs de la ville côtière d'El-Mina (Figure 27 b) donne le positionnement suivant :

- le groupe 1 des sites côtiers (quart $x < 0$, $y > 0$) qui comprend les sites ayant les concentrations les plus importantes en HAP et PCB avec une forte salinité et une teneur importante en oxygène dissous : EK-C, EB-C, AA-C, Portcom, Portpe, MIII, MIV, MV et MVI.
- le groupe 2 des sites de transition et des sites de l'amont de la rivière Abou Ali (AA-T et AA-A) (quart $x > 0$, $y > 0$) comprend les sites ayant des faibles concentrations en persistants classiques (HAP et PCB) et des concentrations relativement élevées en contaminants émergents (FUV, AP, AP_nEO) ainsi que des concentrations très faibles d'oxygène dissous et de salinité avec un pourcentage important de fraction fine de sédiments.
- Le groupe 3 des sites de transition des 2 rivières El-Kébir et El-Baréd (quart $x > 0$, $y < 0$) ayant des concentrations importantes en AP_nEO.
- Le groupe 4 des sites de l'amont des 2 rivières El-Kébir et El-Baréd (quart $x < 0$, $y < 0$) ayant des concentrations très faibles en FUV et AP, et des concentrations relativement importantes en AP_nEO et en oxygène dissous.



Projection des individus (points de prélèvement) sur le plan factoriel (CP 1 x CP 2)

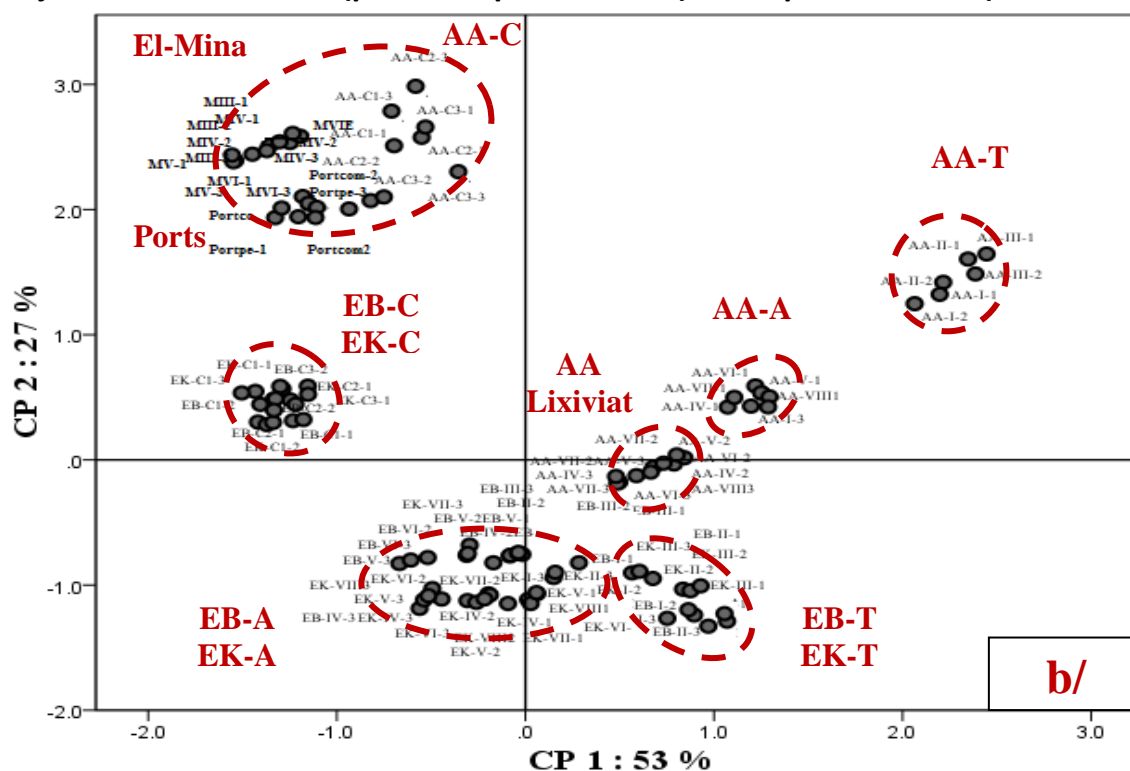


Figure 27. Analyse en composantes principales des sédiments des trois rivières et de la côte de la ville d'El-Mina basée sur les concentrations moyennes ($n=2$ extractions) des différents contaminants ($\Sigma 16$ HAP, $\Sigma 6$ PCB, EHMC, OC, OD-PABA, 4n-NP, 4-t-OP, NPm, NP₁EO, NP₂EO, OP₁EO et OP₂EO) en plus des mesures sur site des paramètres physicochimiques (salinité, oxygène dissous et pourcentage de la fraction fine de sédiments) étudiés (données centrées et réduites ; logiciel SPSS.19).

3.4. Discussion sur l'ensemble de la contamination

Grace à l'ACP, des tendances claires se dégagent sur la contamination de la zone étudiée. La première composante principale oppose les variables d'origine marine aux variables d'origine terrestre. Les caractéristiques physico-chimiques plus soutenues se retrouvent à l'extrémité de l'axe CP1, avec des sites caractérisés par leur faible concentration d'oxygène dissous. Ce sont les sites de transition d'Abou Ali, des sites pauvres en oxygène dissous et pour la plupart en dessous de 2 mg l^{-1} (anoxie), qui se retrouvent opposés aux sites côtiers avec des fortes teneurs en oxygène dissous, en salinité et en contaminants organiques de type persistant et d'origine marine.

La seconde composante principale met en évidence le lien entre les variables OD-PABA, EHMC, OC, NPm, 4n-NP et 4t-OP, qui sont des contaminants organiques d'origine terrestre liés principalement à des déversements des eaux usées non traitées (rejets indirects) dans nos sites dépourvues de toute activité récréative, de baignade ou de déversements des effluents industriels. Cette observation est confirmée par la place singulière qui trouvent les sites AAV et AAVI, à proximité du centre de gravité, et qui correspondent aux sites du déversement du lixiviat.

L'axe CP 1 est une échelle de contamination terrestre urbaine : pour $x > 0$, on retrouve les sites de la zone de transition d'AA suivis par ceux d'EK et d'EB, vers le centre les sites de déversements du lixiviat de Tripoli, et pour $x < 0$ les sites des 3 embouchures suivis par les sites de l'environnement côtier des trois rivières et ceux d'El-Mina.

Un site ayant une forte valeur positive pour CP 1 et une forte valeur positive pour CP 2, aura globalement des concentrations supérieures à la moyenne de tous les sites pour les FUV et les AP. Un site ayant une forte valeur positive pour CP 2 et une forte valeur négative pour CP 1, aura globalement des concentrations supérieures à la moyenne de tous les sites pour les contaminants classiques et est un site de forte salinité. Un site ayant une forte valeur positive pour CP 1 et une forte valeur négative pour CP 2, aura globalement des concentrations supérieures à la moyenne de tous les sites pour les AP_nEO.

Des concentrations supérieures à la moyenne en FUV, AP et AP_nEO augmentent la valeur de CP 1 et des concentrations inférieures à la moyenne en FUV, AP et AP_nEO affaiblissent CP 1. Réciproquement une valeur positive sur CP 1 correspond aux sites ayant des valeurs supérieures à la moyenne pour les contaminants émergents d'origine terrestre.

Les 2 CP permettent de postuler l'hypothèse qu'on est en présence de 5 groupes de sites en fonction de 2 types de contaminants ou de rejets liés à différents types d'usages, et ceci pour les 3 dates de prélèvement.

En conclusion, l'axe horizontal (CP 1) oppose les sites ayant des concentrations importantes en contaminants émergents à ceux ayant des concentrations relativement importantes en contaminants organiques persistants et qualifiés de « classiques » et le deuxième axe (CP 2) oppose les sites ayant des concentrations importantes en FUV, AP, HAP et PCB (sites de la rivière Abou Ali de déversement du lixiviat de la décharge de Tripoli et sites côtiers) aux sites fortement contaminés par les AP_nEO.

Conclusion générale et perspectives

Les zones côtières connaissent un développement rapide et sont souvent soumises à une dégradation irréversible des terres et une détérioration de l'environnement. Ces milieux côtiers sont considérés comme les réceptacles ultimes de la pollution organique en provenance du milieu continental. L'eau de mer reçoit les eaux douces dans lesquelles sont déchargés les effluents domestiques et/ou industriels, mais aussi les ruissellements urbains ou agricoles, de l'eau d'infiltration à partir des décharges côtières, des nappes pétrolières et des eaux de ballastes, ainsi que les déversements d'hydrocarbures accidentels (marées noires), l'utilisation de combustibles fossiles dans la production d'électricité (centrales thermiques) et les apports atmosphériques directs sur lesquels de très rares informations sont disponibles.

A peu près 50 % des villes côtières Méditerranéennes déversent leurs eaux usées dans la Méditerranée, il est donc nécessaire de suivre l'impact que pourraient avoir ces rejets sur les sédiments côtiers. Ces effluents, souvent non traités, ne contiennent pas uniquement les contaminants industriels connus, mais également des polluants émergents qui incluent les produits pharmaceutiques et cosmétiques. Les connaissances sur l'impact de ces contaminants dans le milieu marin montrent de nombreuses lacunes. Pour la communauté scientifique et les institutions en charge des politiques environnementales, les pollutions provoquées par ces substances chimiques dans des environnements complexes comme les zones côtières sont source d'inquiétude et posent de nombreuses questions pour lesquelles, il est devenu urgent d'apporter des réponses. En Méditerranée orientale, la problématique est bien identifiée en l'absence des études relevant de ce type de contamination organique des écosystèmes aquatiques. Dans ce contexte, le travail sur des contaminants organiques hydrophobes, émergents et classiques, qui n'ont pas encore fait l'objet de recherche scientifique et d'évaluation de l'exposition en milieu côtier visant une gestion globale en Méditerranée orientale, est justifié.

Les polluants émergents incluent les écrans solaires, les tensioactifs non ioniques, etc. Ce large panel de substances chimiques englobe des produits consommés par les individus pour raisons de santé, d'hygiène et comme cosmétiques. L'activité biologique de ces composés, pour beaucoup conçus pour agir à des faibles concentrations, suscite des interrogations sur leurs effets sur les organismes aquatiques, même s'ils sont présents dans l'environnement à l'état de traces. De nombreuses études ont montré que ces produits étaient omniprésents dans les eaux usées des

viles, qui représentent la principale source de contamination des eaux de surface par ces substances chimiques. Le risque pour l'homme serait alors une exposition chronique indirecte. Si les eaux douces de surface font l'objet de surveillance depuis de nombreuses années, la surveillance des eaux marines côtières est plus récente et on connaît peu de chose sur la présence éventuelle des polluants émergents dans ces eaux. Ces lacunes peuvent en partie s'expliquer par la complexité des échantillonnages et les difficultés liées aux taux de dilution de ces substances. Par ailleurs, les connaissances sur la présence de ces polluants dans les sédiments sont encore très fragmentaires.

Le compartiment sédimentaire constitue le réceptacle final des contaminants hydrophobes introduits dans les milieux aquatiques. Il est souvent désigné comme un puits ou piège de ces composés organiques. Il constitue ainsi un maillon essentiel de l'étude de la contamination d'un milieu par les contaminants organiques puisqu'il peut être utilisé en tant qu'enregistrement de la contamination. Il est également nécessaire de déterminer le niveau de ces contaminants dans ce compartiment car il ne constitue pas seulement un puits mais peut être source de contamination de la colonne d'eau en certaines circonstances ou conditions. Des phénomènes de désorption ou partage avec la phase dissoute, ainsi que la remobilisation du matériel de surface vers la colonne d'eau à cause des courants ou événements perturbateurs (naturels/anthropiques), peuvent accroître la biodisponibilité de ces polluants hydrophobes e.g. HAP, PCB et autres polluants émergents envers le biota, principalement benthique.

Ce travail de thèse visait l'évaluation de l'exposition en zones côtières aux différentes familles de contaminants émergents et classiques incluant les filtres UV, les alkylphénols, les alkylphénols polyéthoxylés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques ainsi que les polychlorobiphényles dans les sédiments et, ponctuellement, dans les eaux. Ce travail s'est structuré de manière à prendre en considération les apports par des activités caractéristiques d'un nombre réduit de bassins versants côtiers. C'est pourquoi, en Est-Méditerranée, et plus précisément au Liban, trois rivières et leur environnement côtier ont été sélectionnés. De plus, afin d'acquérir une meilleure représentativité de l'état de contamination des systèmes Méditerranéens, la côte d'une petite ville recevant des rejets directs des eaux usées non traitées et des sites portuaires ont été étudiés. Ainsi trois campagnes d'échantillonnage ont été menées et

ont permis d'identifier et de caractériser les sources de la contamination. Ce suivi environnemental a nécessité dans un premier temps le développement et la validation des méthodes d'extraction et d'analyse des quatre familles de contaminants dans les sédiments ainsi que dans les eaux. Ces méthodes ont permis la quantification dans des conditions satisfaisantes de 32 substances à usages différents (produits de soin, détergents industriels, hydrocarbures, etc.) dans les deux types de matrices à des niveaux de concentrations similaires à ceux rapportés dans la littérature pour ces familles de polluants dans les matrices solides et aqueuses.

Une fois ces méthodes en place, et en considérant l'ensemble des apports typiques dans l'environnement côtier Est-Méditerranéen et qui sont les rejets directs des eaux usées non traitées et les apports *via* les ruissellements de rivières, cette thèse a visé à :

- S'intéresser aux émissions de ces quatre familles de contaminants organiques hydrophobes aux milieux récepteurs : (i) plus particulièrement aux dépôts dans le compartiment sédimentaire, (ii) et son importance par rapport aux concentrations mesurées dans la phase dissoute, (iii) en zones de transition et en milieu côtier, (iv) pour les deux saisons sèche et humide (v) et ceci en fonction des types d'usages et d'apports dans un contexte Est-Méditerranéen.
- Fournir un aperçu spatial et temporel sur le comportement et la dynamique des contaminants émergents (FUV, AP et AP_nEO), principalement, et des contaminants classiques (HAP et PCB), secondairement, en zones de transition et en environnement côtier, permettant ainsi l'acquisition du premier jeu de données nationales (libanais) représentatif pour ces deux classes de contaminants.

En zones de transition et en milieu côtier, trois sources d'apports de polluants organiques sont principalement mises en évidence : (1) l'introduction directe par les effluents domestiques, agricoles et, éventuellement, industriels non traités, (2) l'arrivée de cours d'eau contaminés, et (3) la marée noire qui a envahit la côte Est-Méditerranéenne en 2006. Au cours de cette étude, l'introduction directe en milieu côtier *via* les effluents non traités et les apports des rivières contaminées a été étudiée pour l'émission des contaminants émergents (FUV, AP et AP_nEO), alors que les apports en HAP et en PCB ont été étudiés dans le contexte typique de la marée

noire en plus des apports éventuels *via* les cours d'eau contaminés par des activités continentales spécifiques (transports de mazout, centrales thermiques, sites portuaires).

L'étude de la contamination environnementale comprenait deux parties : l'étude principale des sédiments et l'étude complémentaire des eaux. Les sédiments constituent une matrice intégrative d'une période donnée permettant de s'affranchir des variations à court terme de la contamination et de refléter un niveau de contamination plus révélateur que les eaux. L'étude du compartiment sédimentaire a mis en évidence des sites très contaminés dans l'ensemble des trois rivières (FUV, AP et AP_nEO dans les zones de transition et les sites de déversement du lixiviat de la décharge de Tripoli), voire excessivement contaminés (HAP dans les sédiments côtiers et portuaires).

Pour les polluants émergents étudiés, de très rares études existent quant à leur présence en zones de transition en milieu côtier. En zones de transition, les apports continentaux sont plus importants qu'en milieu côtier surtout pendant la période sèche de faible débit (août et octobre).

Les résultats d'analyse chimique ont mis en évidence un profil de contamination pour les trois rivières et leur environnement côtier : les concentrations les plus élevées en filtres UV, alkylphénols et alkylphénols polyéthoxylés ont été observées pour les sédiments prélevés en zones de transition pour les trois campagnes d'échantillonnage couvrant les deux saisons sèche (août et octobre) et humide (janvier). Alors que les concentrations les plus élevées en HAP et en PCB ont été observées pour les sédiments prélevés dans les deux ports, commercial et de pêche, le long de la côte de la ville d'El-Mina et dans l'environnement côtier des trois rivières largement touché par la marée noire de 2006. Ce profil de contamination nous a permis de démontrer l'impact majeur des rejets des effluents non traités dans les cours des trois rivières pour les contaminants émergents d'une part et l'impact de la marée noire sur les sites côtiers pour les contaminants classiques d'autre part .

Les niveaux de contamination dans les différents compartiments d'un système aquatique (sédiment, eau) sont très disparates d'un milieu à un autre, que ce soit à une échelle régionale ou à l'échelle mondiale. Cette variabilité résulte de l'hétérogénéité de la répartition spatiale des activités anthropiques et des sources naturelles, ainsi que des fluctuations temporelles de celles-ci. Compte tenu du rythme des prélèvements (ponctuels), l'analyse de la dynamique spatiale et la

comparaison entre les niveaux de contamination des 2 compartiments aqueux et sédimentaire n'ont pas été possibles.

Les travaux présentés dans le chapitre 4 ont permis d'obtenir un premier aperçu des niveaux de trois FUV (EHMC, OC et OD-PABA) en Méditerranée orientale dans des zones côtières soumises à des entrées des rivières, des rejets des eaux usées non traitées et du lixiviat de décharge. Des sites en Méditerranée occidentale recevant des eaux usées traitées ont été analysés en parallèle. Les résultats ont donné un aperçu de la contamination des sédiments dans ces deux situations contrastées, sans activités de baignade. L'analyse a révélé l'ubiquité et la contamination ponctuelle par l'EHMC et l'OC en zones de transition et en zones côtières, avec des niveaux aussi élevés que $128 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$ L'OD-PABA a également été fréquemment détecté. Une tendance temporelle a été observée pour les trois FUV. Sur la base de ces résultats, nous concluons qu'il y a une contamination liée aux apports en milieu côtier *via* les rivières et qui pourrait être exacerbée par la contribution directe dans les zones côtières de baignade. En comparaison avec d'autres sites, la contamination des sédiments des zones de transition par les FUV peut être considérée comme élevée alors qu'elle est raisonnable pour les sites côtiers en absence de toute activité récréative et de baignade.

La distribution des AP et des AP_nEO dans le milieu aquatique a été documentée dans de nombreux pays, seules des études très limitées ont été menées afin d'étudier la dynamique spatiale et saisonnière de ces contaminants dans des cours d'eau et des sites côtiers dans les pays en développement, en particulier en Méditerranée orientale, où les sources de contamination peuvent être diverses (e.g. eaux usées non traitées d'origines essentiellement urbaines, activités agricoles, lixiviat des décharges, etc.), et où les AP_nEO sont encore largement utilisés (Gong et al. 2011; Guruge et al. 2011). Les travaux présentés dans le chapitre 5 ont montré des concentrations totales en AP et en AP_nEO comprises entre 346,7 et 3 055,1 $\text{ng g}^{-1} \text{ p.s.}$ Comme prévu les composés nonylphénoliques (NPm, 4n-NP, de NP₁EO, NP₂EO) partagent de 68 à 82% du total des composés alkylphénoliques. Un modèle de contamination commun a été établi dans les trois bassins versants pour les AP et les AP_nEO : les concentrations ont montré une variation spatiale significative suivant un ordre décroissant en allant des zones de transition, vers l'amont alors que la côte présente les concentrations les plus faibles. Ce gradient a été observé pour les

trois campagnes d'échantillonnage à la fois pour les composés nonylphénoliques (NPm, 4n-NP, de NP₁EO, NP₂EO) et les composés octylphénoliques (4-t-OP, OP₁EO, OP₂EO). Les résultats obtenus suggèrent que les AP et les AP_nEO rejetés avec les eaux usées peuvent être localement piégés dans les sédiments à des concentrations élevées, en particulier dans les zones de transition. Ces zones sont à l'origine de la contamination de l'environnement côtier des trois rivières en absence des apports marins. La présence d'une telle contamination pourrait être attribuée à des rejets continentaux, essentiellement domestiques et agricoles, et au manque des stations d'épuration. Dans l'ensemble, les concentrations des composés nonylphénoliques et octylphénoliques dans les sédiments des sites étudiés qui avaient reçu les effluents non traités pendant des décennies étaient à des niveaux plus élevés que ceux mesurés dans des sites urbains recevant des effluents traités. Nos résultats globaux indiquent que les concentrations en alkylphénols et en alkylphénols polyéthoxylés mesurées dans les sédiments des trois rivières étudiées et du littoral d'El-Mina peuvent être considérées comme élevées même si elles sont inférieures à celles observées dans d'autres sites fortement impactés (USA, Chine, Japon). Elles peuvent être également classées parmi les niveaux les plus élevés détectés dans le pourtour du bassin Méditerranéen. Ces concentrations peuvent être considérées comme préoccupantes étant donnée la persistance de ces molécules dans les sédiments (alkylphénols).

Les travaux présentés dans le chapitre 6 ont permis de mettre en évidence une présence avérée des HAP dans le compartiment sédimentaire. Les niveaux de présence sont relativement hétérogènes aux différentes échelles intersites. La marée noire de 2006 qui a eu lieu dans le Sud du Liban suite aux bombardements des réservoirs de fioul de la centrale thermique de Jiyeh a laissé des traces majeures de contamination le long de la côte Est-Méditerranéenne et à l'embouchure des trois rivières étudiées. Quant aux apports terrigènes, les sites des rivières sont moins contaminés que les sites côtiers. Les sédiments des zones côtières des trois rivières, les sédiments côtiers d'El-Mina et les sédiments portuaires présentant de fortes proportions de HAP d'origine pyrolytique et pétrogénique. Le compartiment sédimentaire constitue ainsi un puits et un stock important de HAP pour le milieu côtier pouvant être remobilisé vers la colonne d'eau lors de fortes agitations des masses d'eau ou perturbations anthropiques. Cependant, l'étude du compartiment sédimentaire à lui seul ne permet pas de déterminer si les apports terrigènes peuvent contribuer à la contamination du milieu côtier. Ainsi, le compartiment sédimentaire

constitue un maillon relativement « figé » de la contamination, les masses d'eau sont à l'inverse perpétuellement renouvelées par les apports d'eaux continentales. En comparaison avec d'autres sites, la contamination des sédiments côtiers par les HAP et leurs environnements côtiers peut être considérée comme élevée. Cependant ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles observées dans d'autres sites Méditerranéens sous influence industrielle ou confrontés à un trafic maritime important considérés comme des « hot spots » de contamination. Les concentrations en PCB sont supérieures à celles rapportées dans la littérature alors que les apports de ces contaminants ont cessé depuis la fin des années 80, mettant en évidence l'usage et la persistance de ces composés en Méditerranée orientale. La comparaison des niveaux de contamination en HAP et en PCB des sédiments prélevés en rivières et en milieu côtier en Méditerranée de l'Est avec les critères empiriques de qualité des sédiments « SQG » pour l'aide à l'évaluation générale de la toxicité des sédiments marins ou côtiers soulève la question de la toxicité de ces particules de sédiment qui revêt une importance majeure quant à la surveillance de la qualité environnementale du milieu côtier et des zones de transition.

L'ACP a permis une interprétation globale des résultats obtenus pour les différentes familles de polluants organiques analysés dans les sédiments ainsi qu'une qualification des sites en fonction des types d'apports marins et terrestres.

En conclusion, l'analyse chimique a montré son efficacité pour l'évaluation de la contamination des sites. Les sédiments se révèlent une matrice facilement utilisable dans ce but et d'autant plus intéressante qu'elle intègre la pollution sur le long terme.

Plusieurs perspectives sont à mettre en avant à la suite de cette étude.

1. Les rivières et leur environnement côtier constituent également un site d'étude très intéressant pour le suivi de la réhabilitation à la suite de l'arrêt du rejet des effluents non traités suite à l'installation de la nouvelle STEP de Tripoli. Cette étude peut être considérée comme le point de départ de ce suivi. Des campagnes d'échantillonnage de sédiments sur la rivière Abou Ali et la côte de la ville d'El-Mina pourraient être organisées de façon plus

systématique (plus de point d'échantillonnage et fréquence d'échantillonnage plus élevée) de manière à mieux caractériser le profil de contamination et la cinétique de décontamination.

2. Les molécules étudiées étant photodégradables, biodégradables et persistantes. Ainsi une série de sous-produits qui n'ont pas les mêmes capacités de protection ni les mêmes profils toxicologiques que les composés mères est produite. Ces sous-produits sont eux aussi à prendre en compte dans les études environnementales. Il serait intéressant de connaître l'historique de la contamination sur les sites d'étude, ce qui peut se faire par le prélèvement de carottes sédimentaires avec en parallèle une datation des différentes strates analysées. En dépit de ces perspectives, il y a encore de nombreuses questions ouvertes concernant le sort et le comportement des polluants classiques dans l'environnement aquatique, en particulier l'existence et l'importance des mécanismes de dégradation et/ou de transformation dans les eaux continentales et marines, en plus du lessivage et de la sédimentation.
3. Etant donné le rôle actif des sédiments dans la contamination de la colonne d'eau lors des remises en suspension de ceux-ci, un suivi de la colonne d'eau dans les zones de transition s'avère nécessaire, puisque ces zones sont de vrais bioréacteurs de contamination qui concentrent la pollution du bassin versant. De plus il serait opportun de savoir si les concentrations présentes en perturbateurs endocriniens (notamment les NPM et les FUV) peuvent affecter les organismes en milieu côtier comme les poissons. Il pourrait être également opportun de tester d'autres compartiments concentrateurs de ces polluants émergents comme les moules.
4. Comme la dilution est importante au niveau de la zone de déversement de la rivière en mer, le suivi du transport des contaminants d'origine continentale, *via* les sédiments des zones de transition, doit être fait non seulement à proximité de l'embouchure dans l'environnement côtier étroit de la rivière mais également sur une zone plus élargie.
5. Le sédiment s'avère être le compartiment à suivre avec l'analyse chimique. Il adsorbe les composés lipophiles, de plus il intègre la pollution sur le long terme, ce qui peut permettre d'étudier des profils temporels de contamination. Les prélèvements ponctuels d'eau de surface ne permettent pas un suivi temporel ni une caractérisation spatiale de la

contamination de la phase aqueuse. Pour cela, le suivi des contaminants dans la colonne d'eau par des préleveurs passifs tel que les SPMD peut s'avérer un choix pertinent car il est possible de réaliser une calibration in situ permettant d'estimer des concentrations en contaminants dissous, pondérés par le temps d'exposition. La modélisation du prélèvement des contaminants par les SPMD est plus simple que celle à mettre en œuvre pour les organismes, pour lesquels il faut considérer le taux de filtration, la métabolisation ... Toutefois, la calibration des SPMD n'est opérationnelle que pour certaine molécule (HAP, PCB ...). Enfin le choix des SPMD peut également être un choix éthique permettant d'éviter le sacrifice d'organisme.

Ce travail peut être d'une importance primordiale pour la région Est-Méditerranéenne, et plus particulièrement pour le Liban, un pays qui, bien que signataire de la convention de Barcelone pour la protection de la mer Méditerranée et qui est impliqué dans la surveillance de la qualité de son milieu marin, souffre jusqu'à présent des rejets de différents types d'effluents non traités le long de ces côtes en absence des stations d'épuration.

Bibliographie

- Abboud M. 1985. Contribution à l'étude des populations microplanctoniques des eaux côtières libanaises (Méditerranée orientale). Thèse à l'université D'Aix-Marseille II. 281 p.
- Abd-Allah AMA. 1999. Organochlorine contaminants in microlayer and subsurface water of Alexandria Coast, Egypt. *Journal of AOAC International* 82, 391-398.
- Ahel M, Giger W, Koch M. 1994 a. Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Wat. Res.* 28, 1131-1142.
- Ahel M, Giger W, Schaffner C. 1994 b. Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-II. Occurrence and transformation in river. *Wat. Res.* 28, 1143-1152.
- Ahel M, Giger W. 1993a. Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Chemosphere* 26, 1461-1470.
- Ahel M, Giger W. 1993b. Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents. *Chemosphere* 26, 1471-1478.
- Ahel M, McEvoy J, Giger W. 1993. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. *Environmental Pollution* 79 (3), 243-248.
- Ahel M, Schafner C, Giger W. 1996. Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to ground water. *Wat. Res.* 30, 37-46.
- Al Hajjar Z. 1997. Lebanese Waters and Peace in the Middle East (Arabic). Edit.Dar Al Ilm lil Malayeen.
- Aldarondo-Torres JX, Samara F, Mansilla-Rivera I, Aga DS, Rodríguez-Sierra CJ. 2010. Trace metals, PAHs, and PCBs in sediments from the Jobos Bay area in Puerto Rico. *Mar Pollut Bull.* 60(8), 1350-1358.
- Amiridou D, Dimitra V. 2011. Alkylphenols and phthalates in bottled waters. *Journal of Hazardous Materials* 185, 281-286.
- Arditsoglou A, Voutsas D. 2008. Determination of phenolic and steroid endocrine disrupting compounds in environmental matrices. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 15 (3), 228-236.
- Arfsten D.P, Schaeffer D.J, Mulveny D.C. 1996. The effects of near ultraviolet radiation on the toxic effects of poly-cyclic aromatic hydrocarbons in animals and plants: a review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 33:1-24.
- Arslan O.C, Parlak H. 2007. Embryotoxic effects of nonylphenol and octylphenol in sea urchin *Arbacia lixula*. *Ecotoxicology* 16(6), 439-444.

- Arukwe A, Forlin L, Goksøyr A. (1997). Xenobiotic and steroid biotransformation enzymes in Atlantic salmon (*Salmo salar*) liver treated with an estrogenic compound, 4-nonylphenol. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 2576-2583.
- Awad M.M, Darwich T, 2009. Evaluating sea water quality in the coastal zone of north Lebanon using TELEMAT-2DTM. *Lebanese Science Journal* 10 (1).
- Bachelot M, Li Z, Munaron D, Le Gall P, Casellas C, Fenet, H, Gomez, E, 2012. Organic UV filter concentrations in marine mussels from French coastal regions. *Science of the Total Environment* 420, 273-279.
- Baek S.O, Field R.A, Goldstone M.E, Kirk P.W, Kester J.N. 1991. A review of atmospheric PAHs: sources, fate and behaviour. *Water, Air, and Soil Pollution* 60, 279-300.
- BAG, Bundesamt für Gesundheit, 1995. Verordnung über kosmetische Mittel; Anhang 2, Berne, Switzerland (in German).
- Ball H.A, Reinhard M, McCarty P. L. 1989. Biotransformation of halogenated and nonhalogenated octylphenol polyethoxylate residues under aerobic and anaerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.* 23, 951-961.
- Balmer M.E, Buser H.R, Müller M.D, Poiger T. 2005. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes, *Environmental Science and Technology* 39, 953-962.
- Barakat, A., Mostafa, A., Wade, T-L., Sweet, S-T., El Sayed, N-B. 2012. Assessment of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Manzala, Egypt *Marine Pollution Bulletin*, 64, 1713-1720.
- Basheer C, Lee H.K, 2004. Analysis of endocrine disrupting alkylphenols, chlorophenols and bisphenol-A using hollow fiber-protected liquid-phase microextraction coupled with injection port-derivatization gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1057, 163-169.
- Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. 1998 a. PAHs in Arcachon Bay, France: Origin and biomonitoring with caged organisms. *Marine Pollution Bulletin* 36(8), 577-586.
- Baumard P, Budzinski H, Michon Q, Garrigues P, Burgeot T, Bellocq J. 1998 b. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47(1), 77-90.
- Bennie D.T, Sullivan C.A, Lee H.B, Peart T.E, Maguire R.J. 1997. Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. *Sci. Total Environ.* 193, 263-275.
- Bernes C. 1998. Persistent organic pollutants. Swedish Environmental Protection Agency. 152 p.

- Bester K, Theobald N, Schroder H.Fr. 2001. Nonylphenols nonylphenol-ethoxylates linear alkylbenzenesulfonates and bis 4-chlorophenyl-sulfone in the german bay of the North Sea. *Chemosphere* 45, 817-826.
- Bihari N, Fafandèl M, Hamer B and Kralj-Bilen B. 2006. PAH content, toxicity and genotoxicity of coastal marine sediments from the Rovinj area, Northern Adriatic, Croatia. *Science of The Total Environment* 366, 602-611.
- Blackburn M. A, Waldock M. J. 1995. Concentrations of alkylphenols in river and estuaries in England and Wales. *Wat .Res.* 29, 1623-1629.
- Blackburn M.A, Kirby S.J, Waldock M.J. 1999. Concentrations of alkylphenol polyethoxylates entering UK estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* 38, 109-118.
- Bolz U, Hagenmaier H, Korner W. 2001. Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden–Wurttemberg, South-west Germany. *Environmental Pollution* 115, 291-301.
- Boruvka L, Vacek O, Jehlička J. 2005. Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils. *Geoderma* 128 (3–4), 289-300.
- Bouloubassi I, Saliot A. 1993. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Marine Chemistry* 42(2), 127-143.
- Bradley P.M, Barber L.B, Kolpin D.W, McMahon P.B, Chapelle F.H, 2008. Potential for 4-n-nonylphenol biodegradation in stream sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 260-265.
- Brar N, Waggoner C, Reyes J, Fairey R, Kelley K. (2009). "Evidence for thyroid endocrine disruption in wild fish in San Francisco Bay, USA. Relationships to contaminant exposures." *Aquatic Toxicology* 96, 203-215.
- Brausch J.M, Rand G.M. 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* 82, 1518-1532.
- Broadbent J.K, Martincigh B.S, Raynor M.W, Salter L.F, Moulder R, Sjoberg P, Markides K.E. 1996. Capillary supercritical fluid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for the investigation of photoproduct formation in the sunscreen absorber 2-ethylhexyl-p-methoxycinnamate. *Journal of Chromatography A* 732 (1), 101-110.
- Broman D, Naf C, Lundbergh I, Zebuhr Y. 1990. An in situ study on the distribution, biotransformation and flux of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an aquatic food chain (seston-mytilus edulis l.-Somateria mollissima L.) from the Baltic: An ecotoxicological perspective. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9(4), 429-442.
- Brooke L.T, Thursby G. 2005, Aquatic life ambient water quality criteria – nonylphenol, EPA-822-R-05-005, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC, 88 p.

- Bruhn R, McLachlan M.S. 2002. Seasonal variation of polychlorinated biphenyl concentrations in the southern part of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 44, 156-63.
- Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Pierard C, Carrigues P. 1997. Evaluation of sediments contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58, 85-97.
- Budzinski H, Raymond N, Nadalig T, Gilewiegc M, Carrigues P, Caumette P. 1998. Aromatic biodegradation of alkylated aromatic hydrocarbons by a bacterial community. *Org. Geochem.* 28, 337- 348.
- Budzinski H. 1993. Les composés aromatiques alkylés dans les échantillons pétroliers : aspect physico-chimiques et thermodynamiques. Thèse : Université Bordeaux 1, Bordeaux, France.
- Burgess R.M, Ahrens M.J, Hickey C.W, 2003. Geochemistry of PAHs in aquatic environments: source, persistence and distribution. Series Ecological & Environmental Toxicological, PAHs: an ecotoxicological perspective. Editor: P.E.T. Douben, Wiley. ISBN 0-47156024-3.
- Buser H.R, Balmer M.E, Schmid P, Kohler M. 2006. Occurrence of UV filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various Swiss rivers with inputs from wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology* 40, 1427-1431.
- Cai W-J, Sayles F. L. 1996. Oxygen penetration depths and fluxes in marine sediments. *Marine Chemistry* 52(2), 123-131.
- Cailleaud K, Forget-Leray J, Souissi S, Hilde D, LeMenach K. Budzinski H. (2007). Seasonal variations of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoida, copepoda). Part 1: PCBs and PAHs. *Chemosphere* 70(2), 270-280.
- Canesi L, Lorusso L.C, Ciacchi C, Betti M, Rocchi M, Pojana G, Marcomini A. 2007. Immunomodulation of *Mytilus* hemocytes by individual estrogenic chemicals and environmentally relevant mixtures of estrogens: In vitro and in vivo studies. *Aquatic Toxicology* 81(1), 36-44.
- Cardellicchio N, Buccolieri A, Giandomenico S, Lopez L, Pizzulli F, Spada L. 2007. Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy), *Mar. Pollut. Bull.*, 55 (10-12), 451-458.
- Carpentier S, Moilleron R, Beltran C, Hervé D, Thévenot D. 2002. Quality of dredged material in the river Seine basin (France). II. Micropollutants. *The Science of The Total Environment* 299(1-3), 57-72.
- Castro-Jiménez J, Deviller G, Ghiani M, Loos R, Mariani G, Skejo H, Umlauf G, Wollgast J, Laugier T, Héas-Moisán K, Léauté F, Munsch C, Tixier C and Tronczynski J. 2008.

- PCDD/F and PCB multi-media ambient concentrations, congener patterns and occurrence in a Mediterranean coastal lagoon (Etang de Thau, France). *Environmental Pollution* 156,123-135.
- CDR, Master Plan 10-15 years, Beirut, Lebanon 2005. <http://www.cdr.gov.lb/Plan/main.htm>.
- CDR, National Physical Master Plan of Lebanon, 2000.
- CDR/ECODIT-IAURIF. 1997. Council for Development and Reconstruction. Regional Environmental Assessment Report on the Coastal Zone of Lebanon. Final Report. Prepared by ECODIT/IAURIF.
- CDR/LACECO, 2000. Council for Development and Reconstruction. Coastal Pollution and Water Supply Project: Preparation of an Environmental Monitoring Plan. Volume 1/3: Main Report. Prepared by LACECO & SAFEGE.
- CES (Consulting Engineers Salzgitter GMBH/Germany), BTB (Bureau Technique Pour Le Development/Lebanon) and LYSA (Lyonnaise Des Eaux/France). Feasibility Study for Tripoli Sewerage. Project No. 1342-Contract No. 6261, Council for Development and Reconstruction and Ministry of Hydraulics and Electrical Resources; 2001. 238 pp.
- Chang B.V, Lu Z.J, Yuan S.Y. 2009. Anaerobic degradation of nonylphenol in subtropical mangrove sediments, *Journal of Hazardous Materials* 165, 162-167.
- Chen B, Duan J.C, Mai B.X, Luo X.J, Yang Q.S, Sheng G.Y, Fu J.M. 2006. Distribution of alkylphenols in the Pearl River Delta and adjacent northern South China Sea, China. *Chemosphere* 63, 652-661.
- Chen, C-F., Chen, C-W., Dong, C-D., Kao, C-M. 2012. Assessment of toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Science of The Total Environment*, In Press, Corrected Proof.
- Chen, H-Y., Teng, Y-G., Wang J-S. 2012. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints. *Science of The Total Environment*, 414, 293-300.
- Cheng C.Y, Liu L.L, Ding W.H. 2006 b. Occurrence and seasonal variation of alkylphenols in marine organisms from the coast of Taiwan. *Chemosphere* 65(11), 2152-2159.
- Cheng C.Y, Wu C.Y, Wang C.H, Ding W.H. 2006 a. Determination and distribution characteristics of degradation products of nonylphenol polyethoxylates in the rivers of Taiwan. *Chemosphere*. 65, 2275-2281.
- Chikae M, Ikeda R, Hasan Q, Morita Y, Tamiya E. 2003. Effect of alkylphenols on adult male medaka: plasma vitellogenin goes up to the level of estrous female. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 15, 33-36.

- Chisvert A, Salvador A. 2007. UV filters in sunscreens and other cosmetics. Tanning and whitening agents. Analytical methods. In: Chisvert, A., Salvador, A. (Eds.), Analysis of Cosmetic Products, Chapter 3.1-UV Filters in Sunscreens and Other Cosmetics. Regulatory Aspects and Analytical Methods. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 83-120.
- Christen V, Zucchi S, Fent K. 2011. Effects of the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4 trimethoxycinnamate (EHMC) on expression of genes involved in hormonal pathways in fathead minnows (*Pimephales promelas*) and link to vitellogenin induction and histology. *Aquatic Toxicology* 102, 167-176.
- Christiansen L. B, Pedersen K. L, Korsgaard B, Bjerregaard P. 1998. Estrogenicity of xenobiotics in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) using in vivo synthesis of vitellogenin as a biomarker. *Marine Environmental Research* 46, 137-140.
- Cincinelli A, Stortini AM, Perugini M, Cecchini L, Lepri L. 2001. Organic pollutants in seasurface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn-(Tyrrhenian Sea). *Marine Chemistry* 76, 77-98.
- Clara M, S. Scharf et al. 2007. Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. *Water Research* 41(19), 4339-4348.
- Clark L. B, Rosen R. T, Hartman T. G, Louis J. B, Suffet I. H, Lippincott R. L, Rosen J. D. 1992. Determination of alkylphenol ethoxylates and their acetic acid derivatives in drinking water by particle beam liquid chromatography/mass spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 147, 167-180.
- CNRS (National Council for Scientific Research) 2006. Using satellite images to study the oil spills off the Lebanese coast. Unpublished technical report, Boston University & CNRS, CNRS Publishing.
- Cole G. M. 1994. Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites. Editor: Lewis Publishers. 0-87371-824-0.
- Comair F. 1997. Water map of Lebanon. Seminary on water and waste water management in industry. 19 p.
- Communauté Européenne. 1976. Directive du conseil du 27 juillet 1976 concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux produits cosmétiques. JO L 262. p 169.
- Connell D.W. 1988. Bioaccumulation behavior of persistent organic chemicals with aquatic organisms. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 102, 117-154.
- Coppini G, De Dominicis M, Zodiatis G, Lardner R, Pinardi N, Santoleri R, Colella S, Bignami F, Hayes D.R, Soloviev D, Georgiou G, Kallos G. 2010 Hindcast of oil-spill pollution during the Lebanon crisis in the Eastern Mediterranean, July–August 2006. *Marine Pollution Bulletin* 53 (5-7), 260-271.

- Coronado M, De Haro H, Deng X, Rempel M.A, Lavado R, Schlenk D. 2008. Estrogenic activity and reproductive effects of the UV-filter oxybenzone 2-hydroxy-4-methoxyphenyl-methanone in fish. *Aquat. Toxicol.* 90, 182-187.
- Corvini P.F.X, SchÄffer A, Schlosser D. 2006. Microbial degradation of nonylphenol and other alkylphenols our evolving view. *Applied Microbiology and Biotechnology* 72 (2), 223-243.
- Cousins IT, Jones KC. 1998. Air-soil exchange of SOC's in the UK. *Environmental Pollution* 102, 105-118.
- Crescenzi C, Di Corcia A, Samperi R. 1995. Determination of non-ionic polyethoxylate surfactants in environmental waters by liquid chromatography/electrospray mass spectrometry. *Anal Chem.* 67, 1797-804.
- Cripps G. C. 1992. Natural and anthropogenic hydrocarbons in the Antarctic marine environment *Marine Pollution Bulletin* 25(9-12), 266-273.
- Cuderman P, Heath E. 2007. Determination of UV filters and antimicrobial agents in environmental water samples. *Anal Bioanal Chem* 387(4), 1343-1350.
- Dachs J, Van Ry D.A, Eisenreich S.J. 1999. Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson river estuary. *Environ. Sci. Technol.* 33(15), 2676-2679.
- Danovaro R, Bongiorno L, Corinaldesi C., Giovannelli, D., Damiani, E., Astolfi, P., Greci, L., Pusceddu, A., 2008. Sunscreens Cause Coral Bleaching by Promoting Viral Infections. *Environmental Health Perspectives* 116, 441-447.
- Daughton C.G, Ternes T.A. 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect* 107, 907-937.
- David A, Fenet H, Gomez E. 2009. Alkylphenols in marine environments: Distribution monitoring strategies and detection considerations. *Marine Pollution Bulletin* 58,953-960.
- David A, Gomez E, Aït-Aïssa S, Rosain D, Casellas C, Fenet H. 2010. Impact of Urban Wastewater Discharges on the Sediments of a Small Mediterranean River and Associated Coastal Environment: Assessment of Estrogenic and Dioxin-like Activities. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology* 58, 562-575.
- David Arthur. 2009. Détection des perturbateurs endocriniens dans les milieux aquatiques littoraux par l'étude des sédiments, moules et préleveurs passifs : apport de l'outil analytique et des modèles cellulaires. Thèse soutenue à l'université Montpellier I, 283 p.
- De Voogt P, De Beer K, Van der Wielen F. 1997. Determination of alkylphenol ethoxylates in industrial and environmental samples. *trends in analytcal chemistty*, 16, 584-595.
- Desmet, M., Mourier, B., Mahler, B.J., Van Metre, P.C., Roux, G., Persat, H., Lefèvre, I., Peretti, A., Chapron, E., Simonneau, A., Miège, C., Babut, M., 2012. Spatial and temporal trends

- in PCBs in sediment along the lower Rhône River, France. *Science of The Total Environment*, 433, 189-197.
- Di Corcia A, Coastantino A, Crescenzi C, Amarinoni E, Samperi R. 1998. Characterization of Recalcitrant Intermediates from Biotransformation of the Branched Alkyl Side Chain of Nonylphenol Ethoxylate Surfactants. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2401-2409.
- Di Corcia A, Samperi R, Marcomini A. 1994. Monitoring aromatic surfactants and their biodegradation intermediates in raw and treated sewages by solid-phase extraction and liquid Chromatography. *Environmental Science and Technology* 28, 850-858.
- Diaz-Cruz M.S, Garcia-Galan M.J, Guerra P, Jelic A, Postigo C, Eljarrat E, Farre M, Lopez de Alda M.J, Petrovic M, Barcelo D. 2009. Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge. *Trends in Analytical Chemistry*, 28, 1263-1275.
- Diaz-Cruz M.S, Llorca M, Barcelo. D. 2008. Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry* 27, 873-887.
- Directive 2000/60/EC, 2000. Establishment and framework for community action in the field of water policy. Luxembourg, Luxembourg, European Parliament and the Council of the European Union.
- Directive 2000/60/EC, 2000. Establishment and framework for community action in the field of water policy. Luxembourg, Luxembourg, European Parliament and the Council of the European Union.
- Directive 2003/53/EC, 2003. Amending for the 26th time the Council directive 76/ 769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement). Luxembourg, Luxembourg, European Parliament and the Council of the European Union.
- Directive 2003/53/EC, 2003. Amending for the 26th time the Council directive 76/ 769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement). Luxembourg, Luxembourg, European Parliament and the Council of the European Union.
- Economic and social commission for western Asia. Regional cooperation between countries in the management of shared water resources: case study of some countries in the ESCWA region. Case study of the Al-Kabeer Al-Janoubi River shared by Lebanon and the Syrian Arab republic. Distr. GENERAL E/ESCWA/SDPD/2005/15-19 December 2005, United Nations New York, 2006. 47 p.
- Eisler R. 1987. PAH hazards on fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. Fish and Wildlifes Services, US Department of the Interior, Washington, DC. Vol. 11.
- Ekelund R, Granmo A, Magnusson K, Berggren M, Bergman A. 1993. Biodegradation of 4-nonylphenol in seawater and sediment. *Environmental Pollution* 79(1), 59-61.

- El Nemr A, Abd-Allah AMA, 2003. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in microlayer and subsurface waters along Alexandria coast, Egypt. *Chemosphere* 52,1711-1716.
- El Nemr A, Said TO, Khaled A, El-Sikaily A, Abd-Allah AMA. 2007. The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments along the Egyptian Mediterranean coast. *Environmental Monitoring Assessment* 124, 343-59.
- El-Fadel M., Zeinati M. and Jamali D., 2000. Water resources in Lebanon: Characterization, Water Balance, and Constraints. *J. of Water Res. Devel.* 16, 619-642.
- Eljarrat E, Caixach J, Rivera J, de Torres M, Ginebreda A. 2001. Toxic potency assessment of non- and mono-ortho PCBs, PCDDs, PCDFs, and PAHs in northwest Mediterranean sediments (Catalonia, Spain). *Environ Sci Technol* 35, 3589-3594.
- Environment Canada and Ministere de l'Environnement du Quebec (EC and MENVIQ), 1992. Interim criteria for quality assessment of St. Lawrence River sediment. ISBN 0-662-19849-2. Environment Canada, Ottawa, Ontario.
- Erickson D. C, Loehr R. C, Neuhauser E. F. 1993. PAH loss during bioremediation of manufactured gas plant site soils. *Water Research* 27(5), 911-919.
- Erickson M.D. (1997). *Analytical Chemistry of PCBs*. Lewis Publishers, New York, p. 667.
- Erlemann. G.A, Beyer. H. 1973. New findings on the efficacy of sun protection agents. *Parfuem. Kosmet.* 54, 263-270.
- European Commission. 2006. COM(2006) 397 final, Proposal for a directive of the European parliament and of the council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC. 17.7.
- Felix T, Hall BJ, S. Brodbelt J. 1998. Determination of benzophenone-3 and metabolites in water and human urine by solid-phase microextraction and quadrupole ion trap GC-MS. *Analytica Chimica Acta* 371(2-3), 195-20.
- Fent K, Kunz P.Y, Zenker A, Rapp, M. 2010. A tentative environmental risk assessment of the UV filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4- trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor. *Marine Environmental Research* 69 (1), S4-S6.
- Fent K, Weston AA, Caminada D. 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 76(2), 122-159.
- Fent K, Zenker A, Rapp M. 2009. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. *Environ Pollut.* 158(5), 1817-1824.
- Ferguson P.L, Bopp R.F, Chillrud S.N, Aller R.C, Brownawell B.J. 2003. Biogeochemistry of nonylphenol ethoxylates in urban estuarine sediments. *Environ. Sci.Technol.* 37, 3499-3506.

- Ferguson PL, Iden CR, Brownwell BJ. 2001. Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2428-2435.
- Ferrara F, Ademollo N, Delise M, Fabietti F, Funari E. 2008. Alkylphenols and their ethoxylates in seafood from the Tyrrhenian Sea. *Chemosphere* 72, 1279-1285.
- Ferrara F, Fabietti F, Delise M, Bocca A.P, Funari E. 2001. Alkylphenolic compounds in edible molluscs of the Adriatic Sea (Italy). *Environmental Science & Technology* 35, 3109-3112.
- Ferrara F, Fabietti F, Delise M, Funari E. 2005. Alkylphenols and alkylphenol ethoxylates contamination of crustaceans and fishes from the Adriatic Sea (Italy). *Chemosphere* 59(8), 1145-1150.
- Field J, Field T.M, Poiger T, Siegrist H, Giger W. 1995. Fate of secondary alkane sulfonate surfactants during municipal wastewater treatment. *Water Research* 29 (5), 1301-1307.
- Filho, P.J.S., Placidina da Luz, L., Betemps, G.R., Caramão, E.B. 2012. Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the “Saco do Laranjal” – (Patos Lagoon, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, In Press, Corrected Proof.
- Flowers L, Ohnishi T, Penning T. M. 1997. DNA strand scission by polycyclic aromatic hydrocarbon o-quinones: Role of reactive oxygen species, Cu(II)/Cu(I) redox cycling, and o-Semiquinone
- Focazio M.J, Kolpin D.W, Barnes K.K, Furlong E.T, Meyer M.T, Zaugg S.D, Barber L.B, Thurman E.M. 2008. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States-II. Untreated drinking water sources: *Science of the Total Environment*, 402 (2-3), 201-216.
- Fountoulakis M, Drillia P, Pakou C, Kampioti A, Stamatelatou K, Lyberatos G. 2005. Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge by high performance liquid chromatography following microwave-assisted extraction. *J Chromatogr A*. 1089(1-2), 45-51.
- Fu M.Z, Li H.Y, Gao H.W. 2007. Distribution characteristics of nonylphenol in Jiaozhou Bay of Qingdao and its adjacent rivers. *Chemosphere* 69, 1009-1016.
- Furuichi T, Kannan K, Giesy J, Masunaga S. 2004. Contribution of known endocrine disrupting substances to the estrogenic activity in Tama River water samples from Japan using instrumental analysis and in vitro reporter gene assay. *Water Research* 38(20), 4491-501.
- Gago-Ferrero P, Díaz-Cruz M.S, Barceló D. 2011. Fast pressurized liquid extraction with in-cell purification and analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of UV filters and their degradation products in sediments. *Anal Bioanal Chem.* 400, 2195-2204.

- Gaspare L, Machiwa J.F, Mdachi S.J.M, Streck G, Brack W. 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination of surface sediments and oyster from inter-tidal areas of Dar es Salaam, Tanzania. *Environmental Pollution* 157, 24-34.
- Gauthier TD, Seitz WR, Grant CL. 1987. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene KOC values. *Environmental Science & Technology* 21, 243-248.
- Gawlik B.M, Sotiriou N, Feicht E.A, Schulte-Hostede S, Kettrup A. 1997. Alternatives for the determination of the
- Ghanem A, Bados P, Estaun A.R, de Alencastro L.F, Taibi S, Einhorn J, Mougin C. 2007. Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazin nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge. *Chemosphere* 69(9), 1368-1373.
- Giger W, Brunner PH, Schaffner C. 1984. 4-Nonylphenol in sewage-sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. *Science* 225, 623-625.
- Giokas D.L, Sakkas V.A, Albanis T.A. 2004. Determination of residues of UV filters in natural waters by solid-phase extraction coupled to liquid chromatography–photodiode array detection and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1026, 289-293.
- Giokas D.L, Salvador A, Chisvert A, Lampropoulou D.A. 2005. Determination of UV-filter residues in bathing waters by liquid chromatography UV-diode array and gas chromatography–mass spectrometry after micelle mediated extraction-solvent back extraction. *Journal of Chromatography A* 1077, 19-27.
- Giokas D.L, Salvador A, Chisvert A. 2007. UVfilters: From sunscreens to human body and the environment. *Trends in Analytical Chemistry* 26, 360-374.
- Giuliani, S., Piazza, R., Bellucci, L-G., Huu Cu, N., Vecchiato, M., Romano, S., Mugnai, C., Hoai Nhon, D., Frignani, D. 2011. PCBs in Central Vietnam coastal lagoons: Levels and trends in dynamic environments. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 1013-1024.
- Gogou A, Bouloubassi I, Stephanou E G. 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry* 68, 265-282.
- Goksoyr A, Tollefsen K.E, Grung M, Loken K, Lie E, Zenker A, Fent K, Schlabach M, Huber S. 2009. Balsa raft crossing the Pacific finds low contaminant levels. *Environmental Science and Technology* 43, 4783-4790.
- Gomez E, Pillon A, Fenet H, Rosain D, Duchesne MJ, Nicolas JC, Balaguer P, Casellas C. 2005. Estrogenic activity of cosmetic components in reporter cell lines: parabens, UV screens, and musks. *J Toxicol Environ Health A* 68(4), 239-251.

- Gomez-Gutierrez A, Garnacho E, Bayona JM, Albaiges J. 2007. Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants. *Environ Pollut* 148, 396-408.
- Gonzalez S, Petrovic M, Barcelo D. 2004. Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalanian area (NE Spain). *Journal of Chromatography A* 1052(1-2), 111-120.
- Gottschalck T.E, McEwen G.E. 2004. *International Cosmetic Ingredients Dictionary and Handbook*, 10th edition, Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, Washington, DC, p. 3634.
- Götz R, Bauer O.H, Friesel P, Herrmann T, Jantzen E, Kutzke M, Lauer R, Paepke O, Roch K, Rohweder U, Schwartz R, Sievers S, Stachel B. 2007. Vertical profile of PCDD/Fs, dioxinlike PCBs, other PCBs, PAHs, chlorobenzenes, DDX, HCHs, organotin compounds and chlorinated ethers in dated sediment/soil cores from flood-plains of the river Elbe, Germany. *Chemosphere* 67(3), 592-603.
- Gray J. Earl L, Kelce W. R, Wiese T, Tyl R, Gaido K, Cook J, Klinefelter G, Desaulniers D, Wilson E. 1997. Endocrine screening methods workshop report: Detection of estrogenic and androgenic hormonal and antihormonal activity for chemicals that act via receptor or steroidogenic enzyme mechanisms. *Reproductive Toxicology* 11, 719-750.
- Gross B, Montgomery-Brown J, Naumann A, Reinhard M. 2004. Occurrence and fate of pharmaceuticals and alkylphenol ethoxylate metabolites in an effluent-dominated river and wetland. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 2074-2083.
- Gustafson C. G. 1970. PCB's-prevalent and persistent. *Environ. Sci. Technol.* 4, 814-819.
- Hao C, Zhao X, Yang P. 2007. GC-MS and HPLC-MS analysis of bioactive pharmaceuticals and personal-care products in environmental matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26(6), 569-580.
- Haritash A. K, Kaushik C. P. 2009. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials* 169(1-3), 1-15.
- Hatzianestis I, Sklivagou E, Friligos N. 1998. Hydrocarbons in surface sediments from the Northern Aegean sea. *Rapp. Comm. int. Mer. Medit.*, 35, 264-265.
- Hee-Kyung J, Yong C, Jae-Chun R. 2006. Simultaneous determination of benzophenone-type UV filters in water and soil by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1131, 192-202.
- Heemken O.P, Reincke H, Stachel B, Theobald N. 2001. The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea. *Chemosphere* 45, 245-259.

- Heinis L. J, Knuth M, Liber K, Renee L, Ankley B, Gerald T. 1999. Persistence and distribution of 4-nonylphenol following repeated application to littoral enclosures. *Journal of Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 363-375.
- Hellou J, Steller S, Leonard J, Langille M A, Tremblay D. 2005. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between water and particles compared to bioaccumulation in mussels: a harbour case. *Marine Environmental Research* 59, 101-117.
- Hemmer M. J, Hemmer B. L, Bowman C. J, Kroll K. J, Folmar L. C, Marcovich D, Hoglund M. D, Denslow N.D. 2001. Effects of p-nonylphenol, methoxychlor, and endosulfan on vitellogenin induction and expression in sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 20, 336-343.
- Hill E. M, Smith M. D. 2006. Identification and steroid receptor activity of products formed from the bromination of technical nonylphenol. *Chemosphere* 64, 1761-1768.
- Ho T.Y, Rogers M.A, Drushel H.V, Kroons C.B. 1974. Evolution of sulfur compounds in crude oils. *American Association of Petroleum Geologists* 58, 2238-2248.
- Hohenblum P, Gans O, Moche W, Scharf S, Lorbeer G. 2004. Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria. *Science of the Total Environment* 333, 185-193.
- Holbech H, Norum U, Korsgaard B, and Poul B. 2002. The chemical UV-filter 3-benzylidene camphor causes an oestrogenic effect in an in vivo fish assay. *Pharmacol Toxicol* 91(4), 204-208.
- Holt M. S, Mitchell G. C, Watkinson R. J. 1992. The environmental chemistry, fate and effects of nonionic surfactants. In: *The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 3 Part F: Anthropogenic Compounds: Detergents*. pp. 89-144. Hutzinger, O. and de Oude, N. T. Eds., Springer-Verlag, Berlin.
- Hong H, Xu L, Zhang L, Chen J C, Wong Y S and Wan T S M. 1995. Special guest paper : Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours. *Marine Pollution Bulletin. Selected Papers from the International Conference on Marine Pollution and Ecotoxicology* 31, 229-236.
- Hong, Q., Wang, Y., Luo, X., Chen, S., Chen, J., Cai, M., Mai, B. 2012. Occurrence of polychlorinated biphenyls (PCBs) together with sediment properties in the surface sediments of the Bering Sea, Chukchi Sea and Canada Basin. *Chemosphere*, 88, 1340-1345.
- Hou S.G, Sun H.W, Gao, Y. 2006. Sorption of small metabolites of nonylphenol polyethoxylates in single and complex systems on aquatic suspended particulate matter. *Chemosphere* 63(1), 31-38.
- Houri A, El Jeblawi SW. 2007. Water quality assessment of Lebanese coastal rivers during dry season and pollution load into the Mediterranean Sea. *J Water Health*. 5(4):615-23.

- Hu J.Y, Xie G.H, Aizawa T. 2002. Products of aqueous chlorination of 4-nonylphenol and their estrogenic activity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21 (10), 2034-2039.
- Huang, W., Wang, Z., Yan, W. 2012. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Zhanjiang Bay and Leizhou Bay, South China *Marine Pollution Bulletin*, In Press, Corrected Proof.
- Huong S.P, Rocher E, Fourneron J.D, Charles L, Monnier V, Bund H, Andrieu V. 2008. Photoreactivity of the sunscreen butylmethoxydibenzoylmethane (DBM) under various experimental conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 196 (1), 106-112.
- Inbaraj J.J, Bilski P, Chignell C.F. 2002. Photophysical and photochemical studies of 2-phenylbenzimidazole and UVB sunscreen 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid. *Photochemistry and Photobiology* 75 (2), 107-116.
- INERIS 2003. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: les HAP.
- INERIS 2005. Etude de l'analyse des Alkylphénol. Rapport final 40 P. A. BECUE R. NGUYEN Unité « Chimie Analytique Environnementale » Direction des Risques Chroniques.
- INERIS 2006. Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Naphtalène, Acénaphthène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Chrysène, Benzo(a)pyrène, Benz(b)fluoranthène, Benzo(g,h,i)perylène, Dibenz(a,h)anthracène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène.
- Ingelman-sundberg M, Hagbjörk A. L. 1982. On the significance of the cytochrome P-450-dependent hydroxyl radical-mediated oxygenation mechanism, *12* (11), 673-686.
- Ingersoll CG, MacDonald DD, Wang N, Crane JL, Field LJ, Haverland PS, Kemble NE, Lindskoog RA, Severn C and Smorong D. 2000. Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines. 25 p.
- International Development and Research Center (IDRC), Final technical report. Institutions for transboundary rivers: the Akkar watershed in Syria and Lebanon, August 2003, p. 63.
- Inui M, Adachi T, Takenaka S, Inui H, Nakazawa M, Ueda M, Watanabe H, Mori C, Iguchi T, Miyatake K. 2003. Effect of UV screens and preservatives on vitellogenin and choriogenin production in male medaka (*Oryzias latipes*). *Toxicology* 194, 43-50.
- Isidori M, Lavorgna M, Palumbo M, Piccioli V, Parrella A. 2007. Influence of alkylphenols and trace elements in toxic, genotoxic, and endocrine disruption activity of wastewater treatment plants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 1686-1694.
- Isobe T, Nishiyama H, Nakashima A, Takada H. 2001. Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions. *Environ. Sci.Technol.* 35, 1041-1049.

- Jaffe R, Gardinali P.R, Caia Y, Sudburrya A, Fernandez A, Hay B.J. 2003. Organic compounds and trace metals of anthropogenic origin in sediments from Montego Bay, Jamaica: assessment of sources and distribution pathways, *Environmental Pollution* 123, 291-299.
- Jensen, 1966. Report on new chemical hazard. *New Scientist* 32, 612 p.
- Jeon H.K.Y, Chung Ryu J.C. 2006. "Simultaneous determination of benzophenone-type UV filters in water and soil by gas chromatography-mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* 11, 192-202.
- Jianga J.J, Lee C.L, Fanga M.D, Liu J.T. 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: An appraisal of diagnostic ratios in source recognition. *Marine Pollution Bulletin*, 58 (5), 752-760.
- JICA (Japan International Cooperation Agency) and CDR (Council for development and Reconstruction). The study of environmental friendly integrated transportation plan for Greater Tripoli; 2001. 126 p.
- Jin F, Hu J, Liu J, Yang M, Wang F, Wang H. 2008. Sequestration of nonylphenol in sediment from Bohai Bay, North China. *Environmental Science and Technology* 42, 746-751.
- Jin F, Hu J, Liu J, Yang M. 2007. Vertical distribution of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sedimentary core from the Beipaiming Channel, North China. *J. Environ. Sci.* 19, 353-357.
- Jin X, Jiang G, Huang G, Liu J, Zhou Q. 2004. Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring. *Chemosphere*, 56 (11), 1113-1119.
- Jobling S, Nolan M, T. C. R, Brighty G, Sumpter J.P. 1998. Widespread sexual disruption in wild fish. *Environ Sci Technol.* 32, 2498-2506.
- Jobling S, Osborne J, Mathiessen P, Sumpter J.P. 1996. Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem* 15, 194-202.
- Jobling, S, Sumpter J. P. 1993. Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquatic Toxicology* 27, 361-372.
- John D.M, House W.A, White G.F. 2000. Environmental fate of nonylphenol ethoxylates: Differential adsorption of homologs to components of river sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19(2), 293-300.
- Johnsen A.R, Wick L.Y, Harm H. 2005. Principals of microbial PAH-degradation in soil. *Environ. Pollut.* 133, 71-84.

- Jonkers N, Sousa A, Galante-Oliveira S, Barroso C.M, Kohler H.P, Giger W. 2010. Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal. *Environ Sci Pollut Res Int.* 17(4), 834-843.
- Jonkers N, Knepper T.P, De Voogt P. 2001. Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 35, 335-340.
- Jonkers N, Laane R.P.M, De Graaf C, De Voogt P. 2005 b. Fate modeling of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch Scheldt and Rhine estuaries: validation with new field data. *Estuary Coasts Shelf S* 62, 141-160.
- Jonkers N, Laane R.P.M, De Voogt P. 2003. 2005 a. Sources and fate of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch coastal zone of the North Sea. *Mar. Chem.* 96, 115-135.
- Jonkers N, Laane R.P.M, De Voogt P. 2003. Fate of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in two Dutch estuaries: evidence of biodegradation in the field. *Environ. Sci. Technol.* 37, 321-327.
- Kameda Y, Kimura K, Miyazaki M. 2011. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. *Environmental Pollution* 159, 1570-1576.
- Kameda Y, Tamada M, Kanai Y, Masunaga S. 2007. Occurrence of organic UV filters in surface waters, sediments and core sediments in Tokyo bay – organic UV filters are new POPs? *Organohalogen Compd.* 69, 263.
- Karacik B, Okay OS, Henkelmann B, Bernhöft S, Schramm KW. 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons and effects on marine organisms in the Istanbul Strait. *Environ Int.* 35(3), 599-606.
- Kennish M. J. 2001. State of the estuary and watershed: an overview. *Journal of Coastal Research Special Issue* 32, 243-273.
- Khalaf G, Slim K, Abi-Ghanem C, Nakhlé K, Fakhri M. 2009. Caractérisation et corrélation des paramètres biotiques et abiotiques des eaux du Nahr El-Bared. *Lebanese Science Journal*, Vol. 10, No. 1.
- Khim J.S, Kannan K, Villeneuve D.L, Koh C.H, Giesy J.P. 1999. Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan Bay, Korea. 1. Instrument analysis. *Environmental Science & Technology* 33, 4199-4205.
- Kinani S, Bouchonnet S, Bourcier S, Creusot N, Balaguer P, Porcher J.M, Ait-Aissa S. 2010. Bioanalytical characterisation of multiple endocrine- and dioxin-like activities in sediments from reference and impacted small rivers. *Environmental Pollution* 158, 74-83.
- Kinani S, Bouchonnet S, Bourcier S, Creusot N, Porcher J.M, Ait-Aissa S. 2008. Extraction and purification procedures for simultaneous quantification of phenolic xenoestrogens and

- steroid estrogens in river sediment by gas chromatography/ ion trap mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 22, 3651-3661.
- Klein K, Steinberg D. 1998. Encyclopedia of UV Absorbers in Sun Products – Protection and Tanning, Cosmetics and Toiletries, p11-65.
- Knepper T.P, Barcelo D, DeVoogt P. (Eds.). 2003. Analysis and Fate of Surfactants in the Aquatic Environment. *Comprehensive Analytical Chemistry Series*, vol. XL. Wilson & Wilson and Elsevier, Amsterdam, 150 p.
- Koh C.-H, Khim J. S, Villeneuve D. L, Kannan K, Giesy J. P. 2006. Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses. *Environmental Pollution* 142, 39-47.
- Kong L, Ferry J.L. 2004. Photochemical oxidation of chrysene at the silica gel-water interface. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162, 415-421.
- Korfali S, Ibrahim S, Jurdi M. 2003. Differential water quality in confined and free-flowing water bodies, Lebanon, *International Journal of Environment and Pollution*, Volume 19, Number 3, 271-291.
- Kunz P.Y, Fent K. 2006 a. Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of in vivo and in vitro estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish. *Aquatic Toxicology* 79, 305-324.
- Kunz P.Y, Fent K. 2006 b. Estrogenic activity of UV filters mixtures. *Toxicology and Applied Pharmacology* 217, 86-99.
- Kunz P.Y, Fent K. 2009. Estrogenic activity of ternary UV filter mixtures in fish (*Pimephales promelas*) - An analysis with nonlinear isobolograms. *Toxicology and Applied Pharmacology* 234, 77-88.
- Kunz P.Y, Galacia H.F, Fent K. 2006 b. Comparison of in vitro and in vivo estrogenic activity of UV filters in fish. *Toxicol. Sci.* 349, 361.
- Kunz P.Y, Galicia H.F, Fent K. 2006 a. The ultraviolet filter 3-benzylidene camphor adversely affects reproduction in fathead minnows *Promelas pimephales*. *Toxicol. Sci.* 93, 311-322.
- Kunz P.Y, Galicia H.F, Fent K. 2006 c. Comparison of in vivo estrogenic activity of UV filters in fish. *Toxicol. Sci.* 90, 349-361.
- Kupper T, Plagellat C, Brandli R.C, De Alencastro L.F, Grandjean D, Tarradellas J. 2006. Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. *Water research* 40, 2603-2612.
- Kurihara R, Watanabe E, Ueda Y, Kakuno A, Fujii K, Shiraishi F, Hashimoto S. 2007. Estrogenic activity in sediments contaminated by nonylphenol in Tokyo Bay (Japan) evaluated by vitellogenin induction in male mummichogs (*Fundulus heteroclitus*). *Marine Pollution Bulletin*. 54, 1315-1320.

- Kuruto-Niwa R, Nozawa R, Miyakoshi T, Shiozawa T, Terao Y. 2005. Estrogenic activity of alkylphenols, bisphenol S, and their chlorinated derivatives using a GFP expression system. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 19, 121-130.
- Kvestak R, Ahel M. 1994. Occurrence of toxic metabolites from nonionic surfactants in the Krka River estuary. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 28(1), 25-34.
- Laflamme R. E, Hites R. A. 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42(3), 289-303.
- Lambropoulou D. A, Giokas D L, Sakkas V. A, Albanis T. A, Karayannis M. I. 2002. Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-p-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A* 967 (2), 243-253.
- Langford K. H, Tomas K. V. 2008. Inputs of chemicals from recreational activities into the Norwegian coastal zone. *J. Environ. Monit.* 10, 894-898.
- Lara-Martín P.A, González-Mazob E, Brownawell B.J. 2011. Multi-residue method for the analysis of synthetic surfactants and their degradation metabolites in aquatic systems by liquid chromatography–time-of-flight-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218 (30), 4799-4807.
- Latimer JS, Davis WR, Keith DJ. 1999. Mobilization of PAHs and PCBs from in-place contaminated marine sediments during simulated re-suspension events. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 49(4), 577-595.
- Latimer S, Zheng J. 2003. The sources, transport and fate of PAHs in the marine environment. Series Ecological & Environmental Toxicological, PAHs: an ecotoxicological perspective. Editor: P.E.T. Douben, Wiley. ISBN 0-47156024-3.
- Lee B.C, Shimizu Y, Matsuda T, Matsui S. 2005.Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Different Size Fractions in Deposited Road Particles (DRPs) from Lake Biwa Area, Japan. *Environ. Sci. Technol.* 39 (19), 7402-7409.
- Lee H. B, Peart T. E, Bennie D. T, Maguire R. J. 1997. Determination of nonylphenol polyethoxylates and their carboxylic acid metabolites in sewage treatment plant sludge by supercritical carbon dioxide extraction. *Journal of Chromatography A*. 785, 385-394.
- León Z, Chisvert A, Balaguer Á, Salvador A. 2010. Development of a fully automated sequential injection solid-phase extraction procedure coupled to liquid chromatography to determine free 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulphonic acid in human urine. *Analytica Chimica Acta* 664, 178-184
- Leonards P.E.G, Zierikzee Y, Brinkman U.A.T, Cofino W.P, Van Straalen N.M, Van Hattum B. 1997. The selective dietary accumulation of planar polychlorinated biphenyls in the otter (*Lutra lutra*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 1807-1815.

- Li D, Dong M, Shim W. J, Yim U. H, Hong S. H, Kannan N. 2008. Distribution characteristics of nonylphenolic chemicals in Masan Bay environments, Korea. *Chemosphere* 71, 1162-1172.
- Li W, Yongmin Ma, Changsheng Guo, Wei H, Keming L, Yuqiu W, Tan Z. 2007. Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant. *Water research* 41, 3506-3512.
- Li X. I, Luan T. g, Liang Y, Wong M, Lan C. 2007. Distribution patterns of octylphenol and nonylphenol in the aquatic system at Mai Po Marshes Nature Reserve, a subtropical estuarine wetland in Hong Kong. *Journal of Environmental Sciences* 19, 657-662.
- Li Z, Li D, Oh J.R, Je J.G. 2004. Seasonal and spatial distribution of nonylphenol in Shihwa Lake Korea. *Chemosphere* 56 611-688.
- Li, B., Feng, C., Li, X., Chen, Y., Niu, J., Shen, Z. 2012. Spatial distribution and source apportionment of PAHs in surficial sediments of the Yangtze Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 636-643.
- Li, W-H., Tian, Y-Z., Shi, G-L., Guo, C-S., Li, X., Feng, Y-C. 2012. Concentrations and sources of PAHs in surface sediments of the Fenhe reservoir and watershed, China Original Research Article *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 75, 198-206.
- Linden O, Rust L. 2006. The oil Spill in lebanon 2006: a Study of The distribution of petroleum hydrocarbons and PAHs in The coastal ecosystem. *International oil Spill conference*, 2008.
- Lintelmann J, Katayama A, Kurihara N, Shore L, Wenzel A. 2003. Endocrine disrupters in the environment-(IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 75, 631-681.
- Liu Y, Chena L, Huang Q, Li W.Y, Tang Y.J, Zhao J.F. 2009. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Science of The Total Environment* 407(8), 2931-2938.
- Liu Y.-S, Ying G.-G, Shareef A, Kookana R.S. 2011. Photostability of the UV filter benzophenone-3 and its effect on the photodegradation of benzotriazole in water. *Environmental Chemistry* 8 (6), 581-588.
- Liu, Y., Yu, N., Li, Z., Wei, Y., Ma, L., Zhao, J. 2012. Sedimentary record of PAHs in the Liangtan River and its relation to socioeconomic development of Chongqing, Southwest China. *Chemosphere*, In Press, Corrected Proof.
- Livingstone DR, Pipe RK. 1992. Mussels and environmental contaminants. molecular and cellular aspects. In: Gosling E (ed) *The mussel Mytilus: ecology, physiology, genetics and culture*. Elsevier, Amsterdam. 425-464.
- Long E.R, Field L.R, MacDonald D.D. 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17 (4),714-727.

- Loos R, Wollgast J, Castro-Jiménez J, Mariani G, Huber T, Locoro G, Hanke G, Umlauf G, Bidoglio G, Hohenblum P, Moche W, Weiss S, Schmid H, Leiendecker F, Ternes T, Ortega A.N, Hildebrandt A, Barceló D, Lepom P, Dimitrova I, Nitcheva O, Polesello S, Valsecchi S, Boutrup S, Sortkjaer O, De Boer R, Staeb J. 2008. Laboratory intercomparison study for the analysis of nonylphenol and octylphenol in river water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 27(1), 89-95.
- Lopes, C Persat, H, Babut, M 2012. Transfer of PCBs from bottom sediment to freshwater river fish: A food-web modelling approach in the Rhône River (France) in support of sediment management. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 81, 17-26.
- Lu J, Jin Q, He .Y, Wu J, Zhang W, Zhao J. 2008. Anaerobic degradation behavior of nonylphenol polyethoxylates in sludge. *Chemosphere* 71, 345-351.
- Ludwig W, Serrat P, Cesmat L, Garcia-Esteves J. 2004. Evaluating the impact of the recent temperature increase on the hydrology of the Têt River (Southern France) *Journal of Hydrology* 289, 204-221.
- Lye C. M, Frid C. L. J, Gill M.E, Cooper D.W, Jones D.M. 1999. Estrogenic Alkylphenols in Fish Tissues, Sediments, and Waters from the U.K. Tyne and Tees Estuaries. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1009-1014.
- Ma R, Cotton B, Lichtensteiger W, Schlumpf M. 2003. UV Filters with Antagonistic Action at Androgen Receptors in the MDA-kb2 Cell Transcriptional-Activation Assay *Toxicol. Sci.* 74 (1), 43-50.
- MacDonald D.D, Di Pinto L.M, Field L.J, Ingersoll C.G, Long E.R, Swartz R.C. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment effect concentrations for polychlorinated biphenyls (PCB). *Environmental Toxicology and Chemistry* 19, 1403-1413.
- MacManus-Spencer L.A, Tse M.L, Klein J.L, Kracunas A.E. 2011. Aqueous Photolysis of the Organic Ultraviolet Filter Chemical Octyl Methoxycinnamate. *Environmental Science and Technology* 45, 3931-3937.
- MacRae J. D, Hall K. J. 1998. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in marine sediment under denitrifying conditions. *Water Science and Technology* 38(11), 177-185.
- Magi E, Bianco R, Ianni C, Di Carro M. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environmental Pollution* 119(1), 91-98.
- Manodori L, Gambaro A, Piazza R, Ferrari S, Stortini AM, Moret I, Capodaglio G. 2006. PCBs and PAHs in sea-surface microlayer and sub-surface water samples of the Venice Lagoon (Italy). *Marine Pollution Bulletin* 52, 184-192.

- Marchand, 2005. La pollution chimique des mers. Disponible sur : <http://wwz.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/dossiers/pollutionchimique/auteurs.htm>.
- Marcomini A, Pojana G, Sfriso A, Alonoso J.M.Q. 2000. Behaviour of anionic and non-ionic surfactants and their persistent metabolites in the Venice Lagoon, Italy. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 2000-2007.
- Martin P, Granina L, Martens K, Goddeeris B. 1998. Oxygen concentration profiles in sediments of two ancient lakes: Lake Baikal (Siberia, Russia) and Lake Malawi (East Africa). *Hydrobiologia* 367(1), 163-174.
- Massoud M, El-Fadel M, Scrimshaw M.D, Lester J.N. 2006 a. Factors influencing development of management strategies for the Abou Ali River in Lebanon I: Spatial variation and land use. *Science of the Total Environment* 362, 15-30.
- Massoud M, El-Fadel M, Scrimshaw M.D, Lester J.N. 2006 b. Factors influencing development of management strategies for the Abou Ali River in Lebanon II: Seasonal and annual variation. *Science of the Total Environment* 362, 31-41.
- Massoud M, Scrimshaw MD, Lester JN. 2003. Qualitative assessment of the effectiveness of the Mediterranean Action Plan: wastewater management in the Mediterranean region. *Ocean Coast Manage* 46, 875-899.
- Matozzo V, Rova G, Ricciardi F, Marin M. G. 2008. Immunotoxicity of the xenoestrogen 4-nonylphenol to the cockle *Cerastoderma glaucum*. *Marine Pollution Bulletin*.
- Mayer T, Bennie D, Rosa F, Rekas G, Palabrica V, Schachtschneider J. 2007. Occurrence of alkylphenolic substances in a Great Lakes coastal marsh, Cootes Paradise, ON, Canada. *Environmental Pollution*. 147, 683-690.
- McRae C, Sun C.G, McMillan C. F, Snape C. E, Fallick A. E. 2000. Sourcing coal combustion derived PAH in the environment. *ACS Division of Fuel Chemistry*, San Francisco 45 (1).
- Meier S, Andersen T. E, Norberg B, Thorsen A, Taranger G. L, Kjesbu O. S, Dale R, Morton H.C, Klungsøyr J, Svoldal A. 2007. Effects of alkylphenols on the reproductive system of Atlantic cod (*Gadus morhua*). *Aquatic Toxicology* 81, 207-218.
- Meinerling M, Daniels M. 2006. A validated method for the determination of traces of UV filters in fish using LC-MS/MS. *Anal Bioanal Chem* 386(5), 1465-1473.
- Method for sulfur cleanup, United States, Environmental Protection Agency, EPA-3660 B.
- Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual, United States, Environmental Protection Agency, EPA-823-B-01-002 October 2001.

- Mills L. J, Chichester C. 2005. Review of evidence: Are endocrine-disrupting chemicals in the aquatic environment impacting fish populations? *Science of the Total Environment* 343, 1-34.
- Ministry of Environment (MOE), Lebanon marine and coastal oil pollution-international assistance-action plan, 15 August 2006.
- Ministry of Environment (MOE), National Inventory on POPs: Pesticides-Lebanon -2004, February 2005.
- MoE/Envirotech, 1999. Ministry of Environment. Free Trade and the Environment in Lebanon: Case Study on the Chemicals and Agro-Food Industries. Prepared by Envirotech. Funded by the UNDP/Capacity 21.
- Montuori, P., Triassi, M. 2012. polycyclic aromatic hydrocarbons loads into the Mediterranean Sea: Estimate of Sarno River inputs. *Marine Pollution bulletin*, 64, 512-520.
- Mortelmans K, Haworth S, Lawlor T, Speck W, Tainer B, Zeiger E. 1986. Salmonella mutagenicity tests: II. Results from the testing of 270 chemicals. *Environ. Mutagen.* 8 (1-4), 11-27, 39, and 46.
- Mottaleb MA, Usenko S, O'Donnell JG, Ramirez AJ, Brooks BW, Chambliss CK. 2009. Gas chromatography-mass spectrometry screening methods for select UV filters, synthetic musks, alkylphenols, an antimicrobial agent, and an insect repellent in fish. *Journal of Chromatography A* 1216(5), 815-823.
- Nagtegaal M, Ternes T.A, Baumann W, Nagel R. 1997. Detection of UV-sunscreen agents in water and fish of the Meerfelder Maar the Eifel Germany. *Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 979-986.
- Nakada N, Tanishima T, Shinohara H, Kiri K, Takada H. 2006. Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Res*, 40, 3297-3303.
- Nakajima M, Kawakami T, Niino T, Takahashi Y, Onodera S. 2009. Aquatic fate of sunscreen agents octyl-4-methoxycinnamate and octyl-4-dimethylaminobenzoate in model swimming pools and the mutagenic assays of their chlorination by-products. *Journal of Health Sciences* 55 (3), 363-372.
- Nakata H, Murata S, Filatreau J. 2009. Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea Japan. *Environmental Science and Technology* 43, 6920-6926.
- Nasu M, Goto M, Kato H, Oshima Y, Tanaka H. 2001. Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants. *Water Sci Technol.* 43(2), 101-108.
- Navarro-Ortega A, Tauler R, Lacorte S, Barceló D. 2010. Occurrence and transport of PAHs, pesticides and alkylphenols in sediment samples along the Ebro River Basin. *J Hydrol* 383, 5-17.

- Navas J. M, Segner H. 2001. Estrogen-mediated suppression of cytochrome P4501A (CYP1A) expression in rainbow trout hepatocytes: Role of estrogen receptor. *Chemico-Biological Interactions* 138, 285-298.
- Naylor C. G, Staples C. A, Klecka G. M, Williams J. B, Varineau P. T, Cady C. 2006. Biodegradation of [14C] Ring-Labeled Nonylphenol Ethoxylate. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 51, 11-20.
- Naylor C.G, Mieure J.P, Adams W.J, Weeks J.A, Cataldi F.J, Ogle L.D. 1998. Alkylphenol ethoxylates in the environment -The alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. *AATCC (Washington, DC)*, 1, 32-43.
- Naylor C.G. 1995. Environmental fate and safety of nonylphenol ethoxylates. *Text Chem Color*, 27, 29-33.
- Neamtu M, Frimmel F.H. 2006. Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. *Science of The Total Environment* 369, 295-306.
- Neff J.M. 2002. Bioaccumulation in marine organisms: effects of contaminants from oil well produced water. Elsevier. 452 p.
- Negreira N, Canosa P, Rodriguez I, Ramil M, Rubi E, Cela R. 2008. Study of some UV filters stability in chlorinated water and identification of halogenated by-products by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of chromatography A* 1178, 206-214.
- Negreira N, Rodriguez I, Ramil M, Ruby E, Cela R. 2009 b. Sensitive determination of salicylate and benzophenone type UV filters in water samples using solid-phase microextraction, derivatization and gas chromatography tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 638, 36-44.
- Negreira N, Rodriguez I, Rubi E, Cela R. 2009 a. Determination of selected UV filters in indoor dust by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1216(31), 5895-5902.
- Nikkilä A, Penttinen S. 1999. UV-B induced acute toxicity of pyrene to the waterflea *Daphnia magna* in natural freshwaters. *Ecotoxicology and Environmental safety* 44:271-279.
- Okereke CS, Barat SA, Abdel-Rahman MS. 1995. Safety evaluation of benzophenone-3 after dermal administration in rats. *Toxicol Lett* 80, 61-67.
- Okereke CS, Kadry AM, Abdel-Rahman MS, Davis RA, Friedman MA. 1993. Metabolism of benzophenone-3 in rats. *Drug Metab* 21, 788-791.
- Oliveira H.M, Segundo M, Lima J.L, Miro M, Cerda V. 2010. On-line renewable solid-phase extraction hyphenated to liquid chromatography for the determination of UV filters using bead injection and multisyringe-lab-on-valve approach. *Journal of Chromatography A* 1217 (22), 3575-3582.

- Oris J.T, Tylka J.D. 1990. Humic acids reduce the photo-induced toxicity of anthracene to fish and *Daphnia*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9, 575-583.
- Pakdeesusuk U, Lee C.M, Coates J.T, Freedman D.L. 2005. Assessment of natural attenuation via in situ reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in sediments of the Twelve Mile Creek arm of Lake Hartwell, SC. *Environ. Sci. Technol.* 39, 945-952.
- Parera J, Santos F.J, Galceran M.T. 2004. Microwave-assisted extraction versus Soxhlet extraction for the analysis of short-chain chlorinated alkanes in sediments. *Journal of Chromatography*, 1046(1-2), 19-26.
- Patrolecco L, Capri S, De Angelis S, Pagnotta R, Polesello S, Valsecchi S. 2006. Partition of nonylphenol and related compounds among different aquatic compartments in Tiber river (central Italy). *Water, Air, and Soil Pollution* 172(1-4), 151-166.
- Peck A.M. 2006. Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Anal Bioanal Chem* 386(4), 907-939.
- Peng X, Wang Z, Mai B, Chen F, Chen S, Tan J, Yu Y, Tang C, Li K, Zhang G, Yang C. 2007. Temporal trends of nonylphenol and bisphenol A contamination in the Pearl River Estuary and the adjacent South China Sea recorded by dated sedimentary cores. *Science of the Total Environment* 384, 393-400.
- Pereira W. E, Hostettler F. D, Rapp J. B. 1996. Distributions and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California. *Marine Environmental Research* 41(3), 299-314.
- Perez S, Dachs J, Barcelo D. 2003. Sea Breeze Modulated Volatilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Masnou Harbor (NW Mediterranean Sea). *Environmental Science & Technology* 37, 3794-02.
- Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A. 1993. Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, Toronto, ONT, 27 p.
- Petrovic M, Barcelo D. 2001. Determination of phenolic xenoestrogens in environmental samples by liquid chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of AOAC International* 84(4), 1074-1085.
- Petrovic M, Barcelo D. 2002. Review of advanced sample preparation methods for the determination of alkylphenol ethoxylates and their degradation products in solid environmental matrices. *Chromatographia* 56(9-10), 535-544.
- Pierard C, Budzinski H and Garrigues P. 1996. Grain-Size Distribution of Polychlorobiphenyls in Coastal Sediments doi: 10.1021/es9600035. *Environmental Science & Technology* 30, 2776-2783.

- Plagellat C, Kupper T, Furrer R, Alencastro L.F, Grandjean D, Tarradellas J. 2006. Concentrations and specific loads of UV filters in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. *Chemosphere* 62 915-925.
- Poiger T, Buser H.R, Balmer M.E, Bergqvist P.A, Muller M.D. 2004. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. *Chemosphere* 55, 951-963.
- Pojana G, Gomiero A, Jonkers N, Marcomini A. 2007. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon. *Environ. Int.* 33, 929-936.
- Porter M. R. 1991. *Handbook of Surfactants*. Blackie, Glasgow.
- Pothitou P, Voutsas D. 2008. Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. *Chemosphere* 73, 1716-1723.
- Prats D, Rodriguez M, Varo P, Moreno A, Ferrer J, Berna J.L. 1999. Biodegradation of soap in anaerobic digesters and on sludge amended soils. *Water Res.* 33:105-108.
- Preuss T. G, Ratte H. T. 2007. Ecotoxicological characterisation of nonylphenol isomers. *Ökotoxikologische Charakterisierung von Nonylphenol Isomeren* 19, 227-233.
- Prieto A, Zuloaga O, Usobiaga A, Bartolomé L, Fernández L A, Etxebarria N, Ciprain E and Alonso A, 2008. Levels and spatial distribution of inorganic and organic contaminants in sediments along the Bilbao estuary. *Marine Pollution Bulletin* 56, 2094-2099.
- Purdom C.E, Hardiman P.A, Bye V.J, Eno N.C, Tyler C.R, Sumpter J. 1994. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chemical Ecology* 8, 275-285.
- Ramade F. 1992. *Précis d'écotoxicologie*. Paris : Masson. 299 p.
- Ramdine, G., Fichet, D., Louis, M., Lemoine, S. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment and oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from mangrove of Guadeloupe: Levels, bioavailability, and effects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 79, 80-89.
- Raoux C. 1991. *Modélisation du mécanisme de contamination par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) des sédiments côtiers de Méditerranée: conséquences sur la biodisponibilité des HAP dans les milieux marins*. Thèse: Université Bordeaux1, Bordeaux, France.
- Rapid Environmental Assessment of the Urban Community of Al-Fayhaa, North-Lebanon. December 2009. Rapport de 112 p.
- Rebhun M, Kalabo R, Grossman L, Manka J, Rav-Acha C. 1992. Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes. *Water Research* 26, 79-84.

- Renner R. 1997. European bans on surfactant trigger transatlantic debate. *Environ. Sci. Technol.* 31, 316A-320A.
- Ricci A, Michelle N, Chrétien N, Maretti L, Scaiano J.C. 2003. TiO₂-promoted mineralization of organic sunscreens in water suspension and sodium dodecyl sulfate micelles. *Photochemical and Photobiological Sciences* 2, 487-492.
- Rice C.P, Schmitz-Afonso J, Loyo-Rosales J.E, Link E, Thoma R, Fay L, Altfater D, Camp M.J. 2003. Alkylphenol and alkylphenol-ethoxylates in carp, water, and sediment from the Cuyahoga River, Ohio. *Environmental Science and Technology* 37, 3747-3754.
- Ricking M, Schwarzbauer J, Franke S. 2003. Molecular markers of anthropogenic activity in sediments of the Havel and Spree Rivers (Germany). *Water Research* 37, 2607-2617.
- Rinawati, Koike, T., Koike, H., Kurumisawa, R., Ito, M., Sakurai, S., Togo, A., Saha, M., Arifin, Z., Takada, H. 2012. Distribution, source identification, and historical trends of organic micropollutants in coastal sediment in Jakarta Bay, Indonesia. *Journal of Hazardous Materials*, 217–218, 208-216.
- Rivero C. L. G, Barbosa A. C, Ferreira M. F. N, Doreo J. G, Grisolia C. K. 2008. Evaluation of genotoxicity and effects on reproduction of nonylphenol in *Oreochromis niloticus* (Pisces: cichlidae). *Ecotoxicology*, 1-6.
- Rodil R, Moeder M, Altenburger R, Schmitt-Jansen M. 2009 a. Photostability and phytotoxicity of selected sunscreen agents and their degradation mixtures in water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395. 1513-1524.
- Rodil R, Moeder M. 2008 a. Development of a method for the determination of UV filters in water samples using stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1179, 81-88.
- Rodil R, Moeder M. 2008 b. Development of a simultaneous pressurised-liquid extraction and clean-up procedure for the determination of UV filters in sediments. *analytica chimica acta* 612, 152-159.
- Rodil R, Schraderb S, Moeder M. 2009 b. Non-porous membrane-assisted liquid liquid extraction of UV filter compounds from water samples. *Journal of Chromatography A* 1216, 4887-4894.
- Routledge E.J, Sumpter J.P. 1996. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environmental Toxicology and Chemistry*.15, 241-248.
- Rudel RA, Melly SJ, Geno PW, Sun G, Brody JG. 1998. Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on Cape Cod, Massachusetts. *Environ Sci Technol*.32:861869.
- Sakkas V.A, Giokas D.L, Lambropoulou D.L, Albanis T.A. 2003. Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-p-aminobenzoic acid Formation of disinfection

- byproducts in chlorinated swimming pool water. *Journal of Chromatography A*, 1016, 211-222.
- Samara F, Tsai CW, Aga DS. 2006. Determination of potential sources of PCBs and PBDEs in sediments of the Niagara River. *Environ Pollut.* 139(3), 489-97.
- Sanchez-Prado L, Garcia-Jares C, Llompart M. 2010. Microwave-assisted extraction: Application to the determination of emerging pollutants in solid samples. *Journal of Chromatography A* 1217(16), 2390-2414.
- Santos AJ, Miranda MS, Esteves da Silva JC. 2012. The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions. *Water Res.* 46(10), 3167-3176.
- Santschi P.H, Guo, L, Walsh, I.D, Quigley, M.S, Baskaran, M. 1999. Boundary exchange and scavenging of radionuclides in continental margin waters of the Middle Atlantic Bight: implications for organic carbon fluxes. *Continental Shelf Research* 19, 609-636.
- Savinov V.M, Savinova T.N, Matishov G.G, Dahle S, Næs K. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia. *The Science of The Total Environment* 306(1-3), 39-56.
- Schlenk D, Sapozhnikova Y, Irwin M.A, Xie L, Hwang W, Reddy S, Brownawell B.J, Armstrong J, Kelly M, Montagne D.E, Kolodziej E.P, Sedlak D, Snyder S. 2005. In vivo bioassay-guided fractionation of marine sediment extracts from the Southern California Bight, USA, for estrogenic activity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 2820-2826.
- Schlumpf M, Cotton B, Conscience M, Haller V, Steinmann B, Lichtensteiger W. 2001. In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens. *Environ. Health Perspect.* 109, 239-244.
- Schlumpf M, Schmid P, Durrer S, Conscience M, Maerkel K, Henseler M, Gruetter M, Herzog I, Reolon S, Ceccatelli R, Faass O, Stutz E, Jorjy H, Wuttke W, Lichtensteiger W. 2004. Endocrine activity and developmental toxicity of cosmetic UV filters – an update. *Toxicology* 205, 113-122.
- Schmitt C, Oetken M, Dittberner O, Wagner M, Oehlmann J. 2008. Endocrine modulation and toxic effects of two commonly used UV screens on the aquatic invertebrates *Potamopyrgus antipodarum* and *Lumbriculus variegatus*. *Environ. Pollut.* 152, 322-329.
- Schoenfuss H. L, Bartell S. E, Bistodeau T. B, Cediell R. A, Grove K. J, Zintek L, Lee K. E, Barber L. B. 2008. Impairment of the reproductive potential of male fathead minnows by environmentally relevant exposures to 4-nonylphenol. *Aquatic Toxicology* 86, 91-98.
- Schroder H. 2001. Tracing of surfactants in the biological wastewater treatment process and the identification of their metabolites by flow injection-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry and-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 926:127-150.

- Schwack W, Rudolph T. 1995. Photochemistry of dibenzoyl methane UVA filters, part 1. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 28 (3), 229-234.
- Schwarzenbach R.P, Gschwend P.M, Imboden D.M. 2003. *Environmental Organic Chemistry*, second ed. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Senthil Kumar K, Sajwan K.S, Richardson J.P, Kannan K. 2008. Contamination profiles of heavy metals, organochlorine pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediment and oyster collected from marsh/estuarine Savannah GA, USA. *Marine Pollution Bulletin*. 56,136-162.
- Serpone N, Salinaro A, Emeline A.V, Horikoshi S, Hidaka H, Zhao J. 2002. An in vitro systematic spectroscopic examination of the photostabilities of a random set of commercial sunscreen lotions and their chemical UVB/UVA active agents. *Photochemical and Photobiological Sciences* 1 (12), 970-981.
- Serrat P, Ludwig W, Navarro B, Blazi JL. 2001. Variabilité spatio-temporelle des flux de matières en suspension d'un fleuve côtier méditerranéen : la Têt (France) C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes / *Earth and Planetary Sciences* 333, 389-97.
- Servos M.R. 1999. Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Water Qual. Res. J. Canada*. 34(1), 123-177.
- Shaban A, Ghoneim E, Hamzé M, El-Baz F. 2007. A post-conflict assessment to interpret the distribution of oil spill off-shore Lebanon using remote sensing. *Lebanese Science Journal*, Vol. 8, No. 2.
- Shang D. Y, Ikonomou M.G, MacDonald R.W. 1999 a. Quantitative determination of nonylphenol polyethoxylate surfactants in marine sediment using normal-phase liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 849, 467-482.
- Shang D. Y, Macdonald R.W, Ikonomou M.G. 1999 b. Persistence of nonylphenol ethoxylate surfactants and their primary degradation products in sediments from near a municipal outfall in the Strait of Georgia, British Columbia, Canada. *Environmental Science and Technology* 33, 1366-1372.
- Shao B, Hu J, Yang M, An W, Tao S. 2005. Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in River Water, Drinking Water, and Fish Tissues in the Area of Chongqing, China. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 48, 467-473.
- Sheahan DA, Brighty GC, Daniel M, Kirby SJ, Hurst MR, Kennedy J, et al. 2002. Estrogenic activity measured in a sewage treatment works treating 5 industrial inputs containing high concentrations of alkylphenolic compounds - a case study. *Environ Toxicol Chem*, 21, 507-514.
- Sigg L, Stumm W, Behra P. 1992. *Chimie des milieux aquatiques*. Masson, Paris, 390 p.

- Skliavagou E, Varnavas SP, Hatzianestis I, Kanas G. 2008. Assessment of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Trace Elements in Coastal Sediments of the Saronikos Gulf, Greece (Eastern Mediterranean). *Marine Georesources and Geotechnology* 26, 372-393.
- Smeyers-Verbeke J, Den Hartog W.H, Dekker J.C, Coomans D, Buydens L, Massart D.L. 1984. *Atmos. Environ.* "The use of principal components analysis for the investigation of an organic air pollutants data set.18, 2471-2478.
- Smyth SA, Lishman L, Alae M, Kleywegt S, Svoboda L, Yang J-J, Lee H-B, Seto P. 2007. Sample storage and extraction efficiencies in determination of polycyclic and nitro musks in sewage sludge. *Chemosphere* 67(2), 267-275.
- Soares B. Guieysse B. Jefferson E. Cartmell and J.N. Lester. 2008. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence fate toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International* 34, 1033-1049.
- SOER (State of the Environment Report), 2001. Ministry of environment and the Lebanese environment and development observatory. ECODIT, 240 p.
- Sohoni P, Tyler C. R, Hurd K, Caunter J, Hetheridge M, Williams T, Woods C, Evans M, Toy R, Gargas M, Sumpter J.P. 2001. Reproductive Effects of Long-Term Exposure to Bisphenol A in the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Sci. Technol.* 35, 2917-2925.
- Soto A.M, Justicia H, Wray J.W, Sonnenschein C. 1991. p-Nonyl-phenol: An estrogenic xenobiotic released from "modified" polystyrene. *Environmental Health Perspectives* 92, 167-173.
- Soto A.M, Sonnenschein C. 2005. Shining a light on sunscreens. *Endocrinology* 146(5), 2127-2129.
- Sripada K. 2005. Metal ion containing liquid chromatographic stationary phases for the analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in fossil fuels. Thèse: Université Münster, Allemagne.
- Staples C.A, Dorn P.B, Klecka G.M, O'Block S.T, Harris, L.R. 1998. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere* 36, 2149-2173.
- Staples C.A, Naylor C.G, Williams J.B, Gledhill W.E. 2001. Ultimate biodegradation of alkylphenol ethoxylate surfactants and their biodegradation intermediates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20, 2450-2455.
- Staples C.A, Williams J.B, Blessing R.L, Varineau P.T. 1999. Measuring the biodegradability of nonylphenol ether carboxylates, octylphenol ether carboxylates, and nonylphenol. *Chemosphere* 38, 2029-2039.

- Straub JO. 2002. Concentrations of the UV filter ethylhexyl methoxycinnamate in the aquatic compartment: a comparison of modelled concentrations for Swiss surface waters with empirical monitoring data. *Toxicology Letters* 131(1-2), 29-37.
- Swartz R. C. 1999. Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18(4), 780-787.
- Swisher R.D. 1987. Surfactant biodegradation. Marcel Dekker, New York, 1085 p.
- Takeuchi I, Miyoshi N, Mizukawa K, Tadata H, Ikemoto T, Omori K, Tsuchiya K. 2009. Biomagnification profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols and polychlorinated biphenyls in Tokyo Bay elucidated by d13C and d15N isotope ratios as guides to trophic web structure. *Marine Pollution Bulletin* 58, 663-671.
- Talmage S.S. 1994. "Environmental et human safety of major surfactants - alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates.," Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Tam N.F.Y, Ke L, Wang X.H, Wong Y.S. 2001. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environ. Pollut.* 114, 255-263.
- Tanaka Y, Nakanishi J. 2001. Life history elasticity and the population-level effect of pnylphenol on *Daphnia galeata*. *Ecological Research* 16, 41-48.
- Tayama S, Nakagawa Y, Tayama K. 2008. Genotoxic effects of environmental estrogen-like compounds in CHO-K1 cells. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 649, 114-125.
- Teles M, Gravato C, Pacheco M, Santos M.A. 2004. Juvenile sea bass biotransformation, genotoxic and endocrine responses to [beta]-naphthoflavone, 4-nonylphenol and 17[beta]-estradiol individual and combined exposures. *Chemosphere* 57, 147-158.
- TenEyck M.C, Markee T.P. 2007. Toxicity of nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, and nonylphenol diethoxylate and mixtures of these compounds to *Pimephales promelas* (Fathead Minnow) and *Ceriodaphnia dubia*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 53, 599-606.
- Thomas, M., Lazartigues, A., Banas, B., Brun-Bellut, J., Feidt, C., 2012. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments and fish from freshwater cultured fish ponds in different agricultural contexts in north-eastern France. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 77, 35–44.
- Tolossa I, Readman J.W, Fowler S.W, Villeneuve J.P, Dachs J, Bayona J.M, Albaiges J. 1997. PCBs in the western mediterranean. Temporal trends and mass balance assessment. *Deep-Sea Res. Part II Tropical Stud. Oceanogr.* 44, 907-928.
- Tolun L, Martens D, Okay OS, Schramm KW. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in coastal sediments of the Izmit Bay (Marmara Sea): case studies before and after the Izmit Earthquake. *Environ Int.* 32(6), 758-65.

- Trabelsi S, Driss M.R. 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in superficial coastal sediments from Bizerte Lagoon, Tunisia. *Mar Pollut Bull* 50:344-358.
- Trapido M, Veressinina Y, Munter R. 1995. Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions: A kinetic study. *Environmental Technology* 16(8), 729-740.
- Tronczynski J., Munsch C. & Moisan K. (1999) - Les polluants organiques qui laissent des traces : sources, transport. Programme Scientifique Seine-Aval, Fascicule 12, Ifremer, 39p.
- Tsuda T, Suga K, Kaneda E, Ohsuga M. 2002. 4-Nonylphenol, 4-Nonylphenol Mono- and Diethoxylates, and Other 4-Alkylphenols in Water and Shellfish from Rivers Flowing into Lake Biwa. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 68, (1), 126-131.
- Tsuda T, Takino A, Kojima M, Harada H, Muraki K, Tsuji M. 2000. 4-Nonylphenols and 4-tert-octylphenol in water and fish from rivers flowing into Lake Biwa. *Chemosphere* 41, 757-762.
- UNEP (United Nations Environment Programme) (2004) Municipal wastewater treatment plants in Mediterranean coastal cities (II). MAP Tech. Rep. No. 157, Athens: 81 p.
- UNEP (United Nations Environment Programme) (2008) Municipal wastewater treatment plants in Mediterranean coastal cities: Inventory of treatment plants in cities of between 2,000 and 10,000 inhabitants. MAP Tech. Rep. No. 169, Athens:98 p.
- UNEP (United Nations Environment Programme), 2003. Riverine transport of water, sediments and pollutants to the Mediterranean Sea. MAP Tech. Rep. No. 141, Athens;111 p.
- Union Européenne. 1993. Directive n° 93/12/CEE, concernant la teneur en soufre de certains combustibles liquides. Journal officiel n° L 074 du 27/03/1993 p. 0081 - 0083.
- Union Européenne. 1998. Directive n° 98/70/CE, concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel et modifiant la directive 93/12/CEE du Conseil. JOCE n° L 350 du 28 décembre 1998.
- Union Européenne. 1999. Directive n° 99/32/CE, concernant une réduction de la teneur en soufre de certains combustibles liquides et modifiant la directive 93/12/CEE. JOCE n° L. 121 du 11 mai 1999.
- Union Européenne. 2005. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive: Environmental Quality Standards (EQS), substance data sheet, Priority substance No.28: Polycyclic Aromatic Compounds.
- Union Européenne. 2008. Directive n°2008/105/EC, on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council.

- UV-filters in cosmetics : prioritisation for environmental assesment. Environment agency, UK, 2008.
- Valavanidis A, Vlachogianni T, Triantafyllaki S, Dassenakis M, Androutsos F, Scoullou M. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater and in indigenous mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from coastal areas of the Saronikos Gulf (Greece). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 79, 733-739.
- Van Ael, E., Covaci, A., Blust R., Bervoets, L. 2012. Persistent organic pollutants in the Scheldt estuary: Environmental distribution and bioaccumulation. *Environment International*, 48, 17-27.
- Van Vlaardingen P.L.A, Posthumus R, Traas T.P. 2003. Environmental Risk Limits for Alkylphenols and Alkylphenol ethoxylates. RIVM report 601501019/2003, rapport de 161 p.
- Vane C.H, Harrison I, Kim A.W. 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K. *Science of The Total Environment* 374(1), 112-126.
- Vazquez-Duhalt R, Marquez-Rocha F, Ponce E, Licea A.F, Viana M.T. 2006. Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant. *Scientific review. Applied Ecology and Environmental Research* 4, 1-25.
- Vethaak A.D, Lahr S.J, Schrap M, Belfroid A.C, Rijs G.B.J, Gerritsen A, De Boer J, BulderGuy A.S, Grinwis C.M, Kuiper R.V, Legler J, Murk T, Peijnenburg W, Verhaar H, DeVogt P. 2005. An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. *Chemosphere*. 59, 511-524.
- Wagener, A.L.R., Meniconi, M.F.G., Hamacher, C., Farias, C.O., Da Silva, G.C., Gabardo, I.T., Scofield, A.L. 2012. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: The challenge of source assignment. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 284-294.
- Wakeham S.G, Schaffner C, Giger W. 1980 a. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments--II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44(3), 415-429.
- Wakeham S.G, Sinninghe DamstÃ J.S, Kohnen M.E.L, De Leeuw J.W. 1995. Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(3), 521-533.
- Wakeham S.G., Schaffner C., Giger W., 1980 b. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments--I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica Cosmochimica Acta* 44(3), 403-413.
- Wang L, Ying G-G, Zhao J-L, Liu S, Yang B, Zhou L-J, Tao R, Su H-C. 2011. Assessing estrogenic activity in surface water and sediment of the Liao River system in northeast China using combined chemical and biological tools. *Environ. Pollut.* 159, 148-156.

- Wang X.C, Zhang Y.X, Chen R.F. 2001. Distribution and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Different Size Fractions in Sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin* 42(11), 1139-1149.
- Wang Z, Fingas M, Lambert P, Zeng G, Yang C, Hollebone B. 2004. Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002). *Journal of Chromatography A* 1038(1-2), 201-214.
- Wang Z, Fingas M, Shu Y.Y, Sigouin L, Landriault M, Lambert P, Turpin R, Campagna P, Mullin J. 1999. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAH1 from petrogenic PAHs - The 1994 mobile burn study. *Environmental Science and Technology* 33(18), 3100-3109.
- Warhurst A.M. 1995. An Environmental Assessment of Alkylphenol Ethoxylates and Alkylphenols. 15 p.
- White R, Jobling S, Hoare A, Sumpter J.P, Parker M.G. 1994. Environmentally Persistent Alkylphenolic Compounds Are Estrogenic. *Endocrinology*. 135, 7713-7227.
- Wick A, Fink G, Ternes T.A. 2010. Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 121, 2088-2103.
- Xie H, Lampi M.A, Greenberg B.M. 2007. Assessment of the toxicity of mixtures of nickel or cadmium with 9,10-phenanthrenequinone to *Daphnia magna*: impact of a reactive oxygenmediated mechanism with different redox-active metals. *Environmental Technology and Chemistry* 26(7), 1425-1432.
- Xu J, Wang P, Guo W.F, Dong J.X, Wang L, Dai S.G. 2006. Seasonal and spatial distribution of nonylphenol in Lanzhou Reach of Yellow River in China. *Chemosphere* 65, 1445-1451.
- Yan W, Chi JS, Wang ZY, Huang WX, Zhang G. 2009. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay South China. *Environ Pollut* 30, 1-8.
- Yang G.-P. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environmental Pollution* 108(2), 163-171.
- Yang L, Lin L, Weng S, Feng Z, Luan T. 2008. Sexually disrupting effects of nonylphenol and diethylstilbestrol on male silver carp (*Carassius auratus*) in aquatic microcosms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- Yang, G., Ma, L., Xu, D., Liu, L., Jia, H., Chen, Y., Zhang, Y., Chai, Y. 2012. Temporal trends of polychlorinated biphenyls in precipitation in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 56, 222-227.

- Yang, H., Zhuo, S., Xue, B., Zhang, C., Liu, W. 2012. Distribution, historical trends and inventories of polychlorinated biphenyls in sediments from Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea. *Environmental Pollution*, 169, 20-26.
- Ying G.G, Williams B, Kookana R. 2002. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. *Environ. Int.* 28, 215-226.
- Ying G.G. 2006. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environ. Int.* 32, 417-431.
- Yunker M. B, Macdonald R.W, Vingarzan R, Mitchell R.H, Goyette D, Sylvestre S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33(4), 489-515.
- Yunker M.B, Perreault A, Lowe C.J. 2012. Source apportionment of elevated PAH concentrations in sediments near deep marine outfalls in Esquimalt and Victoria, BC, Canada: Is coal from an 1891 shipwreck the source? *Organic Geochemistry* 46, 12-37.
- Zeng EY, Peng J, Tsukada, D, Ku T-L. 2002. In situ measurements of polychlorinated biphenyls in the waters of San Diego Bay, California. *Environmental Science & Technology* 36, 4975-4980.
- Zenker A, Schmutz H, Fent K. 2008. Simultaneous trace determination of nine organic UV absorbing compounds (UV filters) in environmental samples. *J Chromatogr A* 1202(1), 64-74.
- Zhang J, Cai L, Yuan D, Chen M. 2004. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. *Marine Pollution Bulletin* 49(5-6), 479-486.
- Zhang S, Chen J, Qiao X, Ge L, Cai X, Na G. 2010. Quantum chemical investigation and experimental verification on the aquatic photochemistry of the sunscreen 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid. *Environmental Science & Technology* 44 (19), 7484-7490.
- Zhang X.X, Cheng S.P, Zhu C.J, Sun S.L. 2006. Microbial PAH-Degradation in Soil: Degradation Pathways and Contributing Factors. *Pedosphere* 16(5), 555-565.
- Zhang, K., Liang, B., Wang, J-Z., Guan, Y-F., Zeng, E. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream riverine runoff of the Pearl River Delta, China: An assessment of regional input sources. *Environmental Pollution*, 167, 78-84.
- Zhang, L., Shi, S., Dong, L., Zhang, T., Zhou, L., Huang, Y. 2011. Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the surface water of the Yangtze River Delta, China. *Chemosphere*, 85, 399-405.
- Zhao R.S, Wang X, Yuan J.P, Zhang L.L. 2009. Solid-phase extraction of bisphenol A, nonylphenol and 4-octylphenol from environmental water samples using microporous

- bamboo charcoal, and their determination by HPLC. *Microchimica Acta* 165 (3-4), 443-447.
- Zhou, S-S., Shao, L-Y., Yang, H-Y., Wang, C., Liu, W-P. 2012. Residues and sources recognition of polychlorinated biphenyls in surface sediments of Jiaojiang Estuary, East China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 539-545.
- Zoller U, Ashash E, Ayali G, Shafir S, Azmon B. 1990. Nonionic detergents as tracers of ground-water pollution caused by municipal sewage. *Environ Int.* 16, 301–316.
- Zoller U, Hushan M. 2000. The nonionic surfactant pollution profile of Israel Mediterranean Sea coastal aquifer. *Water Sci Technol* 42 (1/2), 429-435.
- Zoller U. 1997. The case of persistent (“hard”) nonionic surfactants in the environment. *Toxicol Environ Chem.* 66, 145-157.
- Zoller U. 2004. The survival and distribution of alkylphenol ethoxylate surfactants in surface water and groundwater. *Handbook of detergents: Part FR Environmental impact*. New York’ Marcel Dekker, 467-486.
- Zoller U. 2006. Estuarine and coastal zone marine pollution by the nonionic alkylphenol ethoxylates endocrine disrupters: Is there a potential ecotoxicological problem? *Environment International* 32(2), 269-272.
- Zucchi S, Ieronimo A, Fent K. 2010. Alteration of gene expression by UV-filters ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) and benzophenone-4 (BP4) in zebrafish (*Danio rerio*) determined by microarrays and qPCR. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part A* 157, S29-S31.

ANNEXES

ANNEXE 1: Sites de prélèvements des trois rivières et de la côte de la ville d'El-Mina.

(T : zone de transition, A : amont, C : zone côtière, D : droite, G : gauche, N : Nord, E : Est)

Code	Zone/Secteur	Rivière / Côte	Commentaire	Rive	Latitude Longitude	Date des prélèvements
EKI	T	El-Kébir (EK)	Zone de transition, côté Syrien	D	34°38'02" N 35°54'35" E	20-08-2010 3-10-2010 22-01-2011
EK II			Zone de transition-milieu de l'embouchure (petit barrage)	-	34°37'45" N 35°58'37" E	
EK III			Zone de transition, côté libanais (décharge)	G	34°37'35" N 35°58'39" E	
EK IV			zone de déversement des égouts, côté libanais	G	34°38'01" N 35°58'42" E	
EK V	A	El-Kébir (EK)	Parcelles agricoles des 2 côtés libanais et syrien	G	34°38'39" N 35°58'36" E	
EK VI			Parcelles agricoles des 2 côtés libanais et syrien	G	34°38'47" N 35°59'25" E	
EK VII			Parcelles agricoles des 2 côtés libanais et syrien	G	34°38'30" N 36°00'27" E	
EK VIII			Parcelles agricoles des 2 côtés libanais et syrien	G	34°37'49" N 36°01'56" E	
EK c1	C		Environnement côtier, côte syrienne	-	34°38'10" N 35°58'26" E	
EK c2			Environnement côtier, à l'embouchure	-	34°37'58" N 35°58'28" E	
EK c3			Environnement côtier, en face de la Ville d'Al Arida, côte libanaise	-	34°37'49" N 35°58'34" E	
EBI	T	EL-Baréd (EB)	Zone de transition-côté Sud du camp Palestinien	D	34°30'26"N 35°50'28"E	19-08-2010 01-10-2010 20-01-2011
EBII			Zone de transition-milieu de l'embouchure	-	34°30'21"N 35°54'29"E	
EBIII			Zone de transition-zone d'eau stagnante	G	34°30'20"N 35°54'30"E	
EB IV			Avant la ville d'Al-MHAMRA, zone urbaine	D	34°30'36"N 35°57'30"E	
EB V	A	EL-Baréd (EB)	Parcelles agricoles, accès difficile	D	34°30'09"N 35°57'49"E	
EB VI			Parcelles agricoles, eau stagnante	D	34°29'34"N 35°58'29"E	
EB c1			Environnement côtier, en face du camp palestinien	-	34°30'47"N 35°57'19"E	
EB c2			Environnement côtier, à l'embouchure	-	34°30'43"N 35°57'16"E	
EB c3	C		Environnement côtier, Côté Sud du camp Palestinien	-	34°30'38"N 35°57'12"E	
AAI	T	Abou Ali (AA)	Zone de transition- côté Sud de la STEP de Tripoli	D	34°27'26"N 35°50'28"E	19-08-2010 01-10-2010 20-01-2011
AAII			Zone de transition-milieu de l'embouchure	-	34°27'21"N 35°50'29"E	
AAIII			Zone de transition- côté Nord de la décharge de Tripoli	G	34°27'17"N 35°50'30"E	
AA IV			Site de déversement du lixiviat de la décharge de Tripoli	G	34°27'13"N 35°50'31"E	
AA V	A		Début du tunnel, à l'entrée de Tripoli (zone industrielle)	G	34°26'53"N 35°50'43"E	
AA VI			Souk al-ahad, marché de légumes, Tabaneh	G	34°26'27"N 35°50'50"E	

AAVII			Pont d'Al-Mawlawiya, zone d'eau stagnante	D	34°25'49"N 35°50'54"E	
AA VIII			Eau stagnante, à côté de la petite station électrique	D	34°25'27"N 35°51'08"E	
AA c1			Environnement côtier, en face de la STEP de Tripoli	-	34°27'30"N 35°50'34"E	
AA c2	C		Environnement côtier, à l'embouchure	-	34°27'27"N 35°50'25"E	
AA c3			Environnement côtier, en face de la décharge de Tripoli, entre le port commercial et l'abattoir	-	34°27'19"N 35°50'15"E	
Portcom	Port commercial		Point à l'intérieur du port commercial		34°27'04" N 35°49'12" E	
Portpe	Port de pêche		Point à l'intérieur du principal port de pêche		34°27'25" N 35°48'56" E	
M III		Côte El-Mina (M)	Entre le pont de l'îlot et la petite baie d'un petit port de pêche		34°27'15" N 35°48'26" E	25-08-2010
M IV	Sites de déversements des égouts		Site de déversement des égouts		34°27'04" N 35°48'17" E	16-10-2010
M V			Site de déversement des égouts		34°26'32" N 35°48'46" E	25-01-2011
M VI			Site de déversement des égouts, avant le stade olympique		34°25'30" N 35°48'55" E	

ANNEXE 2: Photographies des sites de prélèvements le long des trois rivières et de la ville d'El-Mina en Méditerranée orientale.



Photographie 1. Sites de prélèvements dans l'environnement côtier de la rivière El-Baréd.



Photographie 2. Sites de prélèvements dans la zone de transition de la rivière El-Baréd.



Photographie 3. Sites de prélèvements le long de la rivière El-Baréd.



Photographie 4. Sites de prélèvements dans l'environnement côtier de la rivière Abou Ali.



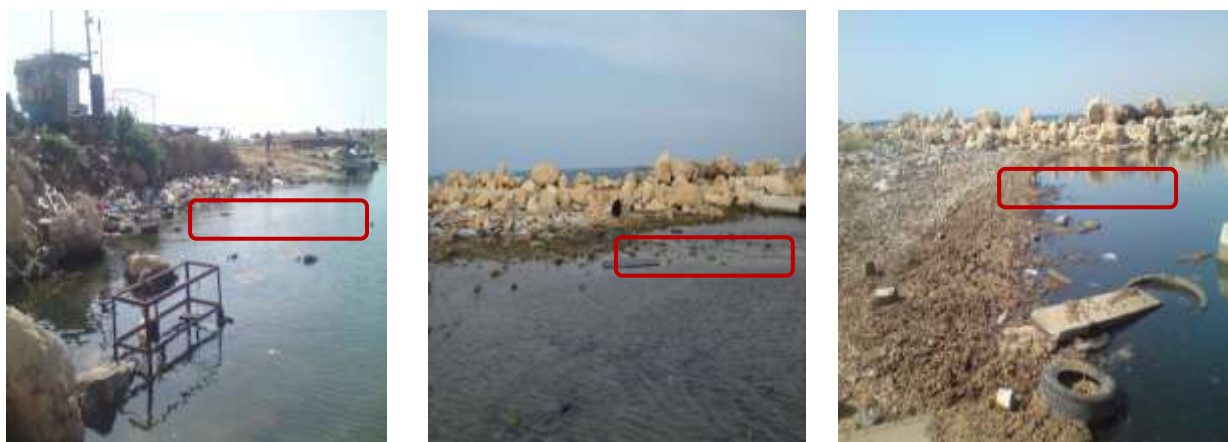
Photographie 5. Sites de prélèvements dans la zone de transition de la rivière Abou Ali.



Photographie 6. Sites de prélèvements à l'entrée (a) et à la sortie (b) de la ville de Tripoli, ainsi que le long de la rivière Abou Ali (c).



Photographie 8. Sites de déversements des égouts le long de la côte de la ville d'El-Mina.



Photographie 9. Sites de déversements à l'intérieur du port de pêche de la ville d'El-Mina.



Photographie 10. Sites de prélèvements à l'intérieur du port commercial de Tripoli (a) et le long de la côte de la ville d'El-Mina (b et c).

ANNEXE 3: Description des sites de prélèvements des sédiments prélevés en Méditerranée occidentale.

Les campagnes de prélèvements de sédiments de surface ont été effectuées par (David et al. 2009) pour les sites Français. Ces campagnes ont compté: 2 lagunes côtières (CL) : Arnel et Méjean, une rivière: le Lez (LR), ainsi que 3 points situés au Nord, Est et en Ouest de déversements de l'émissaire en mer (MO) d'une station d'épuration des eaux usées du Sud de la France, à environ 350 m du rejet de la STEP. Ces sédiments ont servis pour l'étude comparative avec les sédiments recevant des rejets des effluents non traités prélevés en Méditerranée orientale

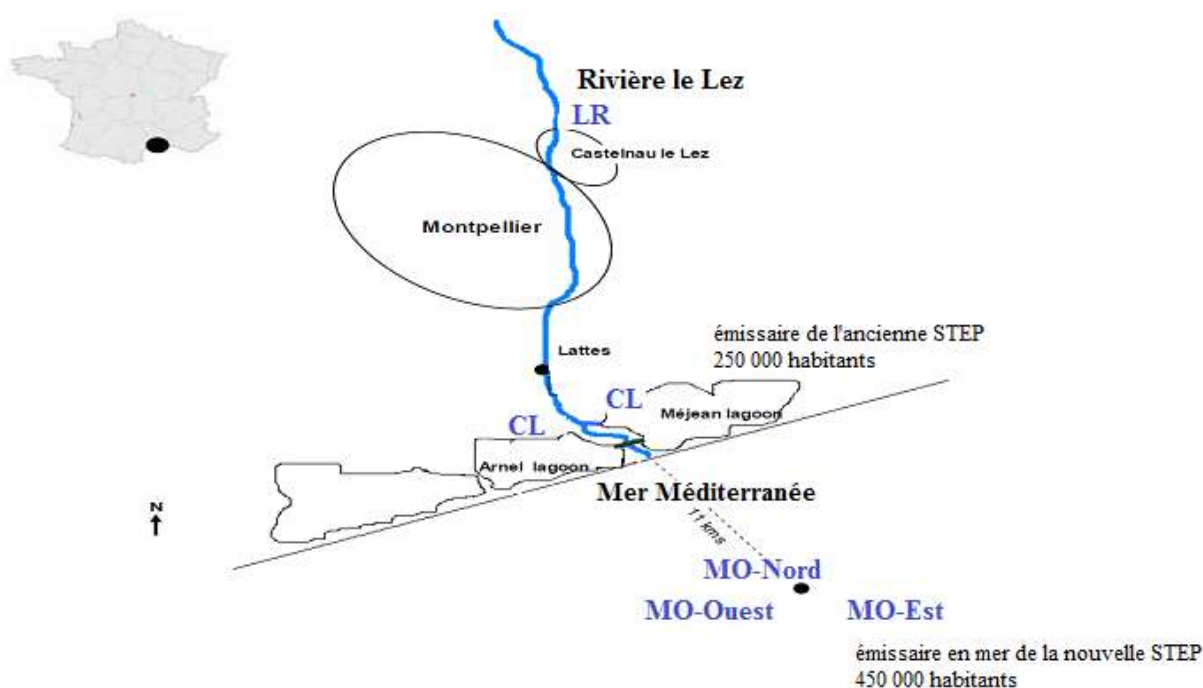


Schéma de la zone d'étude des sites en Méditerranée occidentale (Sud de la France).

Description du Lez

Le Lez (LR) est un petit fleuve d'une longueur de 29,6 km qui coule dans le département de l'Hérault et se jette dans la Méditerranée. Dans le cadre du schéma départemental de préservation, de restauration et de mise en valeur des milieux aquatiques (SDVMA), le Lez a été décrit ainsi par l'association agréée de pêche et de protection des milieux aquatiques (AAPPMA)

: « Son bassin versant côtier couvre une superficie totale de 653 km² ; 2 sous-unités hydrologiques, celle du sous bassin du lez (environ 30% de la superficie et celle du sous-bassin de la Mosson (environ 70% de la superficie) aboutissent dans les étang littoraux. Il prend sa source au Nord de la commune de Saint-Clément de Rivière au niveau d'une résurgence du vaste ensemble karstique sous-jacent aux Garrigues Nord montpelliéraines. Sur cette moitié Nord du bassin, dominés à l'extrémité Nord par le Pic St loup (660 m) et la Montagne de l'Hortus, les terrains sont de nature marno-calcaire tertiaire et calcaire Jurassique ; ce socle calcaire Jurassique correspond à un vaste ensemble karstifié qui constitue un aquifère souterrain très important. Ce secteur comprend de vastes espaces naturels puis sur la zone de transition avec le bassin montpelliérain, les parcelles de vigne et les agglomérations sont alors plus présentes. Le Lez traverse ensuite la plaine littorale qui englobe le bassin de Montpellier et qui se partage entre des terrains agricoles et une urbanisation très développée. Lors de son parcours, il passe notamment au niveau de Castelnau-le-Lez où il reçoit un soutien d'étéage des eaux du Rhône. Le Lez pénètre ensuite dans Montpellier dans un environnement totalement anthropisé et bordé d'une ripisylve très étroite. A hauteur du centre, l'artificialisation du fleuve devient totale : son profil est recalibré, ses berges ne sont plus couvertes que d'une végétation basse de roseaux. En aval de la 3^{ème} écluse (qui a une fonction de barrage anti-sel), le Lez entre dans le domaine maritime (sur un linéaire de 6 km), puis sur la bande lagunaire, avant d'atteindre son débouché en mer, le Lez est traversé par le Canal du Rhône à Sète. Il rejoint la Méditerranée à Palavas-les-flots grâce à un canal naturel formé entre les étangs de l'Arnel et du Méjean. Cette dernière partie de son parcours correspond aux milieux lagunaires littoraux : cet espace est majoritairement couvert par les Etangs « Palavasiens ». Le principal affluent du Lez est la Mosson, long de 35 kms, qui prend naissance au Nord de la commune de Montarnaud et rejoint le Lez dans le secteur lagunaire (commune de Villeneuve les Maguelonne)».

Activités anthropiques sur le Lez

L'eau du Lez, pompée directement à sa source dans le réservoir karstique 100 m sous terre, est la principale source d'alimentation Montpelliéraine. Le soutien d'étéage au niveau de Castelnau est destiné à compenser le prélèvement d'eau par la ville, ce qui lui confère un régime d'écoulement très artificialisé. De plus, depuis juin 1994, un débit supplémentaire en provenance

du canal du Bas-Rhône-Languedoc est restitué au domaine de Lavalette afin d'améliorer la capacité autoépuratrice du fleuve en période de basses eaux (SDVMA, 2001). Jusqu'en novembre 2005, les rejets de stations d'épuration (STEP) d'origine domestique ont été les principales sources de contamination organique pour le Lez. Plusieurs rejets de STEP de petites communes (< 10 000 équivalents habitants) ont été faites dans sa partie amont, mais le rejet de STEP le plus important a été celui de la ville de Montpellier (la Céreirede, 270 000 équivalents habitants) principalement d'origine domestique mais également d'origine industrielle à environ 10%. Dans ce pourcentage ont été inclus : les établissements de santé: cliniques, centres hospitaliers universitaires, facultés de médecine et pharmacie, 5 importants centres de recherche, ainsi que trois caves de vinification. Il faut y ajouter les lixiviats de la décharge à ciel ouverte du Thôt et la fraction la plus polluante des eaux de pluies collectées par les voies de circulation. Depuis novembre 2005, les rejets domestiques rejoignent une nouvelle station d'épuration Maera (470 000 eq hab) et les rejets des effluents ne se font plus dans le Lez mais au niveau d'un émissaire en mer.

Les étangs palavasiens

La formation des lagunes côtières (CL) du Languedoc-Roussillon s'est faite après la dernière glaciation, il y a plus de 20 000 ans, lors de la transgression flandrienne (Frisoni, 1990) qui a créé des cuvettes, contenant des eaux saumâtres et isolées de la mer par un cordon littoral appelé « lido ». La communication entre les étangs et la mer se fait par des graus qui sont des interruptions du lido. L'alimentation en eau douce se fait par le Lez, le canal du Rhône à Sète et diverses rivières qui se jettent dans les lagunes. La salinité de ces étangs dépendra donc des apports d'eaux douces et marines que recevront les lagunes. Le complexe lagunaire appelé « palavasiens » s'étend de Sète, à l'Ouest, jusqu'à la Grande motte, à l'Est, sur 37,5 kms et comprend 8 étangs (Mauguio, Ingril, Vic, Pierre- Blanche, Arnel, Prévost, Méjean-Pérois et Grec) pour une superficie totale de 7400 ha. Ces étangs se caractérisent par des faibles profondeurs (0,6 m en moyenne). Ils sont tous coupés en deux parallèlement à la mer par le canal du Rhône à Sète avec lequel ils communiquent par des passes.

Les étangs constituent des endroits propices pour la reproduction des poissons ; une importante activité de pêche professionnelle est exercée par une quarantaine de pêcheurs aux filets et une

dizaine de pêcheurs de palourdes. La pêche concerne principalement l'anguille, le bar, le mullet et la daurade royale (Guillou et al. 2001). De plus, quelques productions conchyliques sont menées notamment sur l'étang du Prévost. Ces lagunes comprennent 25% des effectifs de l'Ouest-Méditerranéens de flamant rose (<http://pole-lagunes.org>).

a. Étang de l'Arnel

La superficie de l'étang de l'Arnel est de 475 ha, et sa profondeur moyenne est de 0,4 m. C'est un étang de deuxième ligne qui ne reçoit pas d'apport direct de la mer. Les apports d'eaux saumâtres se font par les échanges du canal du Rhône à Sète (4 passes), il possède également une communication avec l'étang de Vic.

Il est le seul étang palavasien situé directement sous l'influence d'un cours d'eau pérenne, la Mosson. Cependant, en dehors des périodes de crues, la présence d'un seuil limite les apports de la Mosson qui se déversent en grande partie dans le Lez. L'Arnel ne rentre pas en communication directe avec le Lez mais il en subit l'influence par l'intermédiaire des passes avec le canal du Rhône à Sète (RSL, 2001). Les sources de contaminations pour l'étang de l'Arnel peuvent provenir de la Mosson et du Lez indirectement. L'étang de l'Arnel a reçu directement les rejets de la STEP de Villeneuve-lès-Maguelonne (8500 habitants). Aujourd'hui, ces rejets sont maintenant épandus au goutte à goutte sur un terrain végétalisé. Cet étang reçoit également les eaux de ruissellement de la décharge du Thot (RSL, 2001).

b. Étang du Méjean

La superficie de l'étang du Méjean est de 550 ha et sa profondeur moyenne est de 0,7 m. Cet étang est divisé en 2 parties par une rangée de piquets orientée Nord/Sud autour desquels se sont développés des massifs de polychètes sédentaires (*Ficopomatus enigmaticus*). Cette barrière limite les échanges entre les 2 zones (Fillit, 1995), la partie Ouest est celle de l'étang du Méjean et la partie Est, celle de l'étang de Pérols. Les échanges d'eaux saumâtres se font principalement au niveau de l'étang de Pérols par trois passes avec le Canal du Rhône à Sète, et le canal de Carnon qui débouche en mer au niveau du grau de Carnon. L'étang du Méjean reçoit des apports d'eau douce du Lez par l'intermédiaire de la canalette de Thiers. Deux petits cours d'eau à faible

débit se jettent également dans l'étang du Méjean : la Lironde et la Roubine (CEPRALMAR, 1984).

Les sources de contamination de l'étang du Méjean sont les apports du Lez qui a reçu les rejets domestiques de la ville de Montpellier jusqu'en Novembre 2005. L'étang du Méjean a également reçu directement les rejets de la station d'épuration de Lattes jusqu'à fin 2006, date à laquelle la station a été raccordée à la STEP Matera pour le rejet en mer.

L'émissaire en mer de la STEP du Sud de la France

Ces informations proviennent d'une étude réalisée par l'IFREMER en 1992 dans laquelle une reconnaissance de la zone présumée de pose de l'émissaire avait été faite.

« Ce secteur d'axe longitudinal Sud - Sud Est, situé au droit du Grau de l'étang du Prevost (figure 6), a une largeur d'ordre de 3 km pour une longueur d'environ 6 km jusqu'au fond -26 m. Sur ce secteur, les données bathymétriques indiquent que les fonds s'abaissent régulièrement entre - 10 et -25 m (soit une pente moyenne de 0,3%). L'analyse des faciès montre globalement la présence d'un substrat rocheux constitué de grès peu cimenté, de sédiments meubles superficiels décomposables en 2 sous ensembles : des sables fins plus ou moins envasés et des sédiments grossiers et enfin des traces de chalutages et points singulier (épaves, blocs épais) ».

« L'analyse globale de la répartition des faciès confirme la présence d'un massif rocheux à -10 m au Nord-Est de la zone d'étude. Un couloir sédimentaire sableux contourne ce massif par le Sud Ouest puis par le Sud. A l'exception du massif rocheux, la couverture de sédiments holocènes marins recouvre quasiment le secteur d'étude sur une épaisseur au moins égale à 2 m. Ceux-ci recouvrent d'anciens dépôts littoraux, de formations lagunaires ou fluvio-marins et le substratum anté-flandrien ».

A grande échelle, un courant Nord parcourt les fosses marines faisant face aux côtes françaises au large du Golfe du Lion. C'est un courant puissant et régulier, d'une intensité de 1 million de m³/s, qui circule entre les isobathes - 80 m à - 130 m.

Concernant les courants locaux pouvant avoir une influence sur la dispersion du panache, les rapports d'enquête publique ont conduit à la conclusion que « le panache de l'émissaire n'atteint jamais les plages en toutes situations étudiées, et que la probabilité du baigneur au-dessus du panache paraît peu probable ».

Au niveau de l'émissaire, quatre balises cardinales sont installées pour matérialiser la zone d'interdiction de pêche et de mouillage. Les sites d'étude correspondent à trois des balises cardinales, au Nord, à l'Est et à l'Ouest, à environ 350 m du rejet de STEP.

ANNEXE 4: Détermination de la granulométrie.

La granulométrie a été déterminée selon la méthode d'analyse MA.100-Gran.1.0 (2009) ou méthode gravimétrique par tamis. L'analyse granulométrique des sédiments consiste à déterminer la proportion des diverses classes de grosseur des particules. Cette méthode est utilisée pour déterminer la granulométrie dans les sols et les déchets solides. Le domaine d'application se situe entre 0 µm et 2360 µm. Une portion d'échantillon (800 g) est séchée (105°C pour une nuit) et séparée par vibration sur une série de tamis superposés [Tamis en métal de porosité de 325 Mesh (45 µm), de 250 Mesh (63 µm), de 140 Mesh (106 µm), de 100 Mesh (150 µm), de 80 Mesh (180 µm), de 35 Mesh (500 µm), de 9 Mesh (2,00 mm) et de 8 Mesh (2,36 mm)].

Tous les tamis et la base ont été pesés et montés en commençant par le bas dans la séquence suivante : base, tamis de 325 Mesh (45 µm), de 250 Mesh (63 µm), de 140 Mesh (106 µm), de 100 Mesh (150 µm), de 80 Mesh (180 µm), de 35 Mesh (500 µm), de 9 Mesh (2,00 mm) et de 8 Mesh (2,36 mm).

500 à 600 g de sédiments séchés et tamisés à 2 mm ont été transférés dans le tamis de 8 Mesh (2,36 mm) et le couvercle a été fermé par la suite. Le montage a été placé sur l'agitateur mécanique et fixé solidement. L'Agitation a durée 15 minutes à vitesse maximale. Après le montage a été défait et chacun des tamis et la base contenant une fraction de l'échantillon ont été pesés séparément et la fraction d'échantillon recueillie par tamis est rapportée sur la quantité d'échantillon totale.

Les résultats pour chaque fraction obtenue sont exprimés en % de poids selon l'équation suivante:

$$C = \frac{A-B}{D} \times 100$$

Où

C : fraction de l'échantillon sur un tamis (%);

A : poids du tamis avec fraction (g);

B : poids du tamis vide (g);

D : poids d'échantillon total utilisé (g).

Résultats (% de poids) de l'analyse de la granulométrie des sédiments des trois rivières El-Kébir, El-Baréd et Abou Ali et de la côte de la ville d'El-Mina.

Saison	Aout 2010			Octobre 2010			Janvier 2011		
Fraction	< 63 µm	63-250 µm	> 250 µm	< 63 µm	63-250 µm	> 250 µm	< 63 µm	63-250 µm	> 250 µm
EK I	25	63	12	25	60	15	22	60	18
EK II	28	60	12	26	60	14	21	59	20
EK III	30	54	15	28	56	16	25	59	16
EK IV	7	85	8	14	75	11	14	75	11
EK V	5	75	20	11	69	20	11	69	20
EK VI	5	76	19	11	70	19	11	70	19
EK VII	4	73	23	10	70	20	10	70	20
EK VIII	4	78	18	9	70	21	9	70	21
EK c1	5	79	17	9	72	19	9	72	19
EK c2	4	78	18	8	71	21	8	71	21
EK c3	3	79	18	9	75	16	9	75	16
EB I	32	58	10	25	52	13	25	52	13
EB II	30	60	10	26	54	10	26	54	10
EB III	32	52	16	28	62	10	28	62	10
EB IV	6	79	15	10	80	10	9	80	11
EB V	4	76	20	11	76	13	9	76	15
EB VI	4	71	25	11	75	14	10	71	19
EB c1	4	73	23	10	78	12	8	76	16
EB c2	4	75	21	9	72	19	8	75	17
EB c3	3	76	21	8	73	18	8	76	16
AA I	35	55	10	32	48	10	30	50	10
AA II	35	55	10	33	52	15	35	45	8
AA III	33	60	7	32	48	3	32	48	3
AA IV	5	75	20	13	70	27	10	75	15
AA V	4	76	20	11	72	17	12	75	13
AA VI	4	74	22	11	69	20	12	73	15
AA VII	4	70	26	10	68	22	10	73	17
AA VIII	4	76	20	9	71	20	9	75	16
AA c1	4	80	16	10	71	19	9	79	12
AA c2	4	85	11	11	73	16	11	80	9
AA c3	4	83	13	11	73	16	10	78	12
Portcom	30	50	20	30	50	10	25	60	15
Portpe	35	45	20	35	45	9	30	55	15
M III	25	58	17	25	58	9	22	65	13
M IV	20	64	16	20	64	11	18	64	18
M V	24	57	19	24	57	9	20	65	15
M VI	28	53	19	28	53	10	22	60	18

ANNEXE 5: Résultats de l'analyse des prélèvements ponctuels d'eau des trois rivières et de la côte d'El-Mina.

Concentrations en ng L⁻¹ de l'OD-PABA, de l'EHMC et de l'OC mesurées dans des prélèvements ponctuels d'eau des trois rivières El-Kébir, El-Baréd et Abou Ali et de la côte de la ville d'El-Mina pour les trois campagnes d'échantillonnage.

Rivière / côte	Zone	OD-PABA			EHMC			OC		
		Août	Octobre	Janvier	Août	Octobre	Janvier	Août	Octobre	Janvier
El-Kébir	T (n=3)	< LD	< LD	< LD	69±4	82±5	65±5	89±6	96±9	92±7
	A (n=5)	< LQ	< LQ	< LD	202±10	208±15	198±11	210±11	200±15	198±14
	C (n=3)	< LD	< LD	< LD	<LQ	<LQ	<LQ	59±9	68±6	65±5
El-Baréd	T (n=3)	< LD	< LD	< LD	75±5	59±6	59±5	69±7	75±6	73±7
	A (n=3)	< LD	< LD	< LD	187±11	172±10	177±14	170±21	170±16	156±13
	C (n=3)	< LD	< LD	< LD	<LQ	<LQ	<LQ	55±4	57±7	52±6
Abou Ali	T (n=3)	< LD	< LD	< LD	162±11	162±14	149±12	59±9	59±8	44±3
	A (n=5)	58±3	49±5	45±5	250±25	225±22	217±18	264±15	284±18	229±21
	C (n=3)	< LD	< LD	< LD	<LQ	<LQ	<LQ	85±10	68±9	74±11
El-Mina	Portcom (n=1)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ
	Portpe (n=1)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ
	MIII-VI (n=4)	< LD	< LD	< LD	125±21	197±17	127±14	103±14	104±11	111±12

LD : limite de détection, LQ : limite de quantification, T, A et C : zone de transition, l'amont et zone côtière.

Concentrations en ng L⁻¹ des NP en mélange (NPm), du 4n-NP et du 4-t-OP mesurées dans des prélèvements ponctuels d'eau des trois rivières El-Kébir, El-Baréd et Abou Ali et de la côte de la ville d'El-Mina pour les trois campagnes d'échantillonnage (LD : limite de détection).

Rivière / côte	Site	NPm			4n-NP			4-t-OP		
		Août	Octobre	Janvier	Août	Octobre	Janvier	Août	Octobre	Janvier
El-Kébir	EK I	500	600	-	10	10	-	1010	1000	-
	EK II	330	400	-	4	3	-	820	700	-
	EK III	200	250	-	5	3	-	1350	1100	-
	EKIV	170	200	-	2	2	-	900	900	-
	EKVII	90	100	-	2	2	-	800	800	-
	EK c2	70	100	-	3	3	-	700	800	-
El-Baréd	EB I	200	250	150	3	3	3	800	750	550
	EB II	300	320	200	3	3	3	740	750	550
	EB III	170	200	150	4	4	4	800	850	600
	EBIV	160	200	100	4	4	4	260	300	200
	EBVI	70	100	100	4	4	4	310	300	200
	EB c2	140	100	100	4	4	4	400	300	300
Abou Ali	AA I	13	13	10	2	2	1	550	550	200
	AA II	33	33	10	1.8	1.8	1	230	230	150
	AA III	10	10	10	1.5	1.5	1	270	270	150
	AAIV	7	7	5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	AAV	1300	1300	700	3.4	3.4	3.5	1560	1560	900
	AAVI	1600	1600	1000	5.6	5.6	4.6	7800	7800	5000
	AA c3	145	145	70	4.7	4.7	3.5	1300	1300	900
El-Mina	Portcom	500	450	500	28	30	30	1360	1420	1200
	Portpe	700	650	600	22	32	20	1020	1100	1020
	M III	220	200	300	8	9	8	350	300	300
	M IV	80	80	100	3	4	2	280	260	300
	M V+VI	120	150	180	4	5	4	700	820	450

Concentrations en ng L⁻¹ des NP₁EO, NP₂EO, OP₁EO et OP₂EO mesurées dans des prélèvements ponctuels d'eau des trois rivières El-Kébir, El-Baréd et Abou Ali et de la côte de la ville d'El-Mina pour les trois campagnes d'échantillonnage (LD : limite de détection).

Rivière / côte	Site	NP ₁ EO			NP ₂ EO			OP ₁ EO			OP ₂ EO		
		Aout	Octobre	Janvier	Aout	Octobre	Janvier	Aout	Octobre	Janvier	Aout	Octobre	Janvier
El-Kébir	EK I	130	100	-	650	600	-	10	10	-	1040	1000	-
	EK II	130	100	-	600	900	-	20	20	-	400	800	-
	EK III	90	100	-	950	900	-	10	10	-	600	1000	-
	EKIV	< LD	< LD	-	100	100	-	< LD	< LD	-	< LD	< LD	-
	EKVII	60	50	-	620	300	-	< LD	< LD	-	< LD	< LD	-
	EK c2	30	50	-	400	300	-	3	3	-	< LD	< LD	-
El-Baréd	EB I	300	300	300	600	750	350	310	300	220	1130	1000	900
	EB II	330	300	250	800	800	450	200	200	220	700	1000	600
	EB III	200	300	250	800	800	450	250	300	220	1080	1000	900
	EBIV	160	120	100	600	500	250	20	20	20	530	500	400
	EBVI	120	120	100	140	500	200	30	30	20	540	500	400
	EB c2	100	120	90	400	500	250	< LD	< LD	< LD	500	500	300
Abou Ali	AA I	180	180	100	480	480	100	< LD	< LD	< LD	200	120	120
	AA II	220	220	100	700	700	90	7	7	4	500	280	120
	AA III	210	210	100	300	300	100	2	2	2	400	240	120
	AAIV	60	60	300	120	120	100	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	AAV	210	210	100	530	530	450	20	20	10	1540	1000	1040
	AAVI	630	630	600	960	960	500	30	30	22	1780	1080	1600
	AA c3	220	220	200	760	760	300	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
El-Mina	Portcom	1790	1800	1200	730	850	650	30	30	30	1000	1000	900
	Portpe	1900	1900	1200	600	600	600	30	30	30	1300	1300	1020
	M III	< LD	< LD	< LD	500	620	250	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	M IV	70	60	50	500	500	260	4	4	< LD	540	450	350
	M V+VI	120	120	100	600	600	600	10	10	10	800	800	500

Concentrations en ng L⁻¹ des HAP totaux (Σ 16 HAP) et des PCB totaux (Σ 6 PCB) de l'Agence américaine de Protection de l'Environnement mesurées dans des prélèvements ponctuels d'eau des trois rivières El-Kébir, El-Baréd et Abou Ali et de la côte de la ville d'El-Mina pour les trois campagnes d'échantillonnage.

Rivière / côte	Site	Σ 16 PAH			Σ 6 PCB		
		Aout	Octobre	Janvier	Aout	Octobre	Janvier
El-Kébir	EK I	687	657	-	400	39	-
	EK II	732	693	-	476	62	-
	EK III	630	589	-	341	53	-
	EKIV	1176	1117	-	420	57	-
	EKVII	1493	1478	-	335	55	-
	EK c2	317	291	-	477	226	-
El-Baréd	EB I	1141	1016	702	960	<LD	<LD
	EB II	1280	1159	732	1222	<LD	<LD
	EB III	2408	1632	1383	1073	<LD	<LD
	EBIV	3643	2999	1091	2256	<LD	<LD
	EBVI	2571	2355	1124	2541	<LD	<LD
	EB c2	943	502	190	180	<LD	<LD
Abou Ali	AA I	634	138	256	607	564	<LD
	AA II	967	175	161	<LD	<LD	<LD
	AA III	115	113	71	47	47	<LD
	AAIV	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	AAV	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	AAVI	<LD	<LD	<LD	636	650	502
	AA c3	<LD	875	461	329	239	<LD
El-Mina	Portcom	7289	7838	6465	1608	1286	705
	Portpe	6427	6215	5786	580	649	246
	M III	671	844	710	<LD	<LD	<LD
	M IV	951	809	787	<LD	<LD	<LD
	M V+VI	4684	4706	3864	<LD	<LD	<LD

ANNEXE 6: Résultats bruts de l'analyse des 16 HAP et des 6 PCB dans les sédiments des trois rivières et de la côte d'El-Mina.

Concentrations moyennes en ng g⁻¹ de poids sec des HAP totaux (Σ 16 HAP) et des PCB totaux (Σ 6 PCB) de l'Agence américaine de Protection de l'Environnement dans les sédiments des trois rivières en Est-Méditerranée. Les écart-types moyens (n=2 extractions) sont inférieurs à 10%.

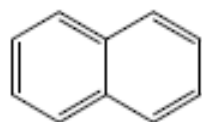
Saison	Zone	nap	acyp	acp	fluo	phen	ant	flt	pyr	B(a)A	chry	B(b)F	B(k)F	B(a)F	ind	DBA	B(ghi)P	Σ HAP	Σ PCB
Aout	AA-C	118	67	12	41	100	160	486	420	360	100	310	93	152	47	2	200	2668	42
Aout	AA-T	100	67	12	41	90	100	310	390	356	104	312	93	160	40	2	198	2375	17
Aout	AA-U	2	3	2	8.5	62	150	215	300	360	60	75	67	370	47	2	100	1823.5	6
Aout	EB-C	2	3	2	10	70	153	200	302	369	60	77	67	350	50	2	190	1907	25
Aout	EB-T	2	6	6	10	19	88	120	180	170	151	107	32	174	77	0	20	1162	7
Aout	EB-U	2	28	35	2	9	33	25	35	120	100	0	0	0	0	0	0	389	4
Aout	EK-C	118	67	12	41	109	190	486	488	390	114	318	93	162	47	0	208	2843	37
Aout	EK-T	130	176	150	207	310	122	200	320	300	180	0	0	0	0	0	0	2095	6
Aout	EK-U	230	280	240	305	310	280	255	379	220	340	0	0	0	0	0	0	2839	3
Octobre	AA-C	118	67	12	41	100	158	400	418	390	114	318	93	162	47	0	208	2646	39
Octobre	AA-T	7	6	5	98	22	70	112	140	182	100	0	0	0	0	0	0	742	10
Octobre	AA-U	20	16	7	16	10	20	106	140	59	60	34	0	0	0	0	0	488	4
Octobre	EB-C	23	20	9	13	26	90	160	200	152	120	0	46	164	58	22	75	1178	33
Octobre	EB-T	2	6	6	10	19	80	100	150	151	120	0	32	174	77	0	20	947	6
Octobre	EB-U	2	28	35	2	9	30	23	34	80	150	0	0	0	0	0	0	393	4
Octobre	EK-C	118	67	12	41	98	150	396	410	390	114	318	93	162	47	0	208	2624	33
Octobre	EK-T	120	160	140	200	300	110	200	300	280	170	0	0	0	0	0	0	1980	8
Octobre	EK-U	180	240	230	300	305	240	255	379	220	340	0	0	0	0	0	0	2689	3
Janvier	AA-C	100	50	10	30	70	120	220	308	200	90	0	0	0	20	0	100	1318	20
Janvier	AA-T	7	6	5	98	12	50	75	100	120	70	0	0	0	0	0	0	543	3

Janvier	AA-U	20	16	7	16	7	12	10	15	50	30	0	0	0	0	0	0	183	3
Janvier	EB-C	23	20	9	13	20	54	90	110	100	121	0	0	120	20	0	75	775	28
Janvier	EB-T	2	6	6	10	10	68	70	100	125	132	0	0	0	0	0	20	549	2
Janvier	EB-U	2	28	35	2	5	20	20	25	30	79	0	0	0	0	0	0	246	<LD
Janvier	EK-C	118	67	12	41	71	111	250	300	260	100	0	0	0	20	0	108	1458	27
Janvier	EK-T	120	150	130	185	210	105	150	220	250	180	0	0	0	0	0	0	1700	<LD
Janvier	EK-U	190	220	210	250	250	250	230	320	220	280	0	0	0	0	0	0	2420	<LD

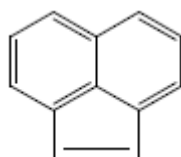
Concentrations moyennes en ng g⁻¹ de poids sec des HAP totaux (Σ 16 HAP) et des PCB totaux (Σ 6 PCB) de l'Agence américaine de Protection de l'Environnement dans les sédiments des 6 secteurs de la ville d'El-Mina. Portcom et Portpe correspondent aux ports commercial et de pêche, respectivement. Les écart-types moyens (n=2 extractions) sont inférieurs à 12%.

Saison	Secteur	nap	acyp	acp	fluo	phen	ant	flt	pyr	B(a)A	chry	B(b)F	B(k)F	B(a)F	ind	DBA	B(ghi)P	Σ HAP	Σ PCB
Aout	Portcom	418	316	317	314	550	500	986	988	890	614	817	593	462	447	320	600	9132	415
Aout	Portpe	118	100	100	140	298	300	800	700	390	114	318	250	200	174	200	408	4610	215
Aout	MIII	118	67	12	41	109	190	486	488	390	114	318	93	162	47	2	208	2845	45
Aout	MIV	100	67	12	41	109	150	326	400	390	114	318	93	162	40	2	200	2524	42
Aout	MV	2	3	2	8.5	62	169	215	315	389	60	77	67	374	47	2	101	1893.5	35
Aout	MVI	2	3	2	10	70	180	215	315	389	60	77	67	400	50	2	200	2042	54
Octobre	Portcom	400	300	250	300	600	450	920	950	850	650	817	550	480	420	320	600	8857	410
Octobre	Portpe	100	100	80	140	250	300	750	600	300	114	318	250	200	174	200	400	4276	211
Octobre	MIII	118	67	12	41	120	210	486	488	390	120	318	93	170	47	22	211	2913	39
Octobre	MIV	100	67	12	41	109	150	326	400	390	114	318	93	162	40	5	200	2527	41
Octobre	MV	2	3	2	10	62	169	230	315	389	65	80	66	374	50	10	120	1947	32
Octobre	MVI	2	3	2	10	70	170	215	305	370	60	77	67	400	50	5	190	1996	50
Janvier	Portcom	400	300	250	300	600	450	800	850	850	650	817	550	480	420	320	600	8637	400
Janvier	Portpe	100	100	80	140	250	300	750	600	300	114	318	250	200	74	100	400	4076	200
Janvier	MIII	118	67	12	41	100	160	486	420	360	100	310	93	152	47	2	200	2668	32
Janvier	MIV	100	67	12	41	90	100	310	390	356	104	312	93	160	40	2	198	2375	39
Janvier	MV	2	3	2	8.5	62	150	215	300	360	60	75	67	370	47	2	100	1823.5	30
Janvier	MVI	2	3	2	10	70	153	200	302	369	60	77	67	350	50	2	190	1907	49

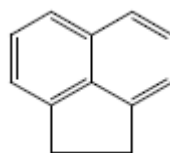
Les 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques listés comme substances prioritaires par l'union européenne et l'agence américaine de protection de l'environnement. (*Selon la classification de l'Agence Internationale de la Recherche sur le Cancer).



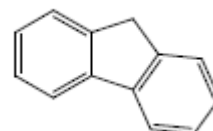
Naphtalène



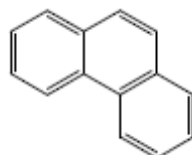
Acénaphtylène



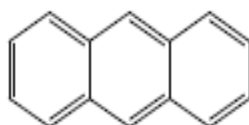
Acénaphène



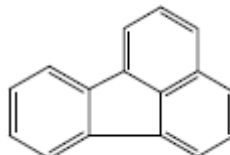
Fluorène



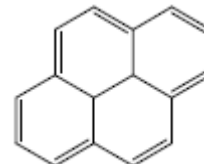
Phénanthrène



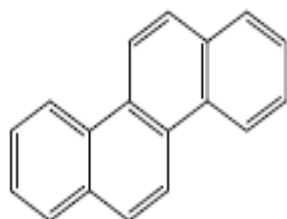
Anthracène



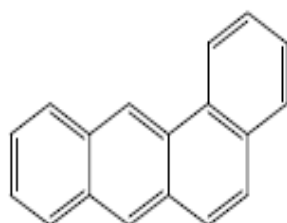
Fluoranthène



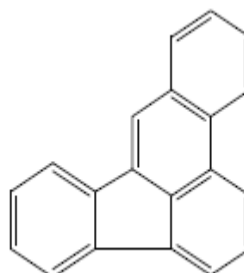
Pyrène



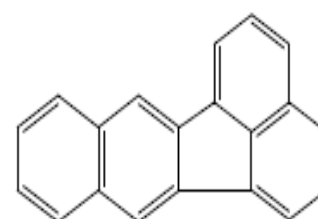
Chrysène



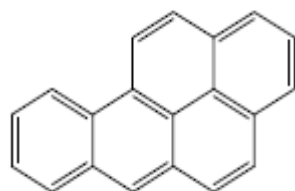
Benzo(a)anthracène
*Cancérigène **



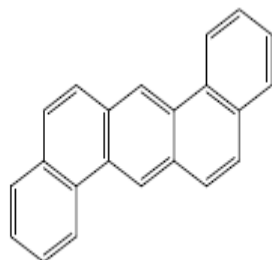
Benzo(f)fluoranthène
*Potentiellement cancérigène **



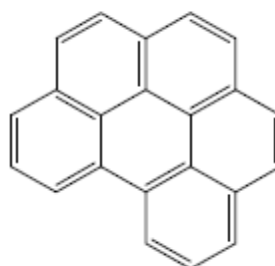
Benzo(k)fluoranthène
*Potentiellement cancérigène **



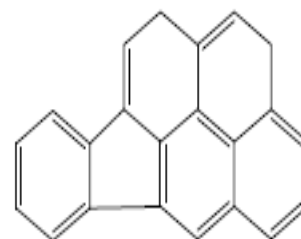
Benzo(a)pyrène
*Cancérigène **



Dibenzo(a,h)anthracène



Benzo(g,h,i)pérylène



Indeno(1,2,3,c-d)pyrène
*Potentiellement cancérigène **

Les filtres UV, nouveaux polluants émergents dans l'environnement aquatique: Extraction, Identification et Quantification des molécules

AMINE Helmieh ^{a,b}, HALWANI Jalal ^a, GOMEZ Elena ^b

a. Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Université Libanaise Faculté de santé Publique III, Tripoli, LIBAN. Email : jhalwani@ul.edu.lb .

b. Laboratoire Hydrosiences, Université Montpellier I, UMR 5569, France. Email : helmieh.amine@univ-montpl.fr

Résumé

Les écrans UV sont couramment utilisés dans les écrans solaires et autres produits cosmétiques pour protéger la peau contre les dommages à long terme de l'exposition aux rayons UV et / ou pour protéger les produits contre la photodégradation. Il existe deux principales voies d'entrée des écrans UV dans le milieu aquatique : (i) la contribution directe des activités récréatives comme la baignade, la natation avec le lessivage de ces contaminants de la peau dans les eaux de surface, et (ii) les apports indirects par l'intermédiaire de stations d'épuration des eaux usées, et, éventuellement, l'excrétion après absorption percutanée.

En raison de leurs caractéristiques hydrophobes, ces substances sont présentes à des concentrations relativement élevées dans les matrices solides (boues d'épuration) et ils s'accumulent dans la chaîne alimentaire. Les écrans UV, identifiés comme étant des perturbateurs endocriniens, présentent des activités hormonales simples, multiples et additives (oestrogéniques, anti-oestrogéniques, androgéniques et anti-androgéniques) in vitro et in vivo.

Aucune surveillance extensive de la présence et de l'exposition aux écrans UV dans l'environnement n'a été faite. Leur présence dans les produits de consommation quotidienne, tels que les crèmes pour les mains et les matières plastiques, etc. conduisent à un risque élevé de contamination pendant la préparation et le traitement des échantillons ce qui est un problème bien connu lors de l'analyse des écrans UV. Il est donc essentiel d'éviter soigneusement toute source possible de contaminations extérieures tout au long du processus de préparation de l'échantillon, de son extraction et de son analyse.

Les objectifs de cette étude sont le développement et la validation de deux méthodes d'analyse reproductibles (préparation et extraction des échantillons : extraction en phase solide [SPE] pour les eaux et extraction assistée par micro ondes [MAE] pour les sédiments) pour la détermination simultanée de 3 des plus communs écrans UV: l'Octyle-diméthyle para aminobenzoïque (OD-PABA) ; l'Ethyle-hexyle méthoxycinnamate (EHMC) et l'Octocrylène (OC).

Les méthodes ont été validées conformément aux critères internationalement acceptés, en termes de linéarité, taux de recouvrement, répétabilité (intra et inter jour), précision et spécificité (identification et quantification des écrans UV par GC-MS/MS). Les méthodes analytiques (SPE, MAE et GC-MS/MS) ont permis la séparation, l'identification et la quantification simultanée de chacun des 3 composés sélectionnés (OD-PABA, EHMC & OC) en un seul passage.

Les résultats obtenus montrent que les 3 écrans UV peuvent être étudiés et séparés simultanément dans l'eau et les sédiments par les 2 méthodes proposées, avec une bonne précision et un recouvrement important. La comparaison de nos méthodes avec des méthodes conventionnelles (PLE, SPME, HPLC, etc.) prouvent la possibilité de son application sur des échantillons d'eau et de sédiments avec des résultats satisfaisants en termes de quantification des polluants émergents.

Mots-clés : écrans UV, Polluants émergents, SPE, MAE, GC-MS/MS.

1. Introduction

Les écrans UV sont couramment utilisés dans les écrans solaires et autres produits cosmétiques pour protéger la peau contre les dommages à long terme (y compris le vieillissement, les rides, les coups de soleil et de cancer de la peau) de l'exposition aux rayons UV et / ou pour protéger les produits contre la photodégradation. L'utilisation de ces produits conduit à leur introduction dans l'environnement aquatique. Cependant, alors que diverses publications ont rapporté des niveaux mesurables des écrans UV dans le milieu aquatique, la plupart des méthodes utilisées pour analyser et quantifier ces polluants émergents dans les échantillons d'eau, de sédiments et d'organismes sont basées sur la GC-MS/MS (Fent et al. 2010 ; Rodil et al. 2009) et la LC-MS/MS (Meinerling and Daniels 2006). Jeon et al. 2006 rappellent que la GC-MS est la méthode la plus commune pour la détermination et la

confirmation de ces polluants, ainsi que d'une large gamme d'autres contaminants, dans différentes matrices environnementales.

Il existe deux principales voies d'entrée des écrans UV dans le milieu aquatique : (i) la contribution directe des activités récréatives comme la baignade, la natation avec le lessivage de la peau dans les eaux de surface, et (ii) les apports indirects par l'intermédiaire de stations d'épuration des eaux usées (STEP) et, éventuellement, l'excrétion après absorption percutanée. L'utilisation effective de protections solaires et donc l'importance relative des écrans UV peut varier selon les préférences de la population régionale, les conditions météorologiques et la saison (Balmer et al. 2005).

En raison de leurs caractéristiques hydrophobes ($\log K_{OW}$ compris entre 5 et 8 pour la plupart de ces substances), ces substances sont présentes à des concentrations relativement élevées dans les matrices solides (boues d'épuration) et ils s'accumulent dans la chaîne alimentaire (Fent et al. 2010).

En ce qui concerne les niveaux de contamination dans le biota, le rapport de Balmer et al. en 2005 prouve la présence des écrans UV à des niveaux compris entre 21 et 3 100 ng/g de lipides dans les poissons des lacs en Suisse. Il a également souligné que ces niveaux de concentration ont été du même ordre que les concentrations de PCBs et de DDT dans les mêmes échantillons de poisson.

Les écrans UV, identifiés comme étant des perturbateurs endocriniens, présentaient une activité œstrogénique et des activités hormonales additives (œstrogéniques, anti-œstrogéniques, androgéniques et anti-androgéniques) in vitro (Inui et al. 2003; Schlumpf et al. 2004; Kunz et al. 2006).

Aucune surveillance extensive de la présence et de l'exposition aux écrans UV dans l'environnement n'a été faite (Hee-Kyung et al. 2006 ; Jeon et al. 2006 ; Fent et al. 2011). Il est essentiel que des méthodes d'analyse fiables pour ce type de substance soient mises à disposition. Une difficulté particulière à l'élaboration de telles méthodes est impliquée par la présence des écrans UV dans les produits de consommation quotidienne, tels que les crèmes pour les mains et les matières plastiques, etc. conduisant à un risque élevé de contamination pendant la préparation et le traitement de l'échantillon ce qui est un problème bien connu lors de l'analyse des écrans UV. Il est donc essentiel d'éviter soigneusement toute source possible de contaminations

extérieures tout au long du processus de préparation de l'échantillon, de son extraction et de son analyse.

Les objectifs de cette étude étaient de développer et valider deux méthodes d'analyse reproductibles (préparation des échantillons ; extraction en phase solide [SPE] des échantillons liquides et extraction assistée par micro ondes [MAE] pour les sédiments) pour la détermination simultanée par GC-MS de 3 des plus communs écrans UV : l'Octyle-diméthyle para aminobenzoïque (OD-PABA) ; l'Ethyle-hexyle méthoxycinnamate (EHMC) et l'Octocrylène (OC). Les trois écrans UV sont des composés aromatiques avec des insaturations dans la chaîne latérale. Ces substances incolores ou jaunes n'ont pas ou peu d'absorption de la lumière visible, mais une absorption importante de la lumière UV.

La partie résultats et discussion sera consacrée à la mise au point et la validation des deux méthodes d'extraction SPE et MAE et la quantification par GC-MS des écrans UV dans 2 types de matrices complexes : les eaux usées (influent et effluent de la station d'épuration) et les sédiments (bassin du Midi-port de Sète). Une dernière partie est consacrée aux conclusions et perspectives.

2. Matériel et méthodes

2.1. Réactifs et étalons

Tous les solvants utilisés pour l'extraction et l'analyse ont été de qualité pesticide, ceux utilisés pour la chromatographie gazeuse de qualité HPLC ultra pure et ont été fournis par SDS, Carlo Erba. Tous les écrans UV choisis pour cette étude sont lipophiles, aromatiques avec des coefficients de partage octanol/eau ($\log K_{OW}$) de 5,8 à 7.

L'OD-PABA et l'EHMC de marque EUSOLEX[®] ont été fournis par MERCK, Germany. L'OC a été fournis par Sigma-Aldrich, USA. Les granules de cuivre (\varnothing : 0,2 et 0,6 mm) ont été fournis par Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Le PCB30 utilisé comme étalon interne d'injection a été fournis par Dr.Ehrenstorfer GmbH, Germany. Le Chrysène d12, utilisé comme étalon interne d'extraction, a été fournis par SUPELCO, USA. Les cartouches LC-18 (phase de 1 g, 6 ml) ont été achetées chez SUPELCO, Bellefonte, PA. Toutes les solutions standards et les solutions de travail ont été préparées et conservées dans des bouteilles en verre ambré à -20°C. Des solutions-mères (1 000 mg/l) de chaque composé ont été préparées dans de

l'heptane. Un Mélange de ces solutions standards a été préparé (10 mg/l) dans l'heptane puis dilué selon les besoins. Le sulfate de sodium anhydre a été mis la veille au four à 110°C pour 8 heures avant de l'utiliser. L'eau pure utilisée est obtenue par un système Apparatus (18 mΩ) Milli-Q. Les noms des analytes, les abréviations et d'autres paramètres sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1. Noms, abréviations et autres caractéristiques des 3 écrans UV recherchés

UE N°	Abréviations	Nom INCI ¹ Nom IUPAC ²	N° CAS	Formule empirique	log K _{OW} ²⁻⁴	pKa
21	OD-PABA	Ethylhexyl dimethyl p-aminobenzoate ¹	21245-02-3	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	6,15 ²	2,39 (-HMe ₂ ⁺³)
12	EHMC	Ethylhexyl methoxycinnamate ¹⁻³ (5-methylheptyl) 3- (4-methoxyphenyl)- 2-propenoate	5466-77-3	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	5,80 ⁴	-
10	OC	Octocrylène 2-ethylhexyl 2- cyano-3,3 diphenyl- prop-2-enoate ⁴	6197-30-4	C ₂₄ H ₂₇ NO ₂	6,88 ⁴	-

¹ INCI (International Nomenclature for Cosmetic Ingredient)

² Valeur calculée par logiciel, <http://www.cas.org/products/sfacad/>

³ Anciennement: Octyl Methoxy-Cinnamate, OMC.

⁴ Values experimentales, <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>.

2.2. Sites d'échantillonnage et prétraitement des échantillons

2.2.1. Eaux usées

Depuis novembre 2005, les rejets domestiques (principalement d'origine domestique mais également d'origine industrielle à environ 10%) d'une ville du sud de la France (270 000 équivalents habitants) rejoignent une nouvelle station d'épuration (470 000 eq hab) et les rejets des effluents ne se faisaient plus dans le Lez (29,6 km se jettant dans la Méditerranée) mais au niveau d'un émissaire en mer. En plus de la filière classique d'épuration (boues activées à très forte charge), une biofiltration des eaux a été ajoutée en traitement final, ainsi que des bassins de stockage pour le traitement des premières eaux de pluies et un traitement biologique des graisses. Le dispositif permettant l'émission des eaux usées en pleine mer est un tuyau de 1,6 m de diamètre, long de plus de 20 km qui se découpent ainsi : le tronçon terrestre mesure 4,8 km, le tronçon lagunaire mesure 4,3 km, le tronçon maritime mesure 11 km. L'extrémité, qui se situe à 30 m de profondeur est dotée d'un diffuseur qui a pour effet de diluer les rejets sur une plus

grande zone. Le débit moyen est de 130.10^6 l/jour et le débit régulé est de $1,5.10^3$ l/seconde (Montpellier agglomération, 2006). Les eaux usées de la station d'épuration ont été prélevées à l'entrée de la STEP (entrée, influent) et à la sortie de celle-là (eaux du clarificateur, effluent), le 26 mars et le 19 mai 2010. Les eaux usées prélevées ont été transportées directement au laboratoire, filtrées sur des filtres en verre et congelées à -20°C pour les analyses ultérieures. Les filtres ont été conservés pour les analyses des matières en suspension.

2.2.2 Sédiments

Le canal du Midi se situe dans le sud de la France à cheval sur les départements de l'Hérault, de l'Aude et de la Haute-Garonne. Il débouche dans l'étang de Thau près de Sète, et Toulouse, au niveau du port de l'embouchure (Ponts-Jumeaux). Il fournit, avec le canal latéral à la Garonne, une voie navigable de l'Atlantique à la mer Méditerranée. Le canal du Midi est essentiellement utilisé par le tourisme et les loisirs. Durant la saison sèche, le canal sert de réservoir pour l'agriculture. Le canal assure aussi l'alimentation en eau potable grâce aux usines de traitement des eaux de Picotalen (Picotalen I et Picotalen II) depuis 1973. La benne Van Veen a été utilisée pour les sédiments vaseux ou sableux lorsque la profondeur était suffisante pour pouvoir la refermer. Pour chaque échantillon, plusieurs prélèvements de surface (0-5 cm) ont été réalisés, puis ces prélèvements ont été homogénéisés. Tous les échantillons de sédiments ont été prélevés en avril 2004 et Octobre 2005. Après le prélèvement, les échantillons ont été séchés à l'air, tamisés et la fraction inférieure à 2 mm a été recueillie et congelée puis lyophilisée et conservée jusqu'à l'analyse.

2.3. Préparation des échantillons pour l'analyse en GC-MS/MS : Procédés d'extraction

2.3.1. Extraction en phase solide des eaux usées : Solid Phase Extraction (SPE)

Le travail sur les matrices « eaux » est une étape primordiale pour l'optimisation des conditions analytiques avant le passage à l'application sur des matrices plus complexes telles que les sédiments et les tissus biologiques. La SPE a été faite en utilisant des boîtes à SPE Visiprep™, équipées de 12 liners, fournis par SUPELCO et des cartouches C-18 (Supelclean™ LC-18, 6ml, 1g ; fournie par Supelco, Bellafonte, USA). L'échantillon est prélevé dans une fiole jaugée de 100ml (eau du robinet), 250 ml (eaux usées d'entrée) et 500 ml (eaux usées de sortie). 1 ml de Chrysène-D12 à 0,5 mg/l dans l'éthanol est ajouté dans chaque échantillon comme étalon interne d'extraction.

Les 7 étapes de la SPE se résument comme suit:

- Le conditionnement se fait par : 2ml de méthanol suivi (laisser un peu de méthanol au dessus d'adsorbant) de 2 ml d'eau distillée Milli Q (instructions for using Supelclean™ Tube LC-18).
- Le chargement des échantillons de volume supérieur à 100 ml a été fait en utilisant le système visiprep™ large volume sampler.
- Le lavage de la cartouche : Quand la solution de chargement descend à 1 mm environ au dessus d'adsorbant, 2 ml d'eau distillée Milli Q ont été ajoutés pour le lavage de la cartouche.
- Le séchage : une pression moyenne a été appliquée au début, augmentée au fur et à mesure, et puis maintenue pendant une heure.
- L'élution : L'élution se fait par trois fractions de 2 ml de mélange acétate d'éthyle: heptane (v:v ; 1:1) collectée dans un tube de 16*100 mm.
- L'évaporation : L'éluat est mis sous azote au bain marie à 35°C dans le Turbovap pour évaporation à sec (entre 1 et 2 heures). La pression est augmentée au fur et à mesure, et cependant elle ne dépasse pas 2 psi (de 1 à 2 psi pour réduire les pertes dues à l'évaporation).
- La reprise : elle se fait également par trois fractions (400µl+300µl+300µl) de PCB-30 dans l'heptane à 1 mg/l (étalon interne d'injection ou de quantification). 1µl de l'éluat repris dans l'étalon interne d'injection sera injecté en GC-MS/MS.

2.3.2. Extraction assistée par micro-ondes (MAE) et purification des extraits de sédiments

Extraction en micro-ondes : Microwave Assisted Extraction (MAE)

Les échantillons de sédiments lyophilisés, broyés et réhomogénéisés ont été extraits à l'aide du micro-onde Multiwave 3000, Anton Paar, équipé de 8 liners en s'inspirant de la méthode décrite par Parera *et al.* (2004) pour l'extraction de PCBs dans des sédiments de rivière et de celle décrite par Kinani et al. (2010) pour l'extraction des écrans UV dans des sédiments de rivière.

À 5 g de sédiment, 30 ml d'un mélange heptane/acétone (v/v, 1:1) ont été ajoutés. La température d'extraction a été de 115°C (avec une rampe de 15 min), maintenue constante durant

15 min. Les liners ont été rincés avec le mélange heptane/acétone (3 x 5 ml) et le tout a été ajouté à l'extrait

Purification des sulfures par le cuivre activé - méthode 3660B de l'EPA

Afin de ne pas détériorer la colonne analytique lors de l'analyse chimique par GC-MS/MS, une procédure a été appliquée pour enlever les sulfures présents dans les extraits de sédiment destinés à l'analyse chimique. Dans chaque extrait correspondant à 5 g de sédiment (environ 45 ml du mélange heptane/acétone), 1 à 2 g de granules de cuivre activé ont été ajoutés. L'activation des granules de cuivre s'est faite selon la Standard Operating Procédure #5-192-05 et la méthode 3660B de l'EPA. Pour cela, 20 à 25 g de cuivre ont été placés dans un bécher, un volume égal d'une solution d'HCl (16 %) a ensuite été ajouté (environ 20 ml). La solution a été mélangée durant 2-3 min (jusqu'à obtenir une couleur brillante uniforme des granules de cuivres). Les granules de cuivre ont été rincés au moins 8 à 10 fois avec de l'eau Milli-Q puis 3 à 5 fois avec de l'acétone. La dernière étape a été le rinçage de 3 à 5 fois avec le dichlorométhane. Les granules de cuivre n'ont pas été activés plus d'une heure avant l'utilisation. Les granules de cuivre ont été au contact de l'extrait entre 1 et 2 heures et la couleur de ces granules a été contrôlée; si le cuivre de l'extrait virait au noir des granules ont été ajoutés jusqu'à ce que ces derniers ne changent plus de couleur. Les extraits de sédiments ainsi traités ont été passés sur filtre de verre de 0,2 µm et environ 10 g de sulfate de sodium anhydre puis évaporés à sec par évaporation rotative à 37°C et repris dans 1 ml d'heptane contenant l'étalon interne d'injection pour l'analyse chimique. Pas de sédiments certifiés disponibles sur le marché pour les écrans UV pour mesurer l'efficacité de l'extraction de ces molécules, pour cela les calculs des rendements d'extraction ont été faits en se référant à une gamme d'étalonnages faite dans les extraits de sédiments.

2.4. Analyses en GC-MS/MS

Les flacons GC, contenant les extraits des eaux usées et ceux des sédiments, ont été mélangés sur Vortex et puis passés à l'analyse en GC-MS/MS. La hauteur et l'aire du pic ainsi que le temps de rétention pour chacune des molécules d'intérêt ont été notés. La quantification par MS/MS est une technique de grande spécificité ; elle permet d'atténuer les effets des interférences matricielles.

2.4.1. Description de la méthode utilisée en GC-MS/MS

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'une GC Ultra trace 3000 (Thermo) couplé à un spectromètre de masse Polaris Q (Thermo) à chambre d'ionisation par impact électronique 70 eV. La séparation chromatographique a été réalisée avec une colonne capillaire BPX5 de 30 m x 0,25 µm (phase stationnaire : 5% phenyl polysilphenylene-siloxane) pour les sédiments. Les injections ont été faites à l'aide d'un injecteur automatique autosampler AI/AS 3000. Le volume d'échantillon injecté a été de 1 µl en mode splitless (auto injector AI 3000-Thermo). L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur à un débit de 1,3 ml/min. La température d'injection a été fixée à 250°C. Les températures de la source de la trappe ionique et de la ligne de transfert ont été fixées à 220 et 300 °C, respectivement. Le voltage du multiplicateur d'ion a été fixé à 1200 V. Pour les écrans UV, la méthode chromatographique a été la suivante : la température initiale était de 80 °C, maintenue constante durant 0.5 min. Ensuite 4 rampes successives de montée en température ont été effectuées : une première jusqu'à 150 °C en augmentant de 20°C/min, une deuxième jusqu'à 200 °C en augmentant de 5°C/min et maintenue constante 2 min, une troisième jusqu'à 220°C en augmentant de 20°C/min, une quatrième jusqu'à 300°C. Cette température finale a été maintenue constante 10 min. Dans ces conditions chromatographiques les 3 écrans UV sont bien séparés (figure 1). Les caractéristiques du programme de détection des 3 écrans UV dans les 2 modes MS/MS et SIM sont détaillées dans le tableau 2. Un full scan (m/z) a été performé entre 50 et 650.

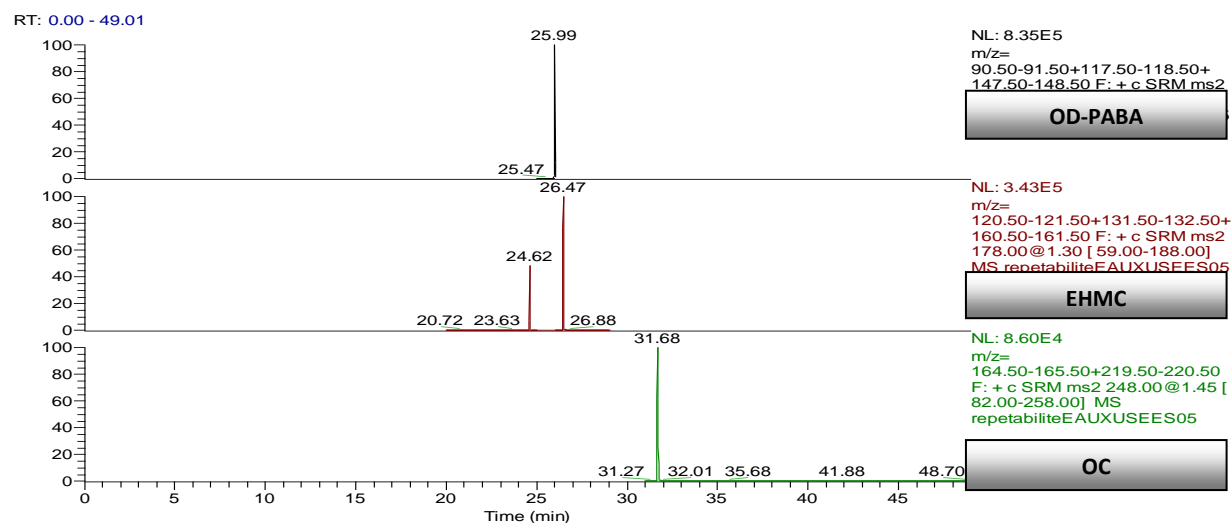


Figure 1. Chromatogrammes des 3 écrans UV. Les 2 isomères Z et E de l'EHMC sont présentés

Tableau 2. Caractéristiques du programme de détection des écrans UV (mode MS/MS) et des étalons internes (mode SIM)

Ecran UV	Temps de rétention (min)	Ion parent (m/z)	Fenêtre de masse	Energie de collision (V)	Qz	Ions fils de quantification (m/z)	N µscan par point
E-EHMC	21,99	178	1	1,3	0,3	121+132+161	2
Z-EHMC	19,99	178	1	1,3	0,3	121+132+161	2
OD-PABA	21,69	165	1	1,3	0,4	91+118+148	2
OC	24,35	248	1	1,45	0,3	220+165	2
Etalon interne	Temps de rétention (min)	Ion quantification	de	Ion de confirmation			N µscan par point
PCB 30	11,87	256		186 ; 258			1
Chry-d12	23,19	240		236 ; 241			1

2.4.2 Contrôle de qualité

La Détermination des écrans UV à l'état de traces dans les eaux naturelles et les sédiments s'est avérée plutôt difficile en raison de la contamination dans le laboratoire. La contamination du Blanc est aussi un problème. Les écrans UV sont présents dans de nombreux produits cosmétiques et produits de soins personnels autres que les écrans solaires (comme les savons et les shampoings). En raison de leur caractère lipophile, ces composés sont facilement transférés à la verrerie et aux consommables utilisés lors de l'échantillonnage et de la préparation des échantillons. Un grand soin a donc été pris pour éviter la contamination des échantillons : la verrerie a été nettoyée trois fois avec de l'acétone et du dichlorométhane et séchée avant d'être utilisée. Des gants ont été portés à travers toutes les étapes du processus de l'échantillonnage jusqu'à la reprise dans l'étalon interne d'injection. L'utilisation du matériel en plastique a été évitée le plus possible durant la préparation des solutions de travail, des échantillons et le long des manipulations. Des blancs ainsi que des témoins ont été extraits et analysés parallèlement aux séries d'échantillons des eaux usées et de sédiments analysés.

3. Résultats et Discussion

3.1. Performance des méthodes

Evaluation des 2 méthodes d'extraction (SPE & MAE) et de la méthodologie d'analyse quantitative en GC-MS/MS

Les méthodes d'extraction et d'analyse des substances étudiées dans les eaux et les sédiments ont été validées séparément pour les 3 écrans UV. Pour la préparation des dopages, 5 g de sédiments et 250 ml d'eau ont été dopés avec 1 ml de solution des molécules recherchées dans l'heptane. Les extraits ont été dosés le plus rapidement possible après extraction.

La stabilité des substances d'intérêt dans des extraits de sédiments et d'eau, conservés à -24°C, a été testée en comparant le rapport des hauteurs des pics de substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction après 1 mois de conservation à -24°C pour les 3 molécules analysées au rapport des hauteurs des pics de substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction (Chrysène d12 et PCB # 30) des mêmes extraits (n = 6) juste après extraction.

La spécificité des 2 méthodes a été contrôlée en comparant les chromatogrammes d'extraits de blancs de sédiments préparés suivant les mêmes procédures d'extraction (n = 6) aux chromatogrammes d'extraits dopés contenant de l'EHMC (10 µg/l et 20 ng/g), de l'OD-PABA (10 µg/l et 20 ng/g) et de l'OC (10 µg/l et 20 ng/g).

La linéarité de la méthode a été étudiée en réalisant l'extraction suivant la même procédure de 3 de chacune des 2 matrices dopées. Les gammes comprenaient 7 niveaux de concentration compris entre 0.2 et 20 ng/g et 0.005 à 0.2 mg/l pour les 3 écrans UV. La gamme a été établie en traçant le rapport des hauteurs de pic de la substance sur l'étalon interne d'extraction (Chrysène d12 et PCB # 30) en fonction du rapport des concentrations de la substance sur l'étalon interne d'extraction.

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) ont été établies expérimentalement afin que le signal sur bruit en hauteur de pic corresponde à 3 pour la LD et à 10 pour la LQ.

Les rendements d'extraction ont été calculés en divisant les concentrations mesurées par les concentrations théoriques, exprimés en pourcentage. Les rendements d'extraction sont exprimés par la moyenne des répétitions à une concentration plus ou moins son écart-type. La précision des méthodes a été vérifiée en calculant les biais; ils ont été calculés pour chaque concentration et correspondent à la différence entre valeur calculée et valeur théorique divisée par la valeur théorique. Ils sont exprimés en pourcentage. Enfin la répétabilité de la procédure a été calculée avec le coefficient de variation (CV) des concentrations obtenues. Il a été calculé en divisant l'écart-type d'une série de répétitions par la moyenne des concentrations calculées de la série; il est exprimé en pourcentage. Les rendements d'extraction, les biais et les CV ont été

calculés à 3 niveaux de concentration : 0, 2, 2 et 20 ng/g ps et 5, 10 et 50 µg/l pour l'OD-PABA, l'EPMC et l'OC.

3.1.1 Conservation des cartouches et Stabilité des extraits d'eau

Les cartouches de SPE C18 peuvent être conservées pendant un mois après chargement des eaux. En effet, le rapport des hauteurs de pics de la substance d'intérêt sur l'étalon interne pour des cartouches éluées après un mois de conservation à - 24°C, correspond à 94 ± 5 % du rapport des hauteurs pour les cartouches éluées sans congélation pour l'EPMC, 98 ± 10 % pour l'OD-PABA, 98 ± 4 % pour l'OC, 96 ± 8 %. L'extrait obtenu après SPE peut-être conservé au congélateur pendant un mois après son élution. En effet, le rapport des hauteurs de pics des substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction d'extraits d'eaux usées d'entrée conservés au congélateur pendant un mois représente 107 ± 5 % du rapport des hauteurs de pics des substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction du même extrait analysé immédiatement après l'extraction, pour l'EPMC, 108 ± 8 % pour l'OD-PABA et 99 ± 5 % pour l'OC, 92 ± 7 %.

3.1.2. Stabilité des extraits de sédiments

Les écrans UV restent stables dans les extraits de sédiment au moins un mois au congélateur. En effet, le rapport des hauteurs de pics des substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction d'extraits de sédiments conservés au congélateur pendant 1 mois représente 98 ± 6 % du rapport des hauteurs de pics des substances d'intérêt sur l'étalon interne d'extraction du même extrait analysé immédiatement après l'extraction, pour l'EPMC, de 95 ± 11 % pour l'OD-PABA et de 92 ± 7 % pour l'OC

3.1.3 Linéarité, Limites de détection et limites de quantification

L'étude statistique des résultats révèle que les gammes d'étalonnage pour les 3 molécules s'adaptent au modèle linéaire de 0,005 à 0,2 mg/l et de 1 à 50 ng/g ps avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,990.

Les limites de quantification et de détection ont été calculées en analysant 6 échantillons d'eau et de sédiments dopées à des concentrations décroissantes (méthode des ajouts dosés) ainsi qu'à partir du point de gamme le plus faible ($CV \leq 10$ %). Dans les eaux, la limite de quantification étant inférieure à 5 ng/l pour l'EPMC, l'OD-PABA et l'OC et celle de détection étant inférieure à 3 ng/l. Dans les sédiments, la limite de quantification étant inférieure à 6 ng/g pour les 3 écrans UV et la limite de détection étant inférieure à 2 ng/g.

3.1.4 Spécificité et Rendements d'extraction

Les extraits blancs d'eau ($n = 6$) étaient exempts d'interférences aux temps de rétention correspondant aux 3 écrans UV. Les extraits blancs de sédiments ($n = 6$) étaient exempts d'interférences aux temps de rétention correspondant aux substances d'intérêt.

Les rendements d'extraction moyens dans les eaux étaient de 78 ± 9 , 82 ± 9 et 84 ± 6 % pour l'EHC; 82 ± 5 , 90 ± 5 et 93 ± 9 % pour l'OD-PABA et 110 ± 7 , 88 ± 8 et 92 ± 7 % pour l'OC. Alors que pour les sédiments, ces rendements d'extraction moyen ($n = 6$) étaient de 105 ± 3 , 98 ± 7 et 89 ± 9 % pour l'EHC; 106 ± 2 , 89 ± 9 et 94 ± 5 % pour l'OD-PABA et 109 ± 2 , 98 ± 5 et 94 ± 8 % pour l'OC.

3.1.5 Précision et Répétabilité

Dans la matrice liquide, les biais par rapport aux concentrations attendues allaient de -22 à -16 % pour l'EHC et l'OD-PABA et de -12 à +10 % pour l'OC. Alors que dans la matrice solide, ces biais allaient de -11 à +5 % pour l'EHC, de -11 à +6 % pour l'OD-PABA et de -6 à +9 % pour l'OC. Les coefficients de variation de la méthode pour les 2 types de matrice sont inférieurs ou égaux à 11 %.

4. Conclusions et perspectives

Les résultats montrent donc que les 3 écrans UV peuvent être étudiés et séparés simultanément dans l'eau et les sédiments par les 2 méthodes proposées, avec une bonne précision et un recouvrement important. Donc la comparaison de nos méthodes avec des méthodes conventionnelles (PLE, SPME, HPLC, etc.) prouve la possibilité de leur application sur des échantillons d'eau et de sédiments avec des résultats satisfaisants en termes de quantification des polluants émergents. La mise au point et la validation des méthodes de screening et du testing des composés chimiques dans l'environnement avant leur mise sur le marché sont nécessaires et ceci sous la surveillance des organisations telles que l'économic co-operation and development organization (OECD) et le US Environmental Protection Agency (EPA). Jusqu'à présent, la plupart des études portées sur les écrans UV ont été réalisées en Europe et aux Etats-Unis, alors que les données en provenance des pays d'Asie sont rares. Ce manque d'information devrait être traité afin d'avoir un tableau complet de la présence et du devenir de ces polluants émergents, ainsi que de comparer la situation dans différentes régions. D'autre part, la plupart des enquêtes portent sur la présence des écrans UV dans les eaux de

surface et les stations d'épuration ; cependant, il y a peu d'information sur le comportement et le devenir de ces molécules suite à leur adsorption sur les sédiments et les facteurs favorisant leur désorption des matrices solides.

Références

Balmer. M.E, Buser. H.R, Muller. M.D, Poiger. T, Occurrence of the organic UV filter compounds BP-3, 4-MBC, EHMC, and OC in wastewater, surface waters, and in fish from Swiss lakes. Agroscope, Swiss Federal Research Station for Horticulture, Plant Protection Chemistry, W, adenswil, Switzerland, 2005.

Fent. K, Kunz. P, Zenker. A, Rapp. M. A tentative environmental risk assessment of the UV-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor. Marine Environmental Research (2011), article in press.

Fent. K, Zenker. A, Rapp. M. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. Environmental Pollution 158 (2010), 1817-1824.

Hee-Kyung. J, Yong. C, Jae-Chun. R. Simultaneous determination of benzophenone-type UV filters in water and soil by gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1131 (2006), 192-202.

Inui. M, Adachi. T, Takenaka. S, Inui. H, Nakazawa. M, Ueda. M, Watanabe. H, Mori. C, Iguchi. T, Miyatake. K. Effect of UV screens and preservatives on vitellogenin and choriogenin production in male medaka (*Oryzias latipes*). Toxicology 194 (2003), 43-50.

Jeon, H.-K., Y. Chung, Ryu, J.-C. "Simultaneous determination of benzophenone-type UV filters in water and soil by gas chromatography-mass spectrometry." Journal of Chromatography A 1131(1-2) (2006), 192-202.

Kinani. S, Bouchonnet. S, Creusot. N, Bourcier. S, Balaguer. P, Porcher. J.M, Ait-Aissa. S. Bioanalytical characterisation of multiple endocrine- and dioxin-like activities in sediments from reference and impacted small rivers. *Environmental Pollution* 158 (2010), 74-83.

Kunz. P, Gries. T and Fent. C. The Ultraviolet Filter 3-Benzylidene Camphor Adversely Affects Reproduction in Fathead Minnow (*Pimephales promelas*). *Toxicological sciences* 93-2 (2006), 311-32.

Meinerling. M, Daniels. M. A validated method for the determination of traces of UV filters in fish using LC–MS/MS. *Anal Bioanal Chem* 386(2006), 1465-1473.

Rodil. R & Moeder. M & Altenburger. R & Schmitt-Jansen. M. Photostability and phytotoxicity of selected sunscreen agents and their degradation mixtures in water. *Anal Bioanal Chem* 395 (2009), 1513–1524.

Schlumpf. M, Schmid. B, Durrera. S, Consciencea. M, Maerkela. K, Henselera. M, Gruettera. M, Herzoga. I, Reolona. S, Ceccatellia. R, Faassa. O, Stutzb. E, Jarryc. H, Wuttkec. W, Lichtensteiger. W. Endocrine activity and developmental toxicity of cosmetic UV filters—an update, *Toxicology* 205 (2004), 113-122.