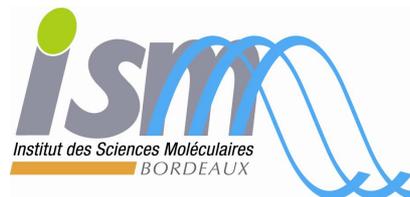


# Chimie de l'environnement : apports analytiques et contaminants chimiques d'intérêt environnemental

Philippe Garrigues  
Institut des Sciences Moléculaires  
Université de Bordeaux / CNRS  
33405 Talence cedex – France

[p.garrigues@ism.u-bordeaux1.fr](mailto:p.garrigues@ism.u-bordeaux1.fr)



[www.ism.u-bordeaux1.fr](http://www.ism.u-bordeaux1.fr)

Centre d'Alembert, Université Paris Sud  
Centre Interdisciplinaire d'Étude de l'Évolution des Idées, des Sciences et des Techniques  
- Jeudi 12 Janvier 2017 -

# La Planète Chimique

- Volume de l'atmosphère:  $3 \cdot 10^{18}$  m<sup>3</sup>
- Volume des mers:  $1.37 \cdot 10^{15}$  m<sup>3</sup>
- Si quantité d'un produit chimique:  $3 \cdot 10^6$  g.(3T)
- Alors concentration de 1 pg/m<sup>3</sup> (air); d'environ 2 pg/L (mers)
- Les produits chimiques sont partout...

MacKay, 2003

# Plan de l'exposé

- Progrès dans l'analyse chimique : une longue histoire
- De nouveaux paradigmes
- Contaminants émergents dans l'environnement en 2010 : nanomatériaux et microplastiques
- Futures Directions

# La Planète Chimique

- 1 million T en 1930, 100 millions T aujourd'hui  
Plus de 100 000 de substances chimiques en Europe  
10 000 substances produits à > 10 T  
20 000 substances produites entre 1 and 10 T
- En 2006 l' EU fait le constat que sur plus de 100 000 substances chimiques , seulement 140 sont documentées en tant qu'évaluation du risque...
- Mise en place du règlement REACH en 2007  
D'ici 2018, plus de 30 000 substances chimiques seront connues et leurs risques potentiels établis

# La Planète Chimique

- Plus de 126 millions de substances organiques et inorganiques ont reçu un numéro CAS en date de Janvier 2017
- Sur ces millions de composés, près de 35 millions sont disponibles commercialement
- Environ 249 000 ont été inventoriés ou sont réglementés par diverses institutions gouvernementales à travers le monde, représentant moins de 0.8% des produits commercialisés et moins de 0.3% des produits connus

# L'anarchie des acronymes chimiques

POPs, PTS, PBT, vPvB, semi-POPs, ECD, ED, CECs, PPCPs, PhACs, VOCs, SVOCs, POHOs,...

Noms de composés chimiques = abréviations arbitraires

PCB, CP, PCA, PAH, PAC, BPA, BPS, BPT, BHA, DBCP, DEA, 2,4D; 2,4-DCP; DEHA, DHEA, DBP, DBT, DEHP, MEHP, DES, DiNP, DPH, DMBA, E1, EE2, HHCB, HBCDD, HCB, HpCDD, NP, OCDD, OCS, OP, PCNB, PCP, PFDS, PFHxS, PFNA, PFOA, PFOS, SCCP, 2,4,5-T, TBBPA, TCDF, TCDD, T4, 2,4,6-TBP, TBT, TCE, T3, TPP,

# Le regroupement familial chimique

- Famille de composés chimiques avec des propriétés chimiques ou physicochimiques proches et incrémentales.  
(hydrocarbures, PCB, PCDD, PBDE..)
- Regroupement par propriétés physicochimiques similaires: coefficients de partage, durée de demi-vies, BCF, LRT
- Regroupement par propriétés toxiques apparentées, toxicité finale et modes d'action : cancérogénèse, génotoxicité, immunotoxicité, neurotoxicité, reprotoxicité
- Regroupement chimique par noms commerciaux : Arochlor, Kanechlor, Clophen, Pyralene pour les PCB.

# Le regroupement familial chimique

- Regroupement chimique à travers des conventions internationales : Liste des POPs de la Convention de Stockholm.
- Regroupement chimique à travers des réglementations: Liste des polluants prioritaires de la Directive Européenne sur l'Eau (41 composés). Liste de composés spécifiques dans les annexes du règlement REACH ( ex : cancérogène cat #1)...
- Regroupement chimique en fonction des usages : pesticides, PCPP, détergents, retardateurs de flamme

# Quels objectifs pour la chimie analytique ?

## Des méthodes innovantes...

- Méthodes quantitatives robustes et fiables
- Méthodes pour des analyses rapides et applicables in situ
- Méthodes applicables dans diverses matrices : eaux, sols, sédiments, déchets, plantes, produits
- Une chimie analytique durable : moins de solvants, moins de volume d'échantillons, moins de déchets, miniaturisation

# Quels objectifs pour la chimie analytique ?

## Détecter des Traces

- Analyses de traces et d'ultra-traces dans les mélanges complexes.
- Détection de diverses formes moléculaires (spéciation, degré de valence)
- Détection des différentes molécules transformées (dégradation, biotransformation) pour les composés organiques et inorganiques

# L'Analyse Chimique: La chaîne classique

- Echantillonnage et préparation de l'échantillon
- Purification et fractionnement
- Détection Finale
- Traitement des Données

# Détection des Contaminants Organiques :

## Une petite histoire guidée par l'instrumentation...

- De plus en plus d'instruments analytiques sophistiqués et automatisés
- 70's: émergence des colonnes capillaires en chromatographie en phase gazeuse (GC) . Emergence de la chromatographie en phase liquide (CL) haute pression.
- 80's: apparition des spectromètres de masse “de paillasse” (benchtop); spectromètres de masse haute résolution en routine GCxMS (niveau du ng)
- 90's: LC/MS de paillasse ; LC/MSxMS; GC/MSxMS (niveau du pg)
- 2000's: GC/Q/TOF; « benchtop » HR/MS (niveau de qq fg)
- 2010's : GC/MS : haute résolution haute sensibilité

# L'Analyse Chimique: La chaîne classique

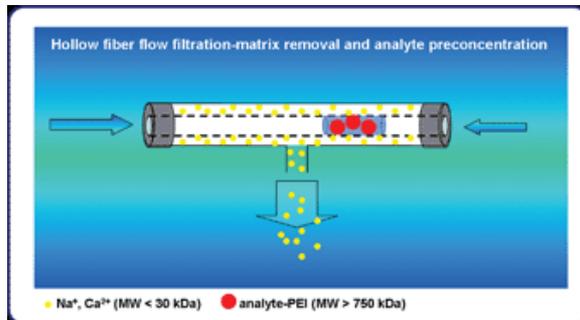
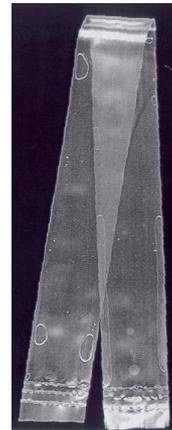
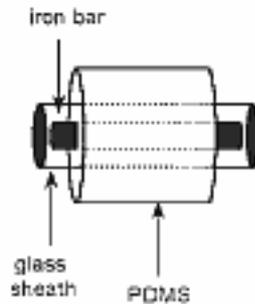
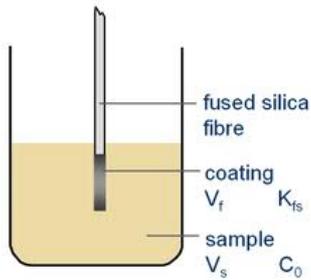
- Echantillonnage et préparation de l'échantillon
- Purification et fractionnement
- Détection Finale
- Traitement des Données

# L'Analyse Chimique

## Les Progrès Récents

### ➤ Echantillonnage

- SPME ( Microextraction en phase solide) et techniques dérivées (SBSE, Hollowfiber, POCIS)



# L'Analyse Chimique

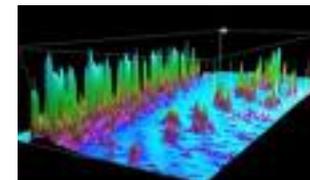
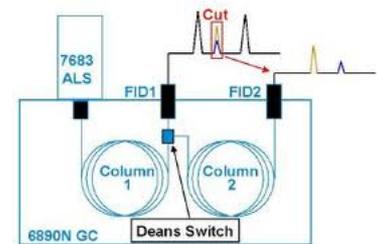
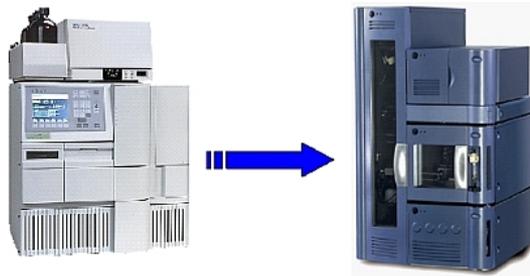
## Les Progrès Récents

### ➤ Fractionnement et Techniques séparatives

- Chromatographie liquide haute pression et haute température (plus rapide et moins de solvant utilisé)
- NanoLC et UPLC (petits volumes, moins de produits)
- Chromatographies multidimensionnelles : GCxGC ; LC x LC; GC x SFC



Switch From HPLC to UPLC

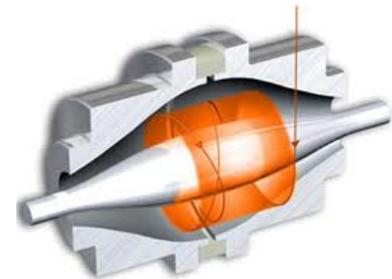
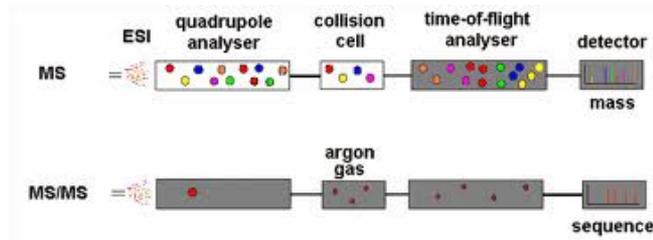
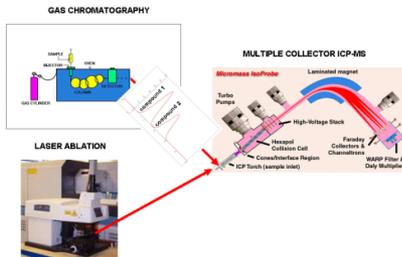
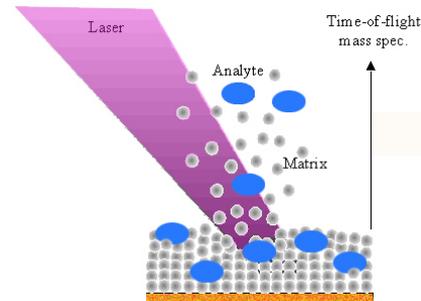


# L'Analyse Chimique

## Les Progrès Récents

### ➤ Détection Finale

- Haute Résolution : Orbitrap, TOF-MS; Q-TOF-MS; MSn



# L'Analyse Chimique

## Les Progrès Récents

- Méthodes bioanalytiques et capteurs chimiques et biochimiques
  - tests ELISA tests, reconnaissance moléculaire enzymatique
  - Polymères à empreintes moléculaires , Matériaux fonctionnalisés
  - « Lab on the Chip » , microsystèmes analytiques, milli/micro/nanofluidique

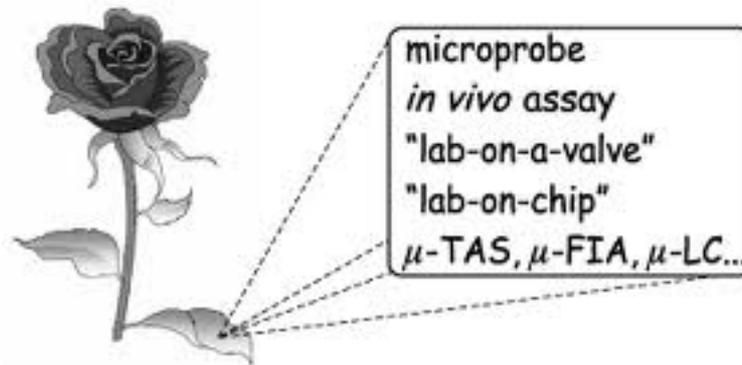


Figure 2. A modern "laboratory" for *in vivo* analysis.

# Composés organiques dans l' environnement: le petit bout de la lorgnette

- 70 's: pesticides organochlorés , PCB, HAP: POPs. Ciblage par famille de composés
- 80 's: Dioxines/furanes, pesticides organo-azotés . Ciblage par famille chimique et par famille d'usage
- 90 's: Dioxines/Furanes, P-Pesticides, détergents (alkylphénols), agents plastifiants phtalates). Ciblage par famille chimique et par famille d'usage
- 2000 's: Produits Pharmaceutiques et de soins corporels (PPCP). On parle de polluants organiques persistants ( POPs), de perturbateurs endocriniens, de CMR, de semi-POPs. Confusion des genres : ciblage par famille chimique, par usage et par cycle de vie du produit, par la toxicité

# Le petit bout de la lorgnette...

On ne voit que ce que l'on cherche...

Pendant des décennies, l'analyse chimique a été consacrée aux:

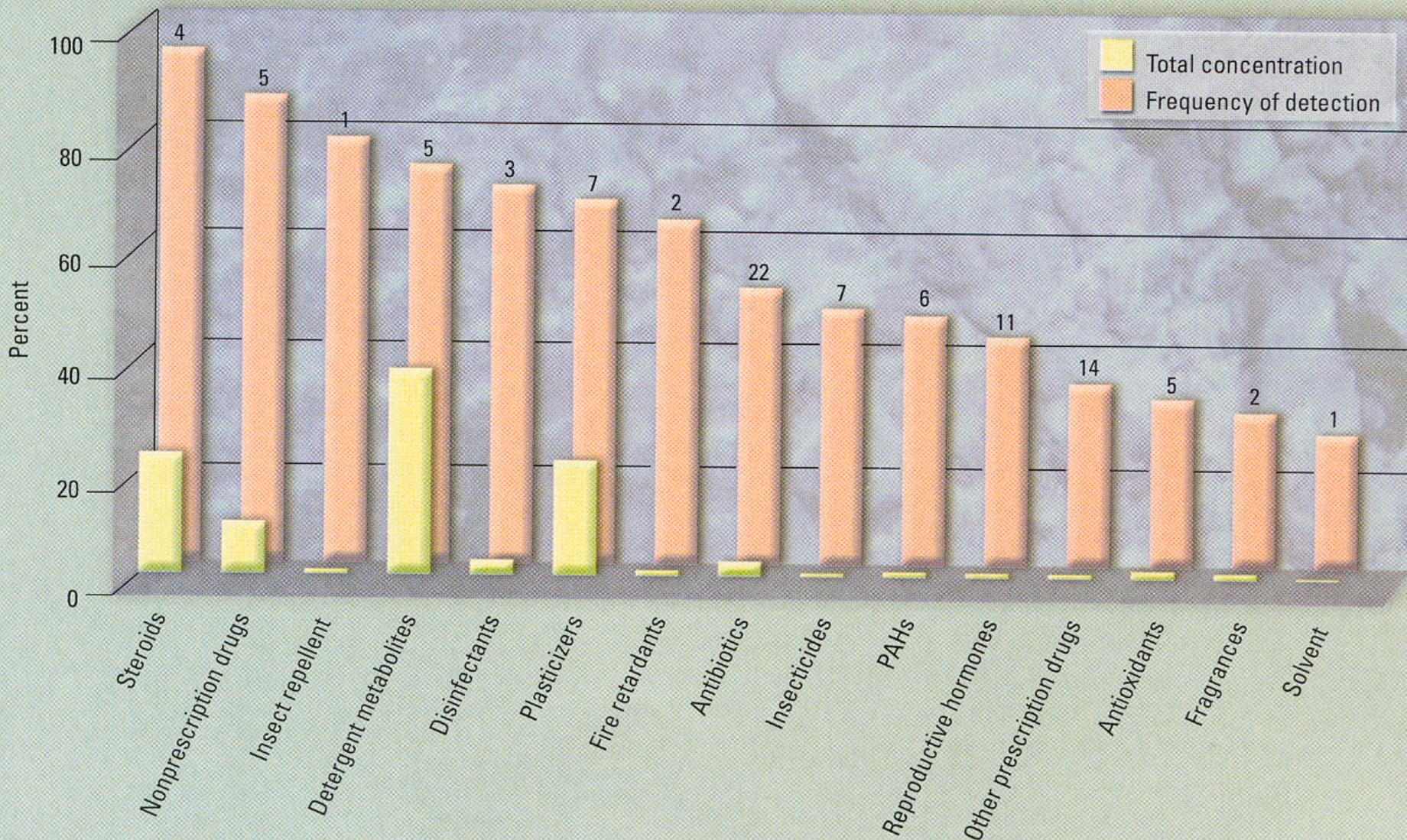
- Produits des activités humaines à grande échelle : activités industrielles ( produits manufacturés et effluents associés), activités agricoles (pesticides)
- Polluants « prioritaires » « conventionnels » : HAP, PCB, pesticides, métaux traces

# Le grand bout de la lorgnette...

- Etude menée aux USA par la US Geological
- Survey : 139 rivières analysées pour 95 contaminants sélectionnés
- Choix des composés : usage, toxicité, manque de référence
- Choix des sites : en aval de sources d'impacts

# Organic wastewater contaminants by general use category

Emerging organic contaminants in U.S. streams, as reported by the U.S. Geological Survey, can be broken down into 15 categories. Orange bars show frequency of detection, and yellow bars show the percent of the total measured concentration. The number of compounds in each category is shown above the orange bars.



# Le grand bout de la lorgnette...

Le puzzle chimique est très vaste :

- Produits de soin corporels : cosmétiques, shampoings, savons, lotions, déodorants
- Produits pharmaceutiques (hommes et animaux), médicaments
- Produits dont la fin de vie est souvent laissée à l'appréciation individuelle... (excrétion, déchets, disparition dans l'environnement proche)

# Le grand bout de la lorgnette...

## Les produits de soin corporels (Allemagne)

• Produits de bain	162 300 t
• Shampoings	103 900 t
• Produits de soin de la peau	75 500 t
• Colorants/soins capillaires	71 000 t
• Dentifrices/soins de bouche	69 300 t
• Savons	62 600 t
• Crèmes solaires	7 900 t
• Parfums, Après-rasages	6 600 t
<b>Total</b>	<b>559 100 t</b>

# Le grand bout de la lorgnette...

PPCP : «Pharmaceuticals and Personal Care Products» (PPSC)

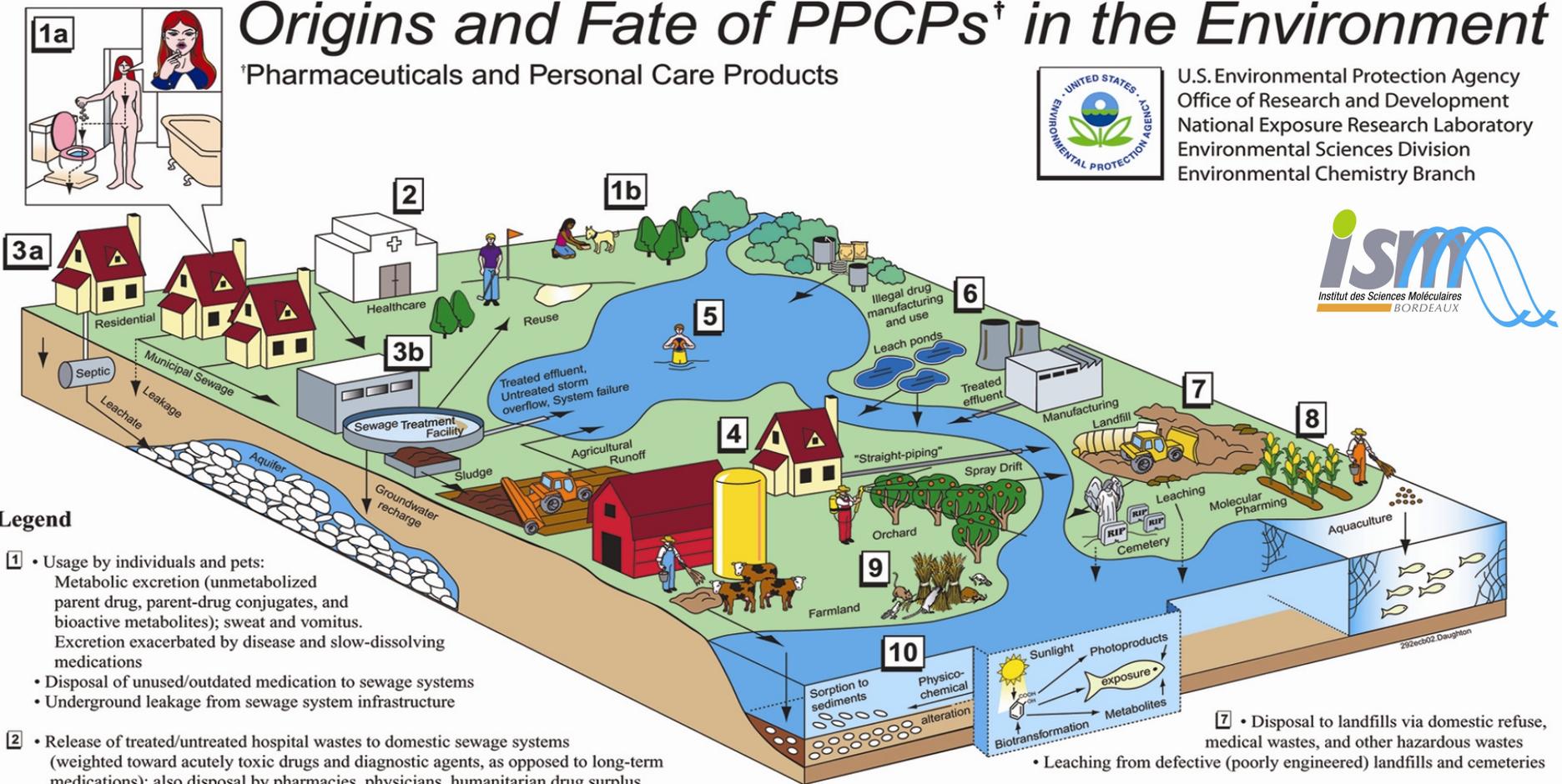
- Sont dispersés de manière chronique dans l'environnement par les eaux usées
- Médicaments : antidépresseurs, analgésiques, anti-inflammatoires
- Antibiotiques : sulfonamides, pénicillines, tétracyclines, ampicilline, érythromycine
- Hormones : stéroïdes les premiers à avoir été identifiés dans des effluents. Xéno-oestrogènes

# Origins and Fate of PPCPs<sup>†</sup> in the Environment

<sup>†</sup>Pharmaceuticals and Personal Care Products



U.S. Environmental Protection Agency  
Office of Research and Development  
National Exposure Research Laboratory  
Environmental Sciences Division  
Environmental Chemistry Branch



## Legend

- 1 • Usage by individuals and pets:  
Metabolic excretion (unmetabolized parent drug, parent-drug conjugates, and bioactive metabolites); sweat and vomitus.  
Excretion exacerbated by disease and slow-dissolving medications
- Disposal of unused/outdated medication to sewage systems
- Underground leakage from sewage system infrastructure
- 2 • Release of treated/untreated hospital wastes to domestic sewage systems (weighted toward acutely toxic drugs and diagnostic agents, as opposed to long-term medications); also disposal by pharmacies, physicians, humanitarian drug surplus
- 3 • Release to private septic/leach fields
- Treated effluent from domestic sewage treatment plants discharged to surface waters or re-injected into aquifers (recharge)
- Overflow of untreated sewage from storm events and system failures directly to surface waters
- 4 • Transfer of sewage solids ("biosolids") to land (e.g., soil amendment/fertilization)
- "Straight-piping" from homes (untreated sewage discharged directly to surface waters)
- Release from agriculture: spray drift from tree crops (e.g., antibiotics)
- Dung from medicated domestic animals (e.g., feed) - CAFOs (confined animal feeding operations)
- 5 • Direct release to open waters via washing/bathing/swimming
- 6 • Discharge of regulated/controlled industrial manufacturing waste streams
- Disposal/release from clandestine drug labs and illicit drug usage
- 7 • Disposal to landfills via domestic refuse, medical wastes, and other hazardous wastes
- Leaching from defective (poorly engineered) landfills and cemeteries
- 8 • Release to open waters from aquaculture (medicated feed and resulting excreta)
- Future potential for release from molecular farming (production of therapeutics in crops)
- 9 • Release of drugs that serve double duty as pest control agents:  
examples: 4-aminopyridine, experimental multiple sclerosis drug → used as avicide; warfarin, anticoagulant → rat poison; azacholesterol, antilipidemics → avian/rodent reproductive inhibitors; certain antibiotics → used for orchard pathogens; acetaminophen, analgesic → brown tree snake control; caffeine, stimulant → coqui frog control
- 10 Ultimate environmental fate:
  - most PPCPs eventually transported from terrestrial domain to aqueous domain
  - phototransformation (both direct and indirect reactions via UV light)
  - physicochemical alteration, degradation, and ultimate mineralization
  - volatilization (mainly certain anesthetics, fragrances)

# Les Substances Pharmaceutiques

## Questions

- Consommation importante et croissante de ces produits
- Nombre important de ces composés
- Quelle dégradation abiotique ?
- Dégradation incomplète dans les stations d'épuration
- Transformation en divers métabolites
- Toxicité ????

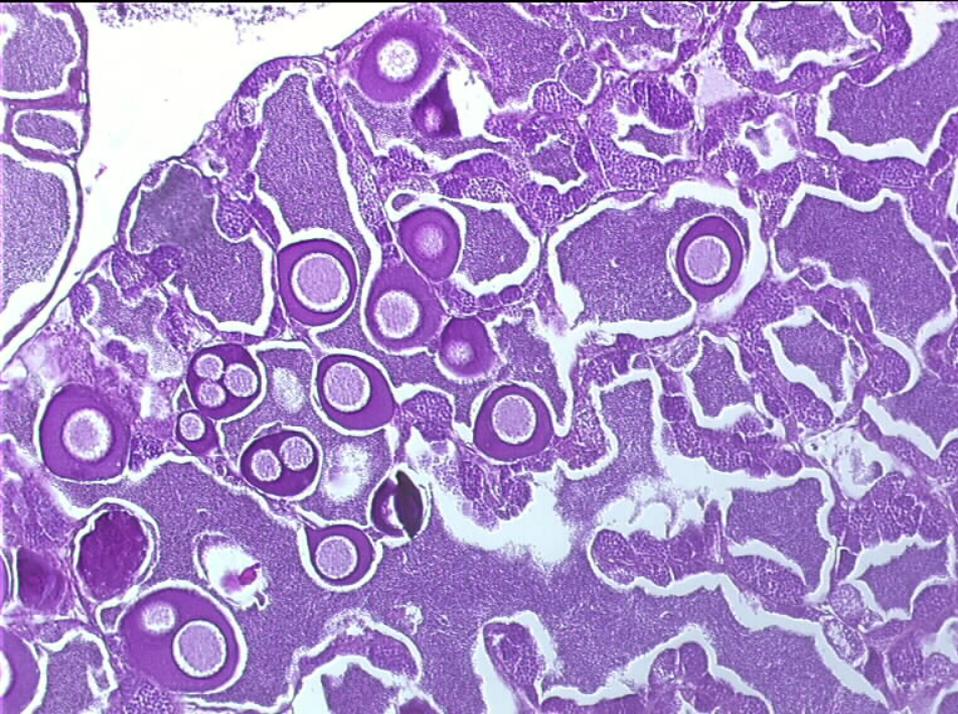
# Les Perturbateurs Endocriniens

- « Un perturbateur endocrinien (PE) est un agent qui parait perturber (ou influencer sans contrôle) le fonctionnement du système endocrinien et plus précisément « une substance ou un mélange exogène altérant les fonctions du système endocrinien, et induisant donc des effets nocifs sur la santé d'un organisme intact, de ses descendants ou sous-populations »

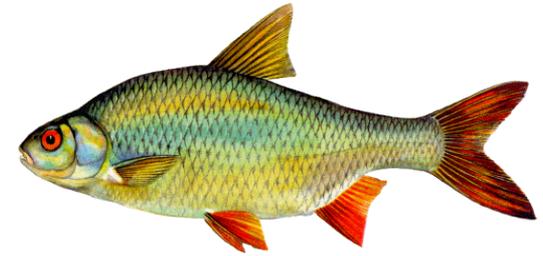
# Les Perturbateurs Endocriniens

- Détergents et agents mouillants : alkylphénols
- Plastifiants : alkylphénols, phtalates
- Médicaments : stéroïdes synthétiques, tels ceux utilisés dans les pilules contraceptives
- Pesticides organochlorés (DDT, HCH, PCDD) ou organo-azotés (triazines)

# Phénomènes d'intersexualité des poissons en Seine

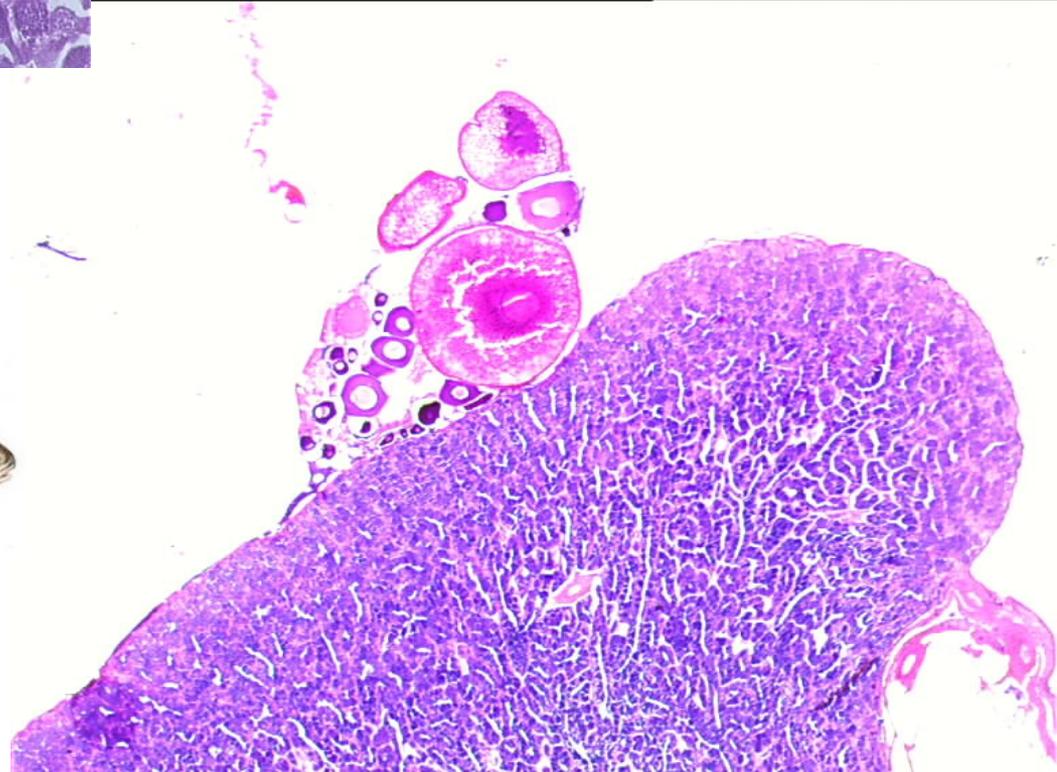
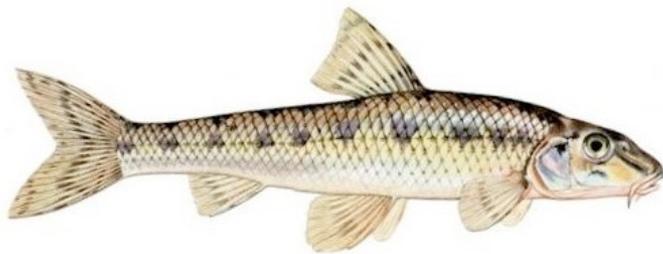


**Gardon**



*Vengeron (gardon)*

**Goujon**



*(Minier et al., Univ. Le Havre)*

# Phénomènes d'intersexualité des gardons en Seine



*Vengeron (gardon)*

Sites		Fish number	Males	Male Percentage (%)	Intersex Fish	IntersexFish/ Male Fish (%)
Gamaches	(la Bresle - 80)	79	46	58,2	2	4,3
Eu	(la Bresle - 76)	104	56	53,8	8	14,3
Neufchâtel	(la Béhune - 76)	37	27	73,0	7	25,9
Dampierre	(l'Epte - 76)	37	19	51,4	0	0
Gournay	(l'Epte - 76)	49	33	67,3	14	42,4
Elbeuf	(la Seine - 76)	21	8	38,1	0	0
Poses	(la Seine - 27)	44	11	25,0	1	9,1
Balcombe	(l'Ouse - GB)	57	25	43,9	0	0
Scaynes Hill	(l'Ouse - GB)	35	16	45,7	0	0
<b>Total</b>		<b>463</b>	<b>241</b>	<b>52,1</b>	<b>32</b>	<b>13,3</b>

*(Minier et al., Univ Le Havre)*

• **source:** Recherche de Perturbations Endocrines chez les Poissons de Rivières de Haute-Normandie et de l'East Sussex (Université du Havre et Agence pour l'Environnement du Sussex)

# Exemple de concentration (ng/L) en estrogènes naturels et synthétiques dans les eaux de rivières

Pays	Concentration en estrogènes (ng/L) <sup>a</sup>			
	Estrone	17 $\beta$ -Estradiol	Estriol	Ethinylestradiol
Italie	1,5	0,11	0,33	0,04
Allemagne <sup>2</sup>	0,1-4,1 (0,4)	0,15-3,6 (0,3)	-	0,1-5,1 (0,4)
Pays-Bas	< 0,1-3,4 (0,3)	<0,3-5,5 (<0,3)	-	<0,1-4,3 (<0,1)
Allemagne	<0,5-1,6	<0,5	<0,5	<0,5

• **source:** Yves Levi et Maëlle Cargouët – Nouveaux micropolluants des eaux et nouveaux risques sanitaires – *Actualité Chimique* n°277-278 p49-56

# Dégradation de diverses substances pharmaceutiques lors du traitement des eaux usées

Substances	Taux de dégradation
benzofibrate	99%
Carbamazepine	10%
Diazepan	10%
Diclofenac	14%
Galaxonide	80%
Ibuprofen	99%
Roxithromycine	45%
Tonalide	85%

N. Kreuzinger, Institute for Water Quality, Vienna, Austria, 2003

# Composés organiques dans l'environnement : le petit bout de la lorgnette

- 2010's : Les Nanomatériaux...des composés complexes et hybrides (assemblage org/inorg/bio units) définis par la taille nanométriques
- 2010's : Les Microplastiques. Issus de composés polymères à usages multiples.

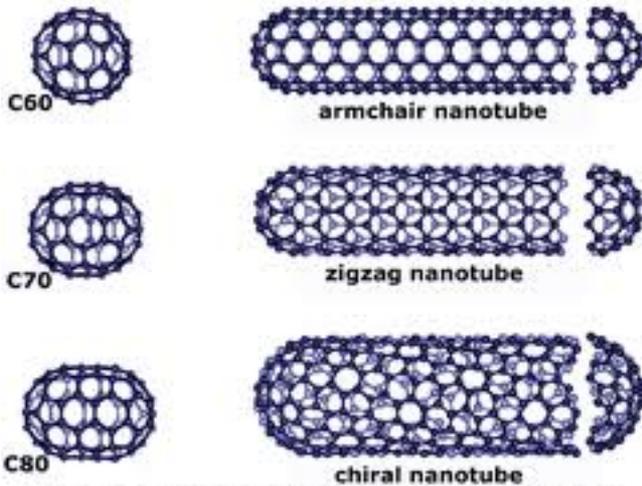
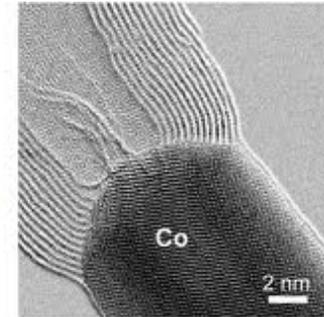
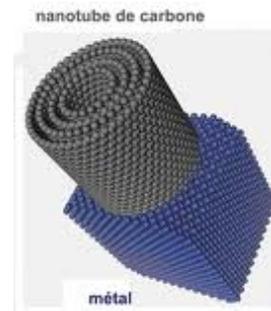
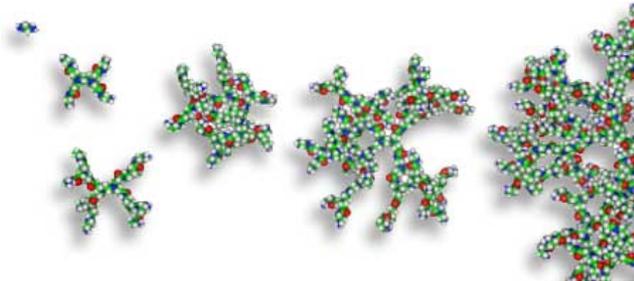
# Les Nanomatériaux

Le nanomatériau est ainsi défini comme :

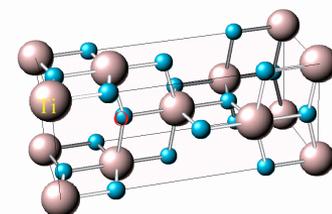
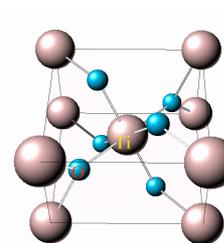
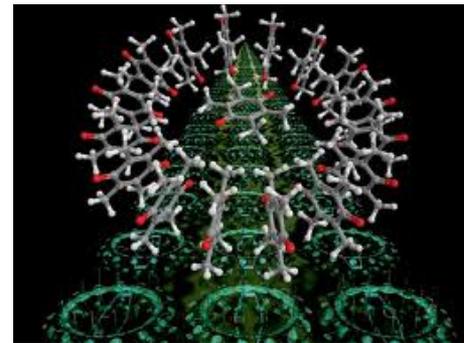
"un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm ».

*European Commission, 2015*

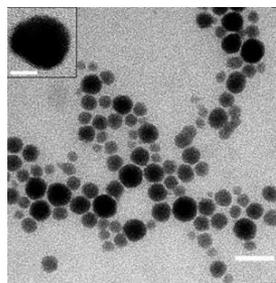
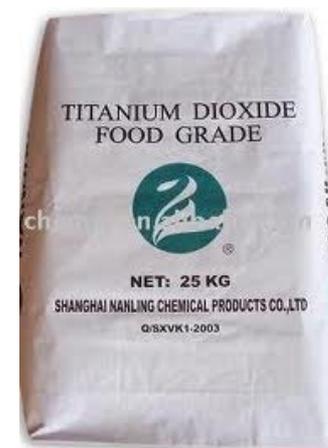
# Les Nanomatériaux à base de carbone



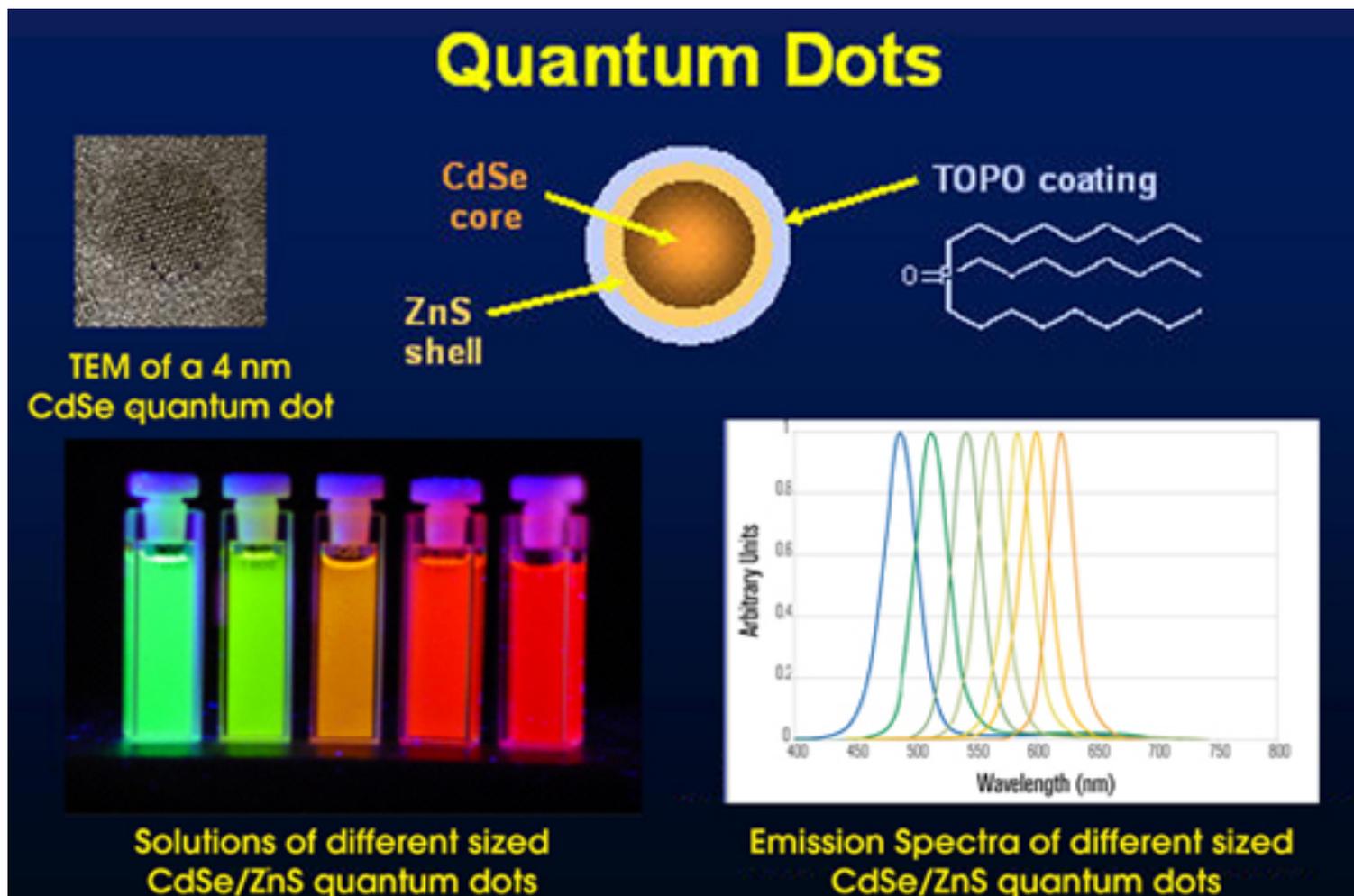
Fabrication de nanotubes de carbone à partir de fullerènes C60, C70, C80.



# Les Nanomatériaux à base d'oxyde

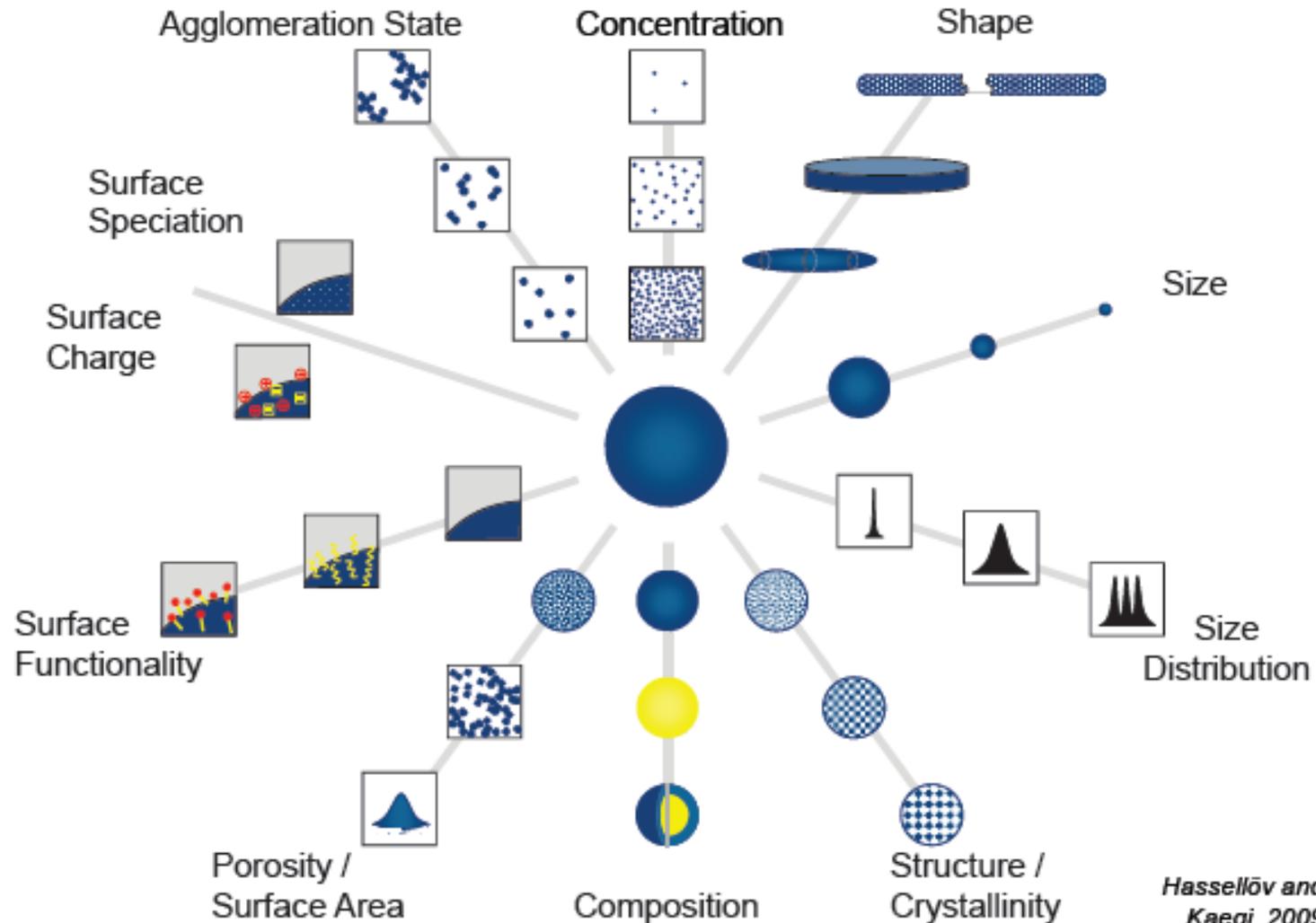


# Nouvelles Structures Moléculaires: Quantum dots



<http://www.nanowerktalk.com/tag/quantum-dots/>

# Caractéristiques des Nanomatériaux

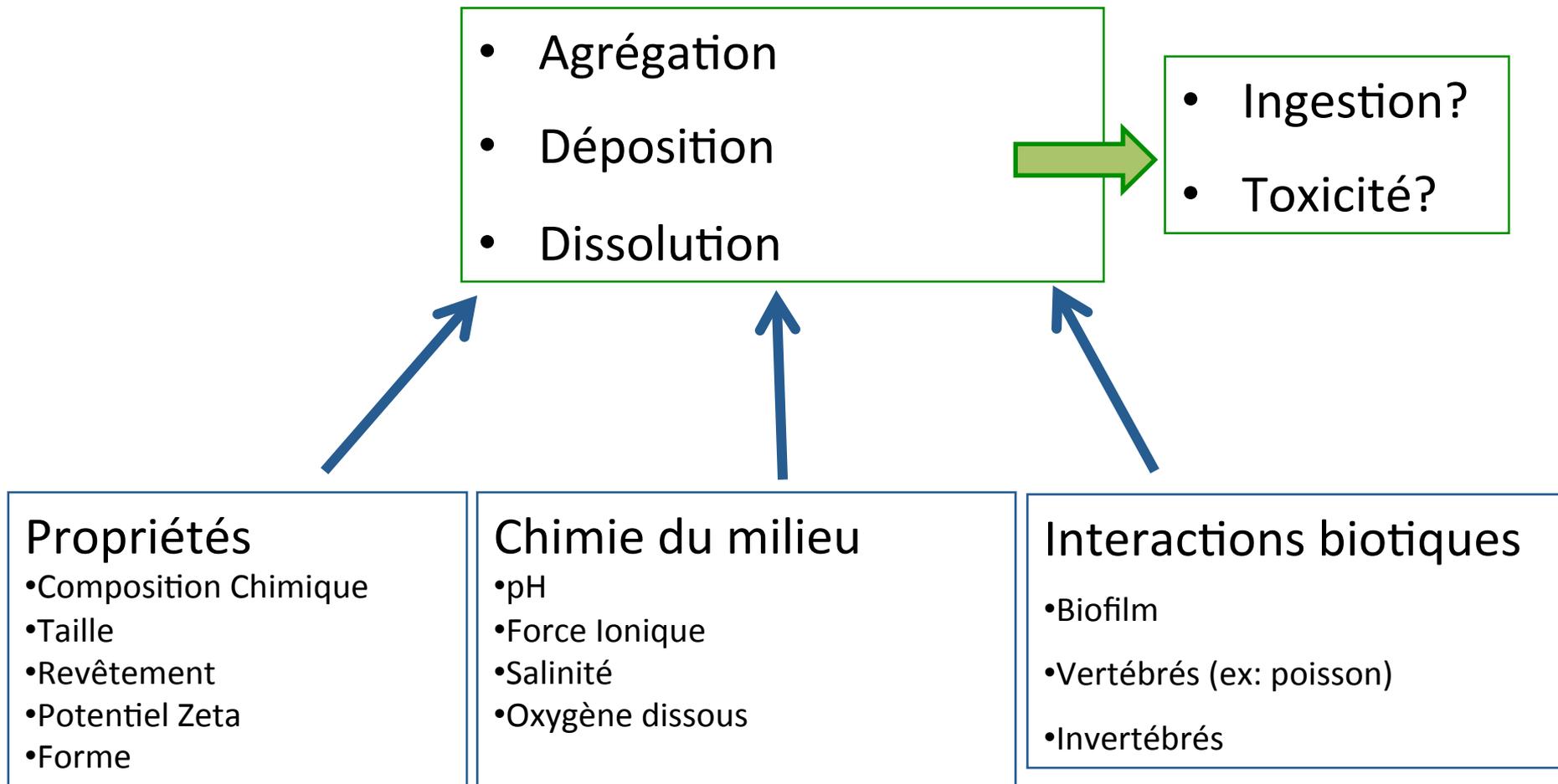


# NM : Méthodes de détection et de quantification

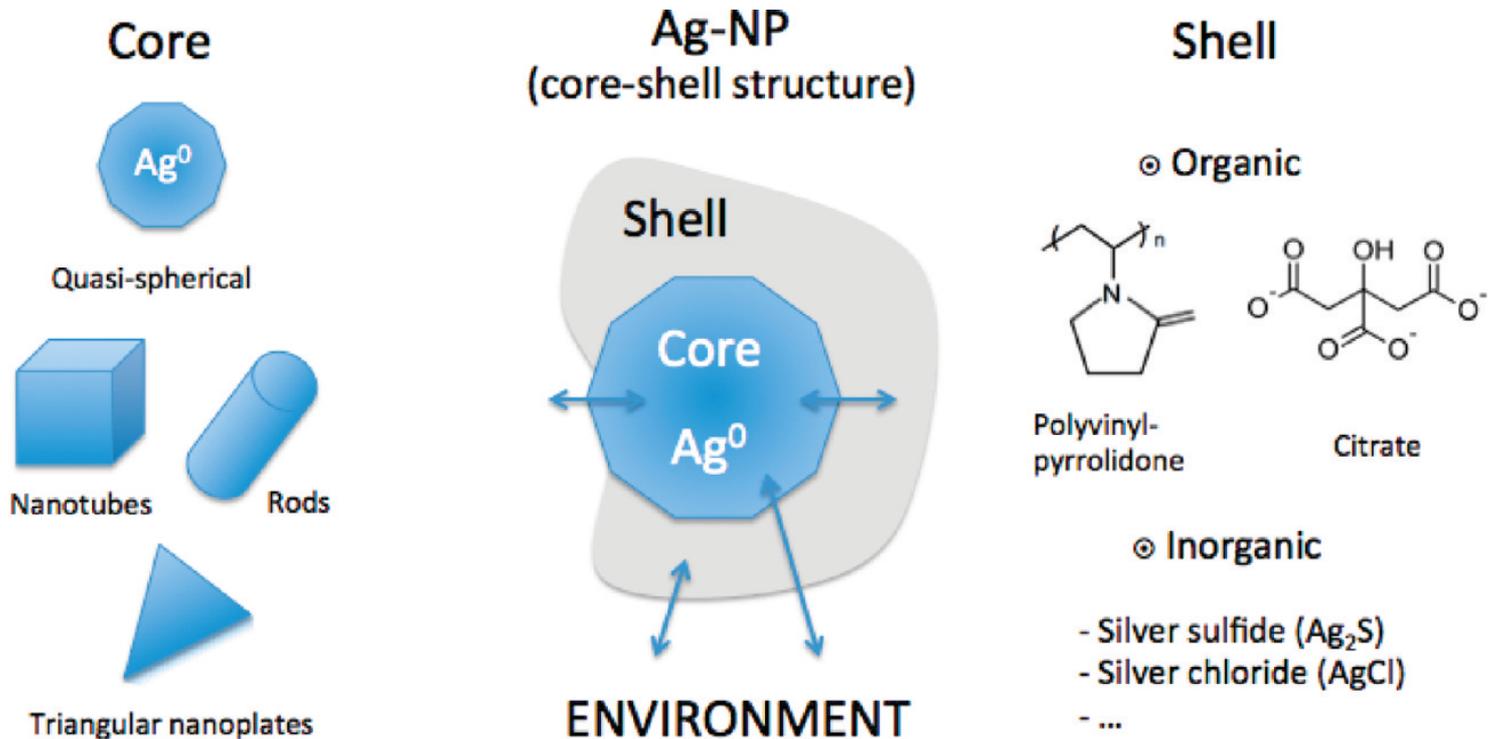
Propriété physicochimiques	Méthodes de caractérisation
Taille (distribution)	EM, AFM, DLS, NTA
Forme	EM, AFM, UV-vis (for plasmonic nanoparticles)
Agglomeration ou agregation state	EM, DLS, UV-vis (for plasmonic nanoparticles)
Structure cristalline	XRD, ED
Surface/charge	AES, EELS, XPS, solid-state NMR, $\zeta$ -potential, BET
Stabilité dans le temps/ dissolution	DLS, UV-vis, ICP-AES, ICP-MS, colorimetric assays
Dosing metric	Variable
Ingestion	ICP-AES, ICP-MS, TEM, fluorescence, flow cytometry, NAA

Abbreviations: EM, electron microscopy; AFM, atomic force microscopy; DLS, dynamic light scattering; NTA, nanoparticle-tracking analysis; UV-vis, UV-visible spectroscopy; XRD, X-ray diffraction; ED, electron diffraction; AES, Auger electron spectroscopy; EELS, electron energy loss spectroscopy; XPS, X-ray photoelectron spectroscopy; NMR, nuclear magnetic resonance; BET, nitrogen adsorption/desorption isotherm; ICP-AES, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; ICP-MS, inductively coupled plasma mass spectrometry; NAA, neutron activation analysis.

# Les Processus gouvernant le devenir des nanoparticules dans l'environnement aquatique



# NM : Structure Typique de Ag-NP



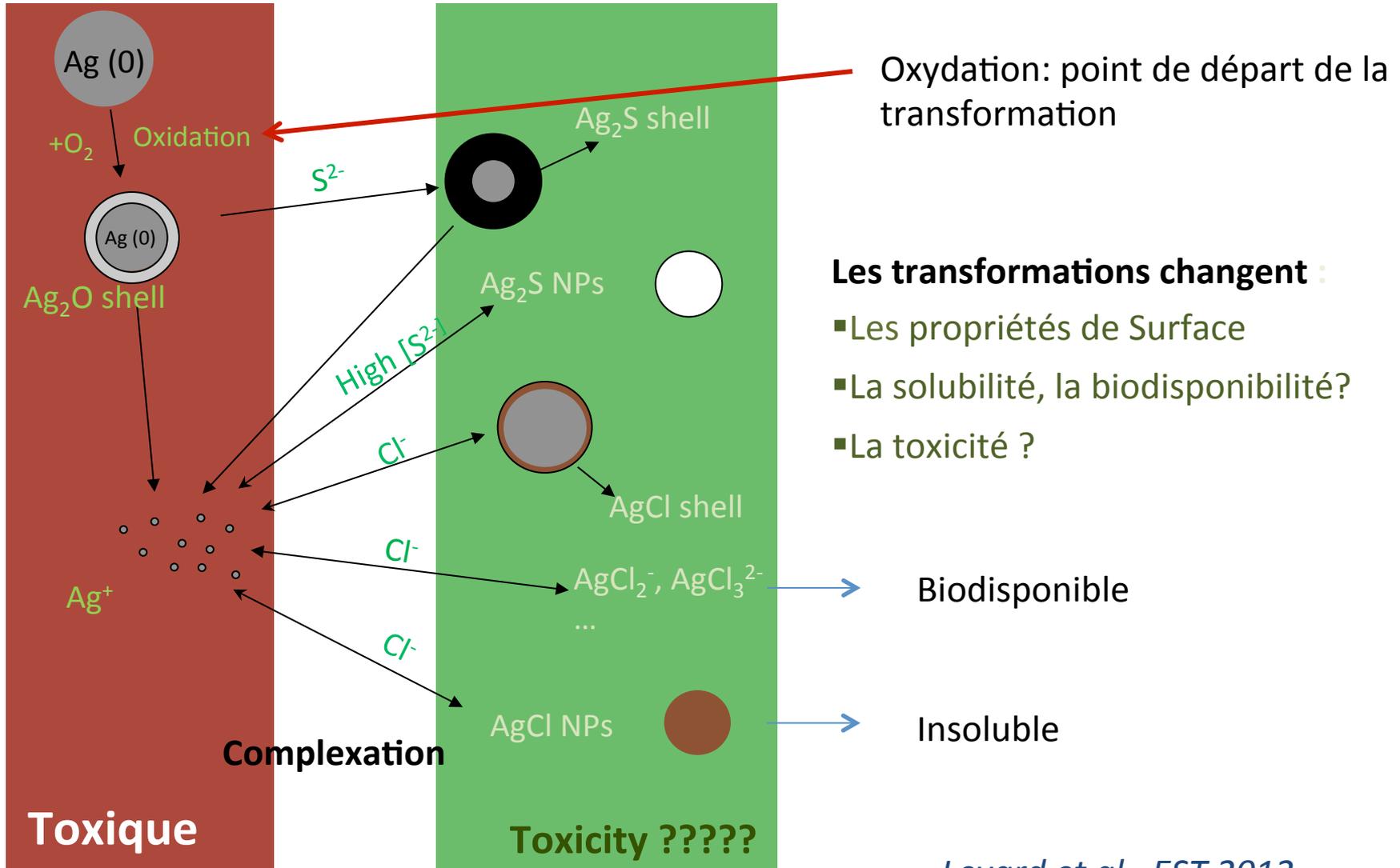
Interactions:

- Entre le coeur ou l'écorce avec l'environnement
- Entre le coeur et l'écorce

*Levard et al., EST, 2012*

# Nano Ag° peut être transformé dans l'environnement

## Voies de transformations complexes...



- Les transformations changent :**
- Les propriétés de Surface
  - La solubilité, la biodisponibilité?
  - La toxicité ?

*Levard et al., EST 2012*

# Les Microplastiques

« Les Microplastiques sont des particules de plastiques inférieures à 1 mm voire à 5 mm pour certains auteurs. Le filet à plancton de maille de 0,333  $\mu\text{m}$  est utilisé pour la collecte » (C.J. Moore, 2008)



# Les Microplastiques

3 sources majeures:

- Les microplastiques sont produits soit pour un usage direct comme les abrasifs industriels, les exfoliants, les cosmétiques, le surfaçage, soit pour un usage indirect comme précurseurs( billes pour polymères
- Les microplastiques sont formés dans l'environnement par dégradation de matériau plastique plus important
- La perte de fibres synthétiques des produits textiles lors du lavage (la plupart des pollutions microplastiques de moins de 1mm sont constituées de fibres textiles; Browne et al., EST, 2012)

# Les Microplastiques

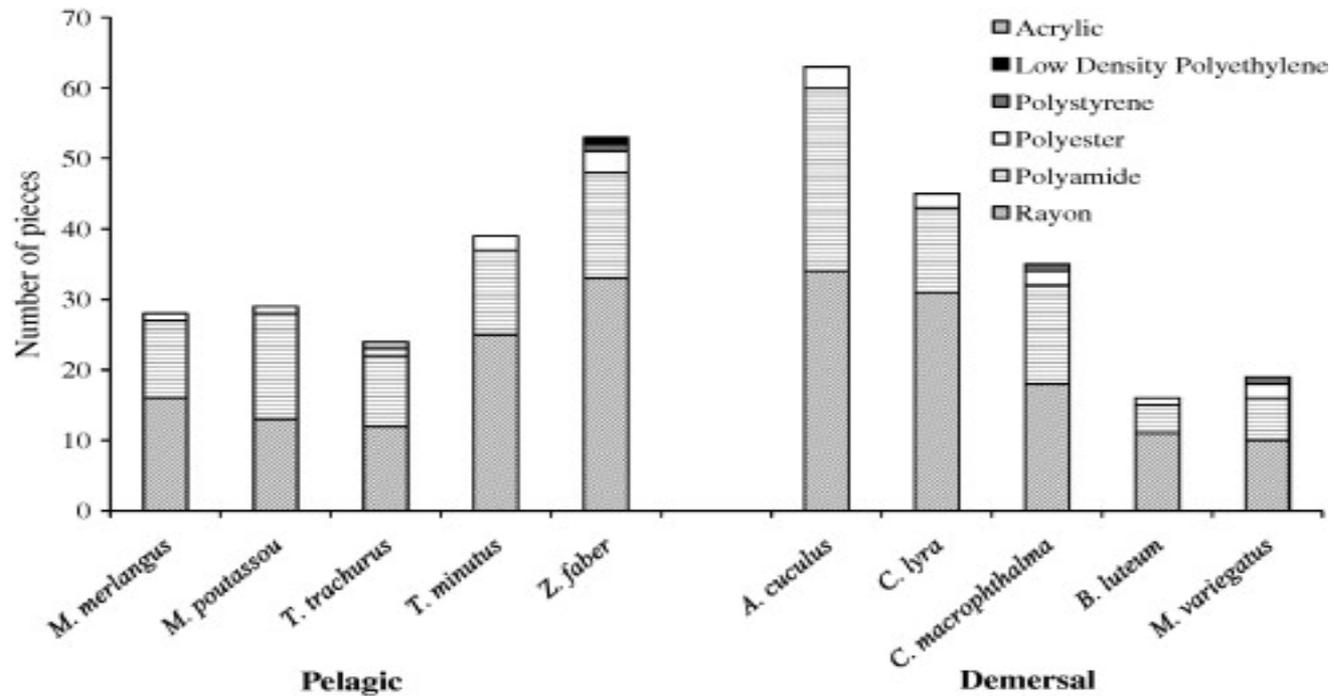


Fig. 3 Total number of pieces by polymers according to fish species.

A.L. Lusher , M. McHugh , R.C. Thompson

**Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel**

Marine Pollution Bulletin Volume 67, Issues 1–2 2013 94 - 99

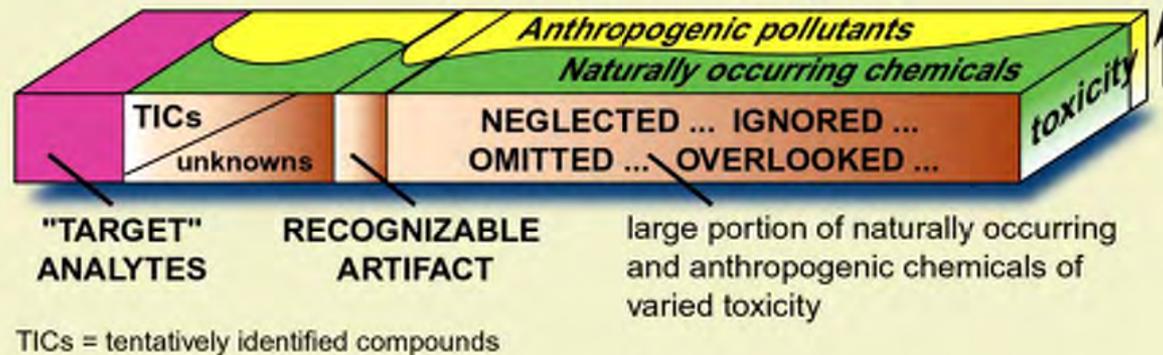
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.028>

# Les Microplastiques

- 240 millions T de plastiques sont produits chaque année
- “Great Plastic Garbage Patch” : 3.5 millions T de plastiques (estimation)
- Des études récentes montrent l'importance des fibres (polyester, acrylic) parmi les microplastiques et suggèrent une plus grande biodisponibilité que les microplastiques hydrophobes (polyethylene, polypropylene) (Browne et al., EST, 2012)
- Quelle est leur présence dans l'environnement? Quels voies ? Quels temps de résidence ?
- Découverte de microplastiques dans les invertébrés(vers marins, moules). Quels effets biologiques? Agents de transfert de molécules chimiques exogènes, de bactéries?

# Les Produits Chimiques dans l'Environnement

## Chemical Analysis Output for a Typical Environmental Sample



C.G. Daughton  
U.S. EPA July 2002

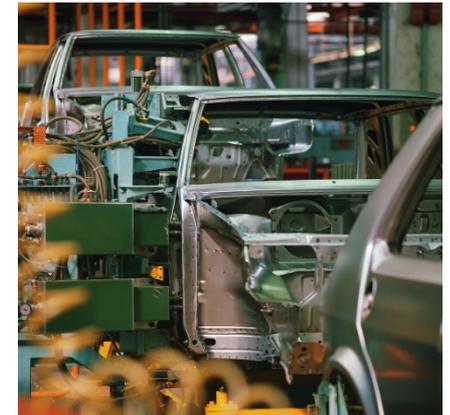
# Le cycle de vie d'un produit



Incineration and disposal



Extraction of raw materials



Design and production



Use and maintenance



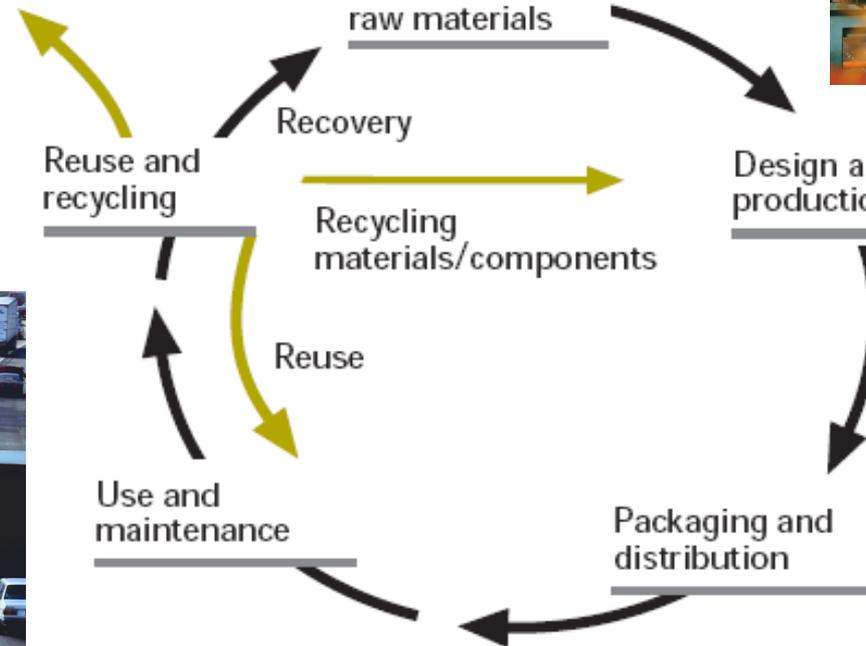
Packaging and distribution

Reuse and recycling

Recovery

Recycling materials/components

Reuse



# Conclusions

- Ne refaisons pas les erreurs du passé
- Développer une attitude proactive : enregistrer, évaluer les risques, concevoir les usages et les procédés, mesurer les expositions
- La chimie de l'Environnement nous permet d'étudier le devenir des contaminants chimiques dans les écosystèmes. (Etat des Lieux)
- Le programme REACh doit permettre d'encadrer fortement l'utilisation des produits chimiques actuels et du futur (Réaction et Limitation)
- Nécessité d'intégrer l'analyse du cycle de vie des produits et des procédés : de la conception à l'utilisation, de l'utilisation à la dégradation et au recyclage
- Les Approches en Chimie Durable : un virage résolu vers une chimie responsable et de précaution (Age de Raison)

# Remerciements

- Marc Lemaire ( CPE Lyon, F)
- Paul Anastas ( US EPA, Washington,, USA)
- Don Mac Kay (Guelf University, Waterloo, CN)
- Tomaso Munari ( Consiglio dei Chimici, Italy)