

Perspectives :

Ce projet a permis d'identifier et quantifier la présence de PP dans les lînes. Un travail de mise au point d'extraction de ces mêmes composés des sédiments va être réalisé afin de quantifier leur présence dans les sédiments. Nous poursuivrons ainsi l'identification, quantification des PP dans les eaux sur un transept Lyon – Méditerranée

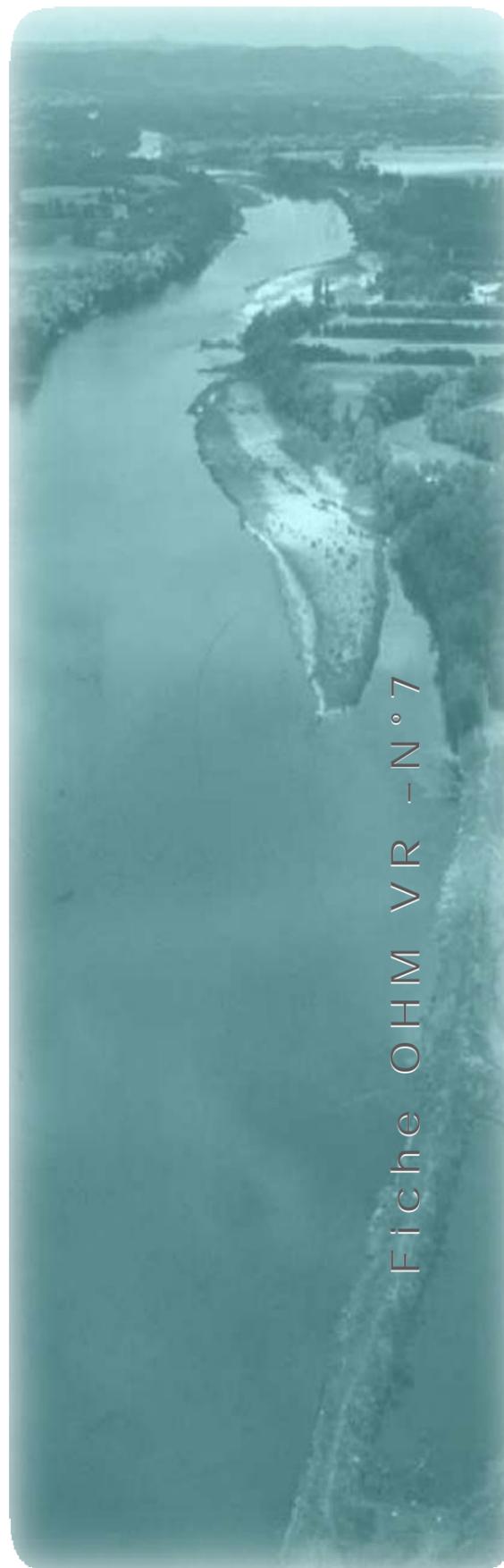
La mise au point d'une méthodologie simple et reproductible d'étude en réacteur fermé et d'extraction de la matière organique a permis de mettre en évidence la sorption de ces composés. La détermination des constantes de complexation du SMX avec le Ca, l'Al, la kaolinite et les acides humiques a été effectuée et doit se poursuivre notamment avec les oxydes métalliques afin de pouvoir prédire le fractionnement sédiment/solution de ce composé. Un travail en parallèle a montré qu'en milieu naturel le processus de photodégradation était négligeable. Il serait intéressant de poursuivre ce travail en prenant en compte la biodégradation.

Plus-value pour les praticiens :

La présence de produits pharmaceutiques dans ces milieux est confortée. Même si ces derniers sont en faibles concentrations, il y a possibilité d'accumulation au cours du temps de ces composés dans les sédiments. Outre la possibilité de développement de résistances aux antibiotiques, du transfert entre compartiments (entrée dans la chaîne trophique), ces composés sont susceptibles d'affecter la biodiversité locale par divers processus, tels l'adaptation spontanée de la microflore des sédiments. Ces derniers ont un rôle important dans la structure des sédiments, une modification peut donc à long terme modifier ce paramètre. Il est donc essentiel de mieux connaître le comportement et la dynamique de ces produits pharmaceutiques.

Références :

- Morel M.C., Spadini L., Brimo K., Martins J.M.F., 2014. Speciation study in the sulfamethoxazole-copper-pH-soil system: implications for retention prediction in soil. *Sci. Total Environ.* 481: 266-273. 2014
- Loos R., Gawlik B., M, Locoro G., Rimaviciute E., Contini S., Bidoglio G. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, *Environmental Pollution*, 157, 2, 2009, 561- 568
- Hur J., Schlautman M. A., 2003. "Molecular weight fractionation of humic substances by adsorption onto minerals." *Journal of Colloid and Interface Science* 264(2): 313-321



DYnamique des Produits Pharmaceutiques dans les SEdiments du Rhône (DYPPSER)

Résumé :

La dissémination des produits pharmaceutiques (PP) dans les milieux naturels constitue un problème sociétal désormais reconnu. L'équipe TRANSPORE du laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE) étudie le transfert des polluants organiques dans les sols et sédiments. Une étude sur les sédiments des lînes du Rhône en aval de Lyon a débuté. La présence de PP (notamment le sulfaméthoxazole) a été confirmée. Une étude en présence et absence de MO et en fonction de différentes natures de sédiments (sand, silty) a été effectuée. Elle met en évidence que le processus de sorption de ce composé existe et qu'il n'est pas uniquement lié à la MO. Il est également fonction de l'état de surface des sédiments (oxyde de Fer).

Objectifs du projet et mise en contexte

La dissémination des produits pharmaceutiques (PP) dans les milieux naturels constitue un problème sociétal désormais reconnu. Les PP sont dispersés dans l'environnement par deux sources principales qui sont (i) le milieu agricole et vétérinaire (élevage et épandage de fumier), et (ii) les apports domestiques et hospitaliers. Il est connu que seulement une partie des composés ingérés par l'homme ou par les animaux sont métabolisés. Loos et al (2009) ont trouvé notamment des teneurs en Ibuprofène (46 ng/L) ou du Sulfaméthoxazole (SMX) (9ng /L) dans le Rhône à Solaize en aval de Lyon. Ces molécules en tant qu'espèces ionisables (pKa ibuprofène 5.4 et pKa SMX 6.1 (Morel et al, 2014) ont tendance à se lier aux groupes fonctionnels abondant des phases solides constituant le sédiment, tels les sites de complexation des argiles (edge sites), de la matière organique (carboxyls, amines, phénols en priorité) et des autres phases minérales (hydroxyls et siloxanes), ainsi qu'aux sites d'échanges cationiques des argiles.

Les lînes portent une signature sédimentaire récente, signifiant la probable présence de polluants émergents parmi lesquels les PP. Ces lînes étant susceptibles d'accueillir une biodiversité riche et représentative, il est important de caractériser la dynamique de transfert de ces polluants susceptibles d'affecter la biodiversité locale par divers processus, tel l'adaptation spontanée de la microflore des sols, le développement de résistances aux antibiotiques, le transfert entre compartiments, i.e. nappes souterraines d'un côté, ou entrée dans la chaîne trophique ainsi que les risques liés à l'ingestion.

L'évaluation du transfert des polluants organiques dans les sols et sédiments fait partie des thèmes de recherche développés au sein de l'équipe TRANSPORE du LTHE. Depuis 2010, la thématique a été élargie aux polluants émergents tels que les antibiotiques. Un des objectifs de nos travaux est d'identifier des descripteurs chimiques et physiques qui conditionnent les interactions, le transfert et les transformations de molécules organiques comme par exemple des composés pharmaceutiques (famille des sulfonamides) dans les sols et sédiments.

Dans ce contexte, les objectifs de ce projet ont été de décrire et quantifier le potentiel de transfert de la phase solide vers la phase liquide des PP modèles liés à différents types de sédiments des lînes.

Contact :

Marie-Christine Morel
Enseignante - Chercheur CNAM (Paris) / LTHE (Grenoble)
UMR 5564 CNRS/INPG/IRD/UJF Bâtiment OSUG B - Domaine universitaire BP 53 38041
Grenoble cedex 09, FRANCE Tel : +33 (0) 4.76.63.58.75 Fax : +33 (0) 4.76.82.50.14
Conservatoire National des Arts et Métiers / Ecole SITI / Labo d'Analyse Chimique et Bioanalyse.

Méthodologies :

ETAPE 1- Terrain

Prélèvements de sédiments et de la phase liquide dans différentes lônes : cette étape a été effectuée en collaboration avec Hervé Piégay et Jeremy Riquier (ENS Lyon) bénéficiant ainsi de leur expertise pour choisir des sédiments de granulométrie et de natures variées.

Identification et quantification de produits pharmaceutiques présents dans la phase liquide : cette étape a été réalisée en collaboration avec Emmanuelle Vulliet (Institut des sciences analytiques Lyon)

ETAPE 2 : Caractérisation des paramètres physiques et chimiques d'interaction des PP avec les sédiments.

Cette étape a consisté à :

Caractériser les sédiments prélevés (texture, granulométrie)

Mettre en place une méthodologie expérimentale simple et reproductible (expériences en batch de sorption) pour identifier et déterminer les paramètres physiques (nature des sédiments, argiles,...) et chimiques (H^+ , calcium, métaux, matière organique) d'interactions des PP identifiés dans l'étape1 avec les sédiments.

Principaux résultats :

5 sédiments ont été prélevés

- CIS-Lône: lit d'une lône (exceptionnellement) inondé sous débit marqué. Ciselande
- CIS-berge: berge inondable (récemment inondé) du lit de Ciselande
- TR-Lône: lit d'une lône inondé mais eau quasi-stagnante - Table ronde (abondante matière organique en décomposition)
- TR-aval: interface d'échange lône - Rhône à l'aval de TR-Lône (sable et coquillages)
- JAR: résurgence de la nappe en amont du contact lône - Rhône (aval lointain), connecté par l'amont bi ou tri-annuellement (sableux-matière organique en surface évité au maximum)

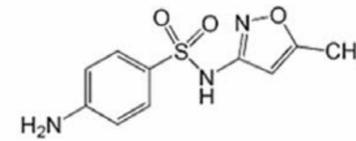
L'exploitation des diagrammes triangulaires obtenus par V. Brochery (stage M2R, 2013) montre que dans chaque sédiment la part en argile est relativement faible. C'est l'aspect limoneux ou sableux qui a une variation majoritaire d'un échantillon à l'autre. Ce qui permet d'en faire une échelle relative approximative. Du plus au moins sableux et du moins au plus limoneux : table ronde aval > Jaricot > Ciselande lône > Table ronde lône ≈ Ciselande berge.

Les mesures du taux de carbone organique total et du taux d'azote organique total vont de 6% pour table ronde lône à 2% pour Jaricot.

Les mesures en produits pharmaceutiques sont regroupées tableau 1 : Recherche de composés pharmaceutiques présents en solutions dans différentes lônes en aval de Lyon (Pierre-Bénite) Emmanuelle Vulliet, 2013.

ESI	Substance	LD-ng/L	LQ-ng/L	R1 R2 R3 R4			
				Ciselande	Table Ronde	Jaricot	Rhône
	Tétracycline	1,0	5,0	<LD	<LD	<LD	<LD
	Oxytétracycline	1,0	5,0	<LD	<LD	<LD	<LD
	Chlortétracycline	1,0	5,0	137,20	138,80	138,00	137,60
	Sulfathiazole	0,2	1,5	<LD	<LD	<LD	<LD
	Sulfadiméthoxine	0,2	1,5	<LD	<LD	<LD	<LD
	Sulfadimérazine	1,0	5,0	<LD	<LD	<LD	<LD
	Sulfanilamide	5,0	50,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Sulfadiazine	1,0	5,0	<LD	<LD	<LD	<LD
	Sulfabenzamide	0,2	0,5	<LD	<LD	<LD	<LD
	Sulfameter	0,2	0,5	<LD	<LD	<LD	<LD
	Sulfaméthoxazole	0,2	0,5	6,28	9,36	153,03	8,12
	Pénicilline G	5,0	50,0	139,20	96,80	215,20	84,00
	Triméthoprime	1,0	5,0	14,70	15,72	13,52	13,65
	Paracétamol	0,8	9,0	20,98	45,63	<LQ	<LQ
	Carbamazépine	0,2	1,3	7,57	16,51	1,81	5,33
	Kétoprofène	0,7	6,5	9,10	10,70	9,22	8,87
	Propranolol	0,1	0,2	<LD	<LD	<LD	<LD
	Aténolol	0,1	0,4	10,74	15,84	7,61	8,26
	Diclofénaç	0,3	2,5	8,52	9,88	8,19	7,91
	Ciprofloxacine	0,5	1,0	<LD	<LD	<LD	<LD
	Econazole	0,3	1,5	<LQ	<LQ	1,68	<LD
FSI -	Thioprofène	0,1	2,0	2,00	1,93	0,36	1,35
	Acide salicylique	0,5	10,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LD
	Ethinylestradiol	0,2	2,8	<LD	<LD	<LD	<LD
	Chloramphénicol	1,0	5,0	<LQ	10,20	16,28	<LD

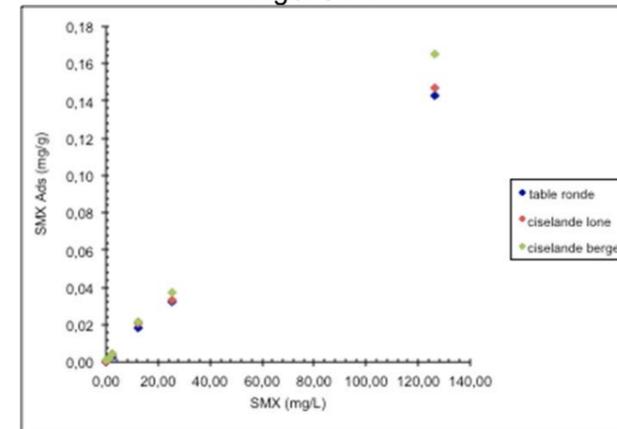
Les résultats d'analyse sont en accord avec ceux trouvés par Loos et al (2009). Nous avons choisi de travailler avec le sulfaméthoxazole car c'est le composé que l'on retrouve le plus fréquemment dans les milieux naturels (eau, sol, sédiment). C'est un antibiotique de la famille des sulfonamides.



D'un point de vue réactivité ce composé est très intéressant car il peut se trouver en raison de son caractère acido basique sous forme neutre ou anionique en fonction du pH. H_2L^+ ; HL^0 ; L^-

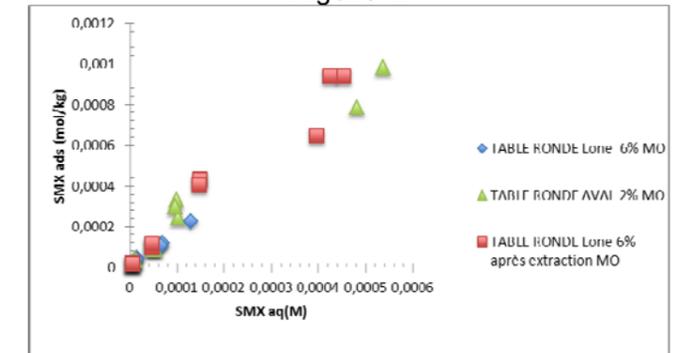
Des études sur le comportement de ce composé en milieu naturel (dégradation photochimique en cours au laboratoire ont montré que ce dernier n'était pas dégradé lorsqu'il se trouvait en présence de composés minéraux et de matière organique (composition chimique des cours d'eau) (Denisse Archundia, thèse en cours) ce qui explique sa présence à ces concentrations. Afin d'étudier l'équilibre sédiment/ solution, un protocole en réacteur fermé (batch) a été mis en place selon (OECD, 106). Nous avons étudié l'équilibre sédiment/solution pour trois sédiments table ronde aval (Sand), Ciselande lône (Silty) et Ciselande berge (Sandy Silt). Les proportions en matières organiques (MO) de chacun des sédiments étant très proches, nous n'avons pas pu comparer l'effet de la teneur en MO entre chaque sédiment. Nous avons donc développé un protocole permettant d'extraire la MO du sédiment en respectant au maximum la structure du sédiment (extraction par NaOCl, F. Blanchot, stage M1 2014). Les résultats sont présentés figure 1 et 2.

Figure 1 :



On remarque qu'il n'y a pas de différence notable sur la sorption du SMX en fonction du type de la nature du sédiment.

Figure 2



On remarque qu'en présence ou absence de MO la sorption du SMX est équivalente.

Ces différentes expériences mettent en évidence que le processus est fonction de l'état de surface du sédiment et n'est pas uniquement lié à la MO. Il a été montré que le SMX pouvait se complexer avec les acides humiques (M. Bacquet, stage GAN 213, CNAM, 2014). La sorption du SMX dans nos deux sédiments avec MO peut être due à ce phénomène. En absence de MO, l'hypothèse est la suivante : les substances humiques peuvent en se liant aux surfaces des différentes phases solides constitutives d'un sol (argile, oxyde de fer, oxyde de manganèse, oxyde d'aluminium, etc.) former différents complexes, le plus connu étant le complexe argilo-humique. En extrayant la matière organique du sédiment on détruit ces complexes, on « libère » donc des sites de surface. Il se trouve que les sites de surface portés par les oxydes de fer ont une capacité d'adsorption très élevée vis à vis des substances humiques (Hur and Schlautman 2003). Les oxydes de fer sont par ailleurs beaucoup présents dans les sédiments en général. Des études de la réactivité des fonctions chimiques en lien avec les paramètres majeurs constituant le sol (Ca, Al, Métaux, Acides Humiques...) sont en cours. A la vue de ces résultats un travail sur les oxydes de Fer va débiter afin de valider ces hypothèses.