

Intitulé de la thèse : Dynamique des pesticides au sein d'un écosystème lagunaire (lagune de Bizerte, Tunisie): identification des sources de contaminations et processus de transformation des contaminants

Ecole doctorale envisagée : SIBAGHE Systèmes Intégrés en Biologie, Agronomie, Géosciences, Hydrosiences, Environnement, ED 477

Sujet de la thèse :

La pollution des milieux aquatiques par les pesticides est un sujet récurrent car ces produits phytosanitaires sont parfois persistants et impactent donc, sur le long terme, la qualité des masses d'eau. Le risque écotoxicologique et sanitaire de ces composés nécessite une surveillance régulière afin d'évaluer leur impact sur la qualité des ressources en eau destinées à différents usages. Ces polluants sont, en règle générale, présents dans l'eau à l'état de traces, rendant difficile leur analyse (détection et quantification). Au cours de ces dernières années, les capteurs passifs ont été utilisés, avec succès, pour la surveillance de divers polluants dans les eaux de surface et souterraines (Allan et al. 2006, Togola A. 2007, Greenwood et al. 2009, Gonzalez et al. 2009). L'intérêt de ces capteurs passifs est de pouvoir intégrer, sur une période donnée, les fluctuations de la contamination due aux pesticides. Des travaux récents menés en Afrique de l'Ouest (bassin versant de la Volta) et en zone méditerranéenne (bassin versant du LEZ) ont mis en évidence le rôle potentiel des capteurs passifs pour évaluer l'impact des pesticides sur les ressources en eau (Ibrahim I. 2014). Selon cette même approche, des capteurs passifs seront déployés in situ dans la lagune de Bizerte pour identifier les sources et le niveau de contaminations engendrées par les pesticides potentiellement utilisés sur le bassin versant dans le cadre d'activités agricoles. Il s'agit, en particulier, d'étudier la répartition des contaminants entre les différents vecteurs environnementaux (colonne d'eau, MES, sédiments) et de déterminer les zones plus spécifiquement impactées par cette contamination. Afin de mieux apprécier la dynamique et le devenir de ces pesticides, la thèse portera sur les différents processus de transformation des contaminants (ciblés par rapport à l'activité agricole locale) par des voies biotiques (micro- et macroorganismes) et abiotiques (photodégradation). Ces processus de transformation peuvent engendrer des produits de dégradation dont il faudra apprécier leurs effets potentiels sur l'écosystème aquatique.

Directeur de thèse (Ecole des mines d'Alès) :

GONZALEZ Catherine, Professeur, Email : Catherine.Gonzalez@mines-ales.fr

Co-directeur de thèse (HDR) :

Olivier Pringault, Directeur de Recherche IRD, Email : Olivier.Pringault@ird.fr

Comité de pilotage de la thèse : Samy SAYADI (Professeur, Centre de Biotechnologies de Sfax), Marc Tedetti (IRD Chargé de Recherche, M.I.O), Serge Chiron (Directeur de Recherche IRD, HSM)

Laboratoires d'accueil : Centre LGEI Ecoles des Mines d'Alès et Centre de Biotechnologies de Sfax. Cependant, l'étudiant sera amené à réaliser des parties expérimentales dans d'autres laboratoires partenaires notamment le MIO et HSM.

Collaboration et/ou rattachement à un programme : Projet ANR Risco (2013-2016), Laboratoire Mixte International COSYS-Med (IRD), suite de la thèse d'Imtiaz Ibrahim

Co-financement de la thèse : EMA et le LMI COSYS-Med

Ecole des Mines d'Ales (EMA): Bourse de 18 mois pour les séjours de l'étudiant en France

LMI COSYS-Med : Bourse de 18 mois pour les séjours de l'étudiant en Tunisie. 6000 Euros de fonctionnement

RESUME

Présentation du sujet et objectifs

Cette thèse présente deux volets principaux :

1. Il s'agira dans un premier temps d'enquêter sur les pratiques agricoles caractérisant le bassin versant afin de cibler les pesticides potentiellement présents. Sur la base de cette enquête, l'étude portera sur la répartition des contaminants entre les différents vecteurs environnementaux (colonne d'eau, MES, sédiments) et la dynamique des contaminants (sources de contamination, flux de la contamination). Afin d'identifier les sources de contamination et de déterminer le niveau de contamination engendré par les pesticides, des capteurs passifs seront déployés pour le screening de la qualité des eaux (recherche des composés parents et des métabolites). Il est, à ce niveau, nécessaire d'optimiser les capteurs passifs développés par le LGEI vis-à-vis des composés cibles, sélectionnés lors de la phase préliminaire d'enquête.
2. La seconde phase de la thèse portera sur les différents processus de transformation des contaminants (ciblés lors de la première phase) par des voies biotiques (micro- et macroorganismes) et abiotiques (photodégradation).

Enfin, les résultats obtenus au travers de la thèse seront comparés aux études menés sur d'autres sites, par exemple l'étang de Thau qui peut être considéré comme site miroir et qui est bien connu des équipes de recherche travaillant en collaboration avec Ecosym.

Contexte scientifique

Les composés organochlorés tels que les biphényles polychlorés (PCB) et les pesticides organochlorés (POC), représentent un groupe important de polluants organiques persistants (POP) qui suscitent des inquiétudes dans le monde entier en tant que contaminants toxiques de l'environnement. En 2001, la Convention de Stockholm (Programme des Nations Unies pour l'Environnement, PNUE de 2001) sur les POPs a imposé un traité mondial visant à protéger la santé humaine et l'environnement de ces produits chimiques. Les principales sources des PCBs et POCs sont l'agriculture et l'industrie, avec des apports par lessivage et évaporation. En milieu aquatique, les composés chlorés de part leurs propriétés chimiques s'adsorbent aux particules sédimentaires et peuvent s'accumuler dans les sédiments qui constituent alors une source secondaire potentielle (Roberts 2012). Ces polluants peuvent être bioaccumulables dans les organismes aquatiques, puis transférés vers les niveaux trophiques supérieurs de la chaîne alimentaire (Kelly et al. 2008, Mackintosh et al. 2004) présentant ainsi un risque sanitaire potentiellement très important via l'intoxication par les produits de la pêche ou de l'aquaculture. Ces composés représentent une menace pour les écosystèmes aquatiques mais également pour la santé humaine.

La lagune de Bizerte (Tunisie) est le siège d'une production aquacole et piscicole importante à l'échelle de la production tunisienne. Cette lagune est soumise à une pression anthropique avec une industrialisation et une urbanisation croissante depuis plusieurs décennies. De plus, le bassin versant de la Lagune de Bizerte intègre des zones agricoles très importantes. Cette pression anthropique et agricole contribue à une contamination de la lagune en composés métalliques, HAPs et organochlorés (Barhoumi et al. 2014a, Barhoumi et al. 2014b, Yoshida et al. 2002). Cependant, les travaux conduits jusqu'à présents se sont focalisés sur l'évaluation de la contamination chimique en organochlorés dans le compartiment sédimentaire qui représente le lieu de stockage des contaminants organiques et métalliques. Des travaux récents menés dans le cadre de l'ANR RISCO (2013-2016) ont montré que les concentrations en pesticides dans la colonne d'eau pouvaient être importantes avec une biodisponibilité non négligeable pour les organismes marins. La présence de ces pesticides dans la colonne d'eau de la Lagune de Bizerte représente donc un risque pour la santé humaine (Ben Ameer et al. 2013a, Ben Ameer et al. 2013b). Jusqu'alors, peu d'études se sont intéressées à la contamination par les pesticides de la lagune de Bizerte, cette thèse constituera donc un apport scientifique important au niveau l'étude de la vulnérabilité de cet écosystème lagunaire et aura des retombées sur la protection de l'activité aquacole.

Certains pesticides, comme les composés organochlorés sont considérés comme persistants mais ils peuvent cependant faire l'objet d'une dégradation par processus abiotiques et/ou biotiques via la

biodégradation par les microorganismes (Borja et al. 2005). Du fait de leur accumulation dans les sédiments, les processus de biodégradation ont principalement été étudiés à l'échelle benthique. Les voies de dégradation dans la colonne d'eau sont relativement méconnues, la photodégradation représentant la principale voie de dégradation abiotique des composés organochlorés dans la colonne d'eau. Même si cette dernière a fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années, en revanche les mécanismes de dégradation des pesticides plus polaires en conditions environnementales telles que celles observées *in situ* sont mal connus (Burrows et al. 2002). De plus, les voies de dégradation génèrent des métabolites secondaires qui peuvent être parfois plus toxiques que les produits parents (Giacomazzi and Cochet 2004).

Dans le cadre de cette thèse, le devenir de pesticides autres que les organochlorés (herbicides polaires notamment) sera plus particulièrement investigué afin de prendre en compte toutes les composantes des pressions anthropiques exercées sur la lagune et d'évaluer la vulnérabilité de cet écosystème. Les développements de capteurs passifs engagés lors de la thèse d'Imtiaz Ibrahim (Ibrahim I. 2012, 2013 a et b) seront mis à profit dans le cadre de cette thèse (optimisation, outils de screening, identification des sources de contamination).

Concernant les capteurs passifs pour les pesticides polaires, les deux systèmes principalement utilisés sont le POCIS (Polar Organic Chemical Sampler) et le Chemcatcher (version polaire). Leur développement étant plus récent, leurs applications dans l'environnement concernent essentiellement des études qualitatives, pour un diagnostic de la présence de polluants dans le milieu, l'identification des flux de polluants et pour d'autres tests en lien avec l'impact écotoxicologique (Miège et al. 2012 a et b). Ces outils permettent de rechercher une variété de polluants de différentes classes chimiques, par exemple les composés pharmaceutiques et les pesticides (Togola et al. 2007)

Références

- Allan I.J., Vrana B., Greenwood R., Mills G.A., Roig B., Gonzalez C., "A toolbox for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive", *Talanta*, Vol. 69 (2), pp 302-322, 2006
- Barhoumi B, LeMenach K, Devier MH, Ben Ameer W, Etcheber H, Budzinski H, Cachot J, Driss MR (2014a) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the Bizerte Lagoon, Tunisia: levels, sources, and toxicological significance. *Environmental Monitoring and Assessment* 186: 2653-2669
- Barhoumi B, LeMenach K, Devier MH, El Megdiche Y, Hammami B, Ben Ameer W, Ben Hassine S, Cachot J, Budzinski H, Driss MR (2014b) Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments from the Bizerte lagoon, Tunisia. *Environmental Science and Pollution Research* 21: 6290-6302
- Ben Ameer W, El Megdiche Y, Eljarrat E, Ben Hassine S, Badreddine B, Souad T, Bechir H, Barcelo D, Driss MR (2013a) Organochlorine and organobromine compounds in a benthic fish (*Solea solea*) from Bizerte Lagoon (northern Tunisia): Implications for human exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 88: 55-64
- Ben Ameer W, Trabelsi S, El Megdiche Y, Ben Hassine S, Barhoumi B, Hammami B, Eljarrat E, Barcelo D, Driss MR (2013b) Concentration of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in mullet (*Mugil cephalus*) and sea bass (*Dicentrarchus labrax*) from Bizerte Lagoon (Northern Tunisia). *Chemosphere* 90: 2372-2380
- Borja J, Taleon DM, Auresenia J, Gallardo S (2005) Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry* 40: 1999-2013
- Burrows HD, Canle M, Santaballa JA, Steenken S (2002) Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology* 67: 71-108
- Giacomazzi S, Cochet N (2004) Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere* 56: 1021-1032
- Greenwood R. Mills GA, Vrana B (2009), "Potential applications of passive sampling for monitoring non-polar industrial pollutants in the aqueous environment in support of REACH". *J Chromatogr A*, 1216, p631-639.

- Gonzalez C., Greenwood R., Quevauviller P., co-éditeur du livre "Rapid Chemical and Biological Techniques for Water Monitoring", Water quality measurements series, Wiley edition, publication avril 2009
- Ibrahim I., Togola, A., Gonzalez, C., "Laboratory calibration of Polar-Organic-Chemical-Integrative sampler (POCIS) for the sampling of polar pesticides in surface and ground waters", Environmental Science and Pollution Research, DOI 10.1007/s11356-012-1284-3, 2012
- Ibrahim I., Calibration et applications environnementales des échantillonneurs passifs, thèse soutenue le 6 juin 2013 (a), Codirection avec le BRGM d'Orléans
- Ibrahim I., Togola, A., Gonzalez, C., "In-Situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water", Talanta TAL-D-13-00686R1 (2013), b
- Ibrahim I., Togola, A., Soleri R., Spinelli S., Cecchi P., Gonzalez, C., Rôle potentiel des échantillonneurs passifs pour évaluer l'impact des pesticides sur les ressources en eau, Colloque E3D 16-19 juin 2014, Ecole des Mines d'Alès
- Kelly BC, Ikonou MG, Blair JD, Gobas F (2008) Bioaccumulation behaviour of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a Canadian Arctic marine food web. *Science of the Total Environment* 401: 60-72
- Mackintosh CE, Maldonado J, Jing HW, Hoover N, Chong A, Ikonou MG, Gobas F (2004) Distribution of phthalate esters in a marine aquatic food web: Comparison to polychlorinated biphenyls. *Environmental Science & Technology* 38: 2011-2020
- Miège C, Budzinski H, Jacquet R; Soulier C, Peltec T; Coquery M (2012 a), "Polar organic chemical integrative sampler (POCIS): application for monitoring organic
- C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, C. Berho, J-P. Ghestem, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C. Tixier, M. Coquery, "An in situ intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water", *Trends in Analytical Chemistry, TRAC*, Vol. 36pp. 128-143, 2012 b.
- Roberts DA (2012) Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments. *Environ Int* 40: 230-243
- Togola A, Budzinski H. Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Analytical Chemistry* 2007; 79: 6734-6741.
- Yoshida M, Hamdi H, Nasser I, Jedidi N (2002): Contamination of Potentially Toxic Elements (PTEs) in Bizerte lagoon bottom sediments, surface sediments and sediment repository. In: Ghrabi A , Yoshida M (Editors), *Study on Environmental Pollution of Bizerte Lagoon*. INRST-JICA, pp. 139