



Contamination par les polluants organiques persistants et émergents une étude de cas : la rivière Kadicha

Fatmé Merhabi

► To cite this version:

Fatmé Merhabi. Contamination par les polluants organiques persistants et émergents une étude de cas : la rivière Kadicha. Sciences de la Terre. Université Montpellier; Université Libanaise. Faculté de Santé publique, section 3 (Tripoli, Liban), 2019. Français. NNT : 2019MONTG080 . tel-02573482

HAL Id: tel-02573482

<https://theses.hal.science/tel-02573482>

Submitted on 14 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Sciences de l'eau

École doctorale GAIA

Unité de recherche HSM

En partenariat international avec l'Université libanaise, Liban

**Contamination par les polluants organiques persistants et émergents une étude de cas : la rivière
Kadicha**

Présentée par Fatmé Merhabi

Le 6 décembre 2019

Sous la direction de Elena Gomez

Devant le jury composé de

Chadi ABDALLAH, directeur de recherche, CNRS-Liban

Cécile MIEGE, chercheur, IRSTEA, France

Baghdad OUDDANE, professeur, Université de Lille, France

Olfa MAHJOUB, maître de conférences, INRGREF, Tunisie

Elena GOMEZ, professeur, Université de Montpellier, France

Jalal HALWANI, professeur, Université Libanaise

Hélène FENET, professeur, Université de Montpellier, France

Helmieh AMINE, maître assistant, Université Libanaise

Président du jury

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Co-encadrant de thèse

Co-encadrant de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER



**UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER**

THÈSE EN COTUTELLE

Présentée à

L'Université Libanaise

Ecole Doctorale en Sciences et Technologies

Spécialité: Sciences de l'eau et de l'environnement

ET

L'université de Montpellier

École doctorale GAIA

Spécialité: Sciences de l'eau

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Par

Fatmé Merhabi

**Contamination par les polluants organiques persistants et émergents une étude de cas : la rivière
Kadicha**

Soutenance publique le 6 décembre 2019

Membres de Jury

Chadi ABDALLAH, directeur de recherche, CNRS-Liban
Cécile MIEGE, chercheur, IRSTEA, France
Baghdad OUDDANE, professeur, Université de Lille, France
Olfa MAHJOUB, maître de conférences, INRGREF, Tunisie
Elena GOMEZ, professeur, Université de Montpellier, France
Jalal HALWANI, professeur, Université Libanaise
Hélène FENET, professeur, Université de Montpellier, France
Helmieh AMINE, maître assistant, Université Libanaise

Président du jury
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Co-encadrant de thèse
Co-encadrant de thèse

Résumé

La contamination des systèmes riverains par les polluants organiques persistants et les contaminants émergents a reçu ces dernières années une attention particulière à leur impact sur les écosystèmes exposés. Les petites rivières méditerranéennes présentent des variations importantes et rapides du débit hydrologique au cours de l'année et contribuent à la pollution de la Méditerranée à travers le transport de la contamination survenant dans la zone côtière, surtout lorsque la densité de population est élevée. La rivière Kadicha au nord du Liban est un exemple des pressions anthropiques exercées au niveau du bassin méditerranéen. Cette petite rivière côtière est impactée par une urbanisation désorganisée et rapide, une croissance démographique et l'absence de traitement adapté des eaux usées. Dans ce contexte, plusieurs contaminants, témoins de différentes activités anthropiques, ont été sélectionnés et analysés au niveau du bassin versant de la rivière Kadicha.

L'objectif principal de cette thèse est de déterminer l'impact des activités anthropiques sur le bassin versant de la rivière Kadicha à travers l'étude de la contamination par les polluants organiques persistants et les contaminants émergents. Le risque environnemental potentiel associé à leur présence est par la suite évalué. Parmi les contaminants émergents l'étude a porté sur deux groupes de composés à usage continu ayant des propriétés physico-chimiques différentes : les produits de soins personnels (absorbants ultraviolets et muscs), biocides, insecticides et tensioactifs (alkylphénols) et les produits pharmaceutiques. Ainsi 41 molécules lipophiles et 23 molécules hydrophiles (résidus de médicaments et leurs métabolites) sont recherchées dans les matrices sédiments et eau respectivement. Les matrices sont prélevées au cours de deux campagnes d'échantillonnage correspondant aux saisons humides et sèches au niveau de sites urbains, ruraux et de zones mixtes (résidentielles et agricoles).

Les résultats indiquent : i) une détection de la totalité des polluants organiques persistants et des produits de soins personnels, biocides, insecticides et tensioactifs recherchés et 6 médicaments détectés, ii) une contamination (en terme de concentration et de diversité des molécules retrouvées) bien plus marquée en milieu urbain qu'en milieu rural, iii) une détermination de traceurs potentiels de l'activité urbaine (perméthrine, galaxolide, UV-326) iv) un risque environnemental élevé identifié pour certaines molécules (l'ofloxacine (médicament), les HAPs à faibles poids moléculaire et les polychlorobiphényles) et v) un risque potentiel plus élevé associé à la présence de polluants organiques persistants.

Ces résultats constituent une base de connaissances sur les pressions anthropiques et les niveaux de contamination par les polluants organiques persistants et les contaminants émergents du bassin versant de la rivière Kadicha. Les données acquises sur la présence de ces contaminants au niveau du bassin versant de la rivière Kadicha ainsi que les risques environnementaux potentiels associés avec la présence de certaines molécules conduisent à proposer ces molécules comme molécules à suivre dans des futurs programmes de surveillance des rivières anthropisées au niveau du bassin méditerranéen.

Mots clés: Rivière Kadicha, polluants organiques persistants, contaminants émergents, activités anthropiques, évaluation du risque pour l'environnement.

Abstract

The river contamination with persistent and emerging organic pollutants has raised an increasing concern about their impact on exposed ecosystems. Small Mediterranean coastal rivers have great and fast variations of hydrological flow along the year and can rapidly bring to the mediterranean sea the contamination occurring in the coastal area, especially where population density is high. The Kadicha river basin in Northern Lebanon is an illustrative example of multiple pressures encountered in the Mediterranean basin: it is a small coastal river affected by disorganized and rapid urbanization, a population growth and a chronic default of wastewater collection and treatment. In this context, various contaminants, witness of different anthropic activities were selected and analyzed within the Kadicha river basin.

The main objective of this thesis was to determine the impact of anthropogenic activities on the Kadicha River watershed through the study of the contamination with persistent and emerging organic pollutants. Then, the potential environmental risk associated with their presence was assessed. Among emerging contaminants, several compounds having different physico-chemical properties were selected: personal care products (ultraviolet absorbents, musks), insecticides, biocides and surfactants (alkylphenols) and pharmaceutical products. Thus 41 hydrophobic compounds and 23 hydrophilic compounds were studied in sediments and water respectively. The environmental matrices were collected during two sampling campaigns corresponding to wet and dry seasons along sites impacted by urban, rural and mixture land uses (residential and agricultural zones).

The results indicate : i) a detection of the totality of persistent organic pollutants and personal care products, insecticides, biocides and surfactants and 6 pharmaceuticals were detected, ii) a higher contamination (in terms of concentrations and diversity of molecules) in urban than in rural zones, iii) a selection of potential markers of urbanization (permethrin, galaxolide and UV-326) iv) an environmental risk for several compounds (ofloxacin (pharmaceutical), low molecular weight PAHs and polychlorinated biphenyls) was identified and v) a higher potential risk associated with the presence of persistent organic pollutants.

These results can be considered a knowledge base on anthropogenic pressures and levels of contamination with persistent and emerging organic pollutants in the Kadicha river watershed. The data acquired as well as the potential environmental risks associated with the presence of certain molecules in the Kadicha river watershed lead to propose these molecules as a part of future monitoring programs for anthropized rivers in the Mediterranean basin.

Keywords: Kadicha river, persistent organic pollutants, emerging contaminants, anthropogenic activities, environmental risk assessment.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury pour l'évaluation de cette thèse :

Mme Cécile Miège, chercheur à l'Irstea de Lyon, M. Chadi Abdallah, directeur de recherche au CNRS Liban, M. Baghdad Ouddane, professeur à l'université de Lille et Mme Olfa Mahjoub, maître de conférences à l'institut national de recherche en génie rural, eaux et forêts en Tunisie.

Un très grand merci à ma directrice de thèse Mme Elena Gomez pour son encadrement, sa patience, son soutien et pour son temps consacré à cette thèse. Merci pour ta patience dans mes débuts et de ton soutien tout au long de ces années.

Un très grand merci à ma co-encadrante Mme Hélène Fenet pour ses corrections de ce manuscrit malgré le temps limité. Merci pour tes conseils précieux qui m'ont aidé quant à la rédaction des articles scientifiques.

Un très grand merci à mon directeur Monsieur Jalal Halwani pour avoir fait confiance en moi et pour son aide lors des campagnes d'échantillonnages.

Un très grand merci à ma co-encadrante Mme Helmieh Amine pour ses encouragements et son soutien le long de mes années de thèse.

Merci à Monsieur Jalal et Mme Helmieh pour leur aide dans le dépôt du dossier de candidature.

Ce travail de thèse a été effectué en cotutelle entre le laboratoire des sciences de l'eau et de l'environnement (LSEE) à l'université Libanaise et le laboratoire Hydrosiences à l'université de Montpellier. Je tiens à remercier tous les membres de mon laboratoire d'accueil « LSEE » pour leur aide. Merci à Hiba, Mohamad Ziadeh et à Ahmad Mustapha.

Je tiens à remercier Monsieur Fouad ZIADEH, Professeur à la faculté de santé publique de l'université libanaise, pour son aide dans la partie de l'analyse statistique des données.

Je tiens à remercier également Monsieur Mohamad Merheb, enseignant à la faculté de santé publique de l'université libanaise, pour son aide dans la partie cartographie du site d'étude.

Un grand merci à Mme Véronique KAZPARD, Chercheur à la Plateforme PRASE de l'université libanaise AL Hadath pour son accueil dans le laboratoire. Merci également à Mme Ikram pour avoir laissé de la place à mes échantillons dans le lyophilisateur.

Dans mon laboratoire d'accueil « Hydrosiences », je tiens à remercier Frédérique Courant, maître de conférences pour ses conseils précieux, sa patience et son aide dans la partie analytique. Merci à David pour ses connaissances partagées en chromatographie gazeuse en début de ma thèse et pour les aides logistiques au laboratoire. Merci à Abdel pour son aide durant mes premiers jours sur Montpellier et merci pour la préparation des échantillons. Un grand merci à Mireille pour sa gentillesse et sa patience avec mes documents administratifs et pour son aide avec mes missions. Merci à Gaëlle Ramirez avec qui le travail était fructueux et plein de motivation. Je tiens à remercier sincèrement Adrien Chouchou pour son temps consacré aux traitements des données et ses conseils précieux.

Je tiens à remercier tous les stagiaires et les doctorants que j'ai croisé pendant mes années de thèse : Bénilde, Marina, Chan, Thibaut...Merci à Nancy et Monica pour les bons moments partagés et pour les différentes expériences gastronomiques qu'on a partagés ensemble.

Merci à tous mes amis proches qui m'ont soutenue et accompagnée, de près ou de loin. Merci à Fida, Safa, Marwa, Ilham, Diala, Iman, Rayana et Cylia.

Enfin je tiens à remercier ma famille pour sa présence et son soutien. Merci à Salma, Jana et Omar pour me faire rire pendant les moments difficiles. Merci à mes parents pour leur encouragement sans faille, leur soutien inconditionnel, leur présence et leur amour.

Les travaux de recherche présentés ont bénéficié d'une collaboration financière et logistique avec les deux partenaires Libanais et Français. Les remerciements sont adressés :

-Au Conseil National de Recherche Scientifique au Liban (CNRS-L) et l'université de Montpellier pour le financement de ce travail,

-Au Centre AZM pour la recherche en biotechnologie et ses applications pour leur collaboration et leur aide logistique dans la partie microbiologie,

-Au laboratoire EcoLab, Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement plateforme d'analyses physico-chimiques, Toulouse France pour leur collaboration dans la partie analyse microgranulométrique des sédiments,

-Au laboratoire Cirad, US Analyses, Montpellier, France, pour leur collaboration dans la partie analyse du carbone organique total dans les sédiments.

Table des matières

Liste des tableaux.....	8
Liste des figures	9
Introduction générale	14
Chapitre 1. Synthèse bibliographique	19
1.1. Définitions et contexte réglementaires des polluants organiques persistants et des contaminants émergents.....	20
1.2. Les polluants organiques persistants.....	25
1.2.1. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	25
1.2.2. Les polychlorobiphényles	32
1.3. Les contaminants émergents.....	39
1.3.1. Les absorbants ultraviolets.....	39
1.3.2. Les muscs polycycliques.....	46
1.3.3. Les pyréthriinoïdes.....	52
1.3.4. Les alkyphénols	58
1.3.5. Les biocides	62
1.3.6. Les produits pharmaceutiques.....	66
1.4. Contamination des cours d'eau libanais.....	73
Chapitre 2. Site d'étude.....	77
2.1. Description morphologique.....	78
2.2. Choix des sites à échantillonner.....	82
2.3. Description des sites : Paramètres physico-chimiques et microbiologiques.....	85
Chapitre 3. Matériels et méthodes	113
3.1. Echantillonnage et caractérisation des échantillons.....	114
3.2. Analyse multirésidus POPs et émergents sur sédiments.....	116
3.2.1. Réactifs et matériels.....	116
3.2.2. Développement d'une méthode d'analyse multirésidus	117
3.2.3. Validation de la méthode d'extraction.....	122
3.3. Produits pharmaceutiques dans les eaux de surface.....	125
3.3.1. Réactifs et matériels.....	125
3.3.2. Extraction.....	125

3.3.3. Analyse LC-MS	126
Chapitre 4. Résultats et Discussions	128
4.1. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of emerging and legacy contaminants in the Kadicha river in Lebanon.....	129
4.1.1. Objectifs et principaux résultats.....	129
4.1.2. Article	132
4.2. Occurrence and ecological risk assessment of pharmaceutical products in the Kadicha river in Lebanon.....	186
4.2.1. Objectifs et principaux résultats.....	186
4.2.2. Article	188
Chapitre 5. Conclusion et perspectives	207
Références bibliographiques	212
Annexes.....	239
Annexe 1. Photographies des sites de prélèvements au niveau de l'amont urbain discontinu de la rivière Kadicha.....	240
Annexe 2. Photographies des sites de prélèvements au niveau de l'amont rural de la rivière Kadicha.	242
Annexe 3. Photographies des sites de prélèvements au niveau de l'aval urbain de la rivière Kadicha.	244
Annexe 4. Photographies des sites de prélèvements au niveau de l'estuaire de la rivière Kadicha.....	246
Annexe 5. Résultats bruts de l'analyse des POPs (16 HAPs et 5 PCBs) dans les sédiments des 12 sites de la rivière Kadicha.	247
Annexe 6. Résultats bruts de l'analyse des contaminants émergents de type produits de soins personnels dans les sédiments des 12 sites de la rivière Kadicha.	249
Annexe 7. Résultats bruts de l'analyse des contaminants émergents de type résidus pharmaceutiques dans l'eau des 12 sites de la rivière Kadicha.	259

Liste des tableaux

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires pour l'US EPA : naphtalène (Naph), acénaphthylène (Acy), acénaphthène

(Ace), fluorène (Flu), phénanthrène (Phe), anthracène (Ant), fluoranthène (Flt), pyrène (Pyr), Benzo(a)anthracène (B(a)A), chrysène (Chr), benzo(b)fluoranthène (B(b)F), benzo(k)fluoranthène (B(k)F), benzo(a)pyrène (B(a)P), dibenzo(ah)anthracène (DBA), benzo(ghi)pérylène (B(ghi)P) et indéno(1,2,3, cd) Pyrène (Ind). Les données sont reportées par l'INERIS, 2005.

29

Tableau 2. Niveaux de contamination des sédiments en HAPs totaux pour différents sites dans le monde dont le Liban. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec. 31

Tableau 3. Propriétés physico-chimiques des 5 PCBs étudiés : PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 138 et PCB 180. 35

Tableau 4. Niveaux de contamination des sédiments riverains dans le monde dont le Liban par les 5 PCBs étudiés dans cette thèse. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec. 37

Tableau 5. Propriétés physico-chimiques des 7 absorbants UV étudiés : EHMC, EHS, 4-MBC, OD PABA et OC (filtres UV) et UV-P et UV-326 (stabilisateurs UV). 43

Tableau 6. Niveaux de contamination des sédiments riverains dans le monde dont le Liban par les 7 absorbants UV étudiés dans cette thèse. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec. 45

Tableau 7. Propriétés physico-chimiques des 5 muscs polycycliques étudiés : galaxolide (HHCB), célestolide (ADBI), OTNE, tonalide (AHTN) et cashmeran (DPMI). 49

Tableau 8. Niveaux de contamination des sédiments riverains dans le monde par les muscs polycycliques étudiés dans cette thèse. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec. 51

Tableau 9. Propriétés physico-chimiques des pyréthrinoïdes étudiées : bifenthrine, cyperméthrine, deltaméthrine et perméthrine. 55

Table 10. Niveaux de contamination des sédiments riverains de différents sites dans le monde par les pyréthrinoïdes. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec. 57

Tableau 11. Propriétés physico chimiques des 2 alkylphénols étudiés : nonylphénol (4n-NP) et octylphénol (4-t-OP). 59

Tableau 12. Niveaux de contamination des sédiments riverains dans le monde et dont le Liban par les alkylphénols au niveau des sédiments des rivières dans le monde. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec. 61

Tableau 13. Propriétés physico-chimiques des 2 biocides (irgarol et MTCS) étudiés. 63

Tableau 14. Niveaux de contamination par les biocides (irgarol et MTCS) au niveau des sédiments riverains dans le monde. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec. 65

Tableau 15. Propriétés physico-chimiques des 6 produits pharmaceutiques étudiés : carbamazépine (anti épileptique), diclofenac et acétaminophène (analgésiques), sulfaméthoxazole et ofloxacine (antibiotiques) et atenolol (bêta-bloquant). 69

Tableau 16. Niveaux de contamination des eaux de surface dans le monde dont le Liban par les produits pharmaceutiques. Les concentrations sont exprimées en ng/L. 71

Tableau 17. Niveaux de contamination par les POPs et les contaminants émergents dans les cours d'eau libanais.....	75
Table 18. Caractéristiques et contexte d'usage des sols des 12 sites d'échantillonnage.....	83
Tableau 19. Les pourcentages en carbone organique total (COT) et de la fraction inférieure à 63µm mesurés sur les 12 sites en février et septembre.	115
Tableau 20. Paramètres analytiques optimisés pour les molécules étudiées.....	118
Tableau 21. Performances de la méthode d'analyse multirésidus : les limites de détection et de quantification instrumentales (LODi et LOQi) exprimés en pg injecté, et de la méthode (LODm et LOQm) exprimés en ng/g de poids sec de sédiment.....	119
Table 22. Comparaison des limites de détection avec une autre méthode d'analyse équivalente.	120
Tableau 23. Rendements d'extraction des deutérées avec les 2 solvants d'extraction.	123
Tableau 24. Effets de matrice et linéarité obtenus pour les solvants acétone/heptane et le dichlorométhane (DCM) et les répétabilités (%) pour chaque molécules.	124
Table 25. Classes thérapeutiques, types d'ionisation, ions de quantification et de confirmation, temps de rétention, limites de détection et de quantification instrumentales et de la méthode et les rendements des molécules de produits pharmaceutiques (selon Branchet et al., (2019)).....	127

Liste des figures

Figure 1. Structure des 16 HAPs classés prioritaires par l'USEPA : naphthalène (Naph), acénaphthylène (Acy), acénaphène (Ace), fluorène (Flu), phénanthrène (Phe), anthracène (Ant), fluoranthène (Flt), pyrène (Pyr), Benzo(a)anthracène (B(a)A), chrysène (Chr), benzo(b)fluoranthène (B(b)F), benzo(k)fluoranthène (B(k)F), benzo(a)pyrène (B(a)P), dibenzo(ah)anthracène (DBA), benzo(ghi)pérylène (B(ghi)P) et indéno(1,2,3, cd) Pyrène (Ind).....	26
Figure 2. Structure des PCBs prioritaires pour l'USEPA : PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 et PCB 180.	33
Figure 3. Voies d'entrée et de répartition des PCBs dans l'environnement selon Reddy et al., (2019).	35
Figure 4. Structure des absorbants UV étudiés : EHMC, EHS, 4-MBC, OD PABA et OC (filtres UV) et UV-P et UV-326 (stabilisateurs UV). Source : Chemspider (http://www.chemspider.com/Default.aspx)	41
Figure 5. Structure des muscs polycycliques étudiés : galaxolide (HHCB), célestolide (ADBI), OTNE, tonalide (AHTN) et cashmeran (DPMI). Source : Chemspider (http://www.chemspider.com/Default.aspx).	47
Figure 6. Structure de la pyréthrine (Romdhane and Gourdon, 2002).....	52
Figure 7. Structure des pyréthrinoïdes étudiées : bifenthrine, cyperméthrine, deltaméthrine et perméthrine. Source : Chemspider (http://www.chemspider.com/Default.aspx).....	53
Figure 8. Structure des 2 alkylphénols étudiés : nonylphénol (4n-NP) et octylphénol (4-t-OP). Source : Pubchem (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov).	58
Figure 9. Structures des 2 biocides étudiés : irgarol et méthyl triclosan (MTCS). Source : Sigma-Aldrich (www.sigmaaldrich.com).....	62
Figure 10. Structure des produits pharmaceutiques étudiés ; carbamazépine (anti épileptique), diclofenac et acétaminophène (analgésiques), sulfaméthoxazole et ofloxacine (antibiotiques) et atenolol (bêta-bloquant).. Source : Chemspider (http://www.chemspider.com/Default.aspx).	67

Figure 11. Positionnement des rivières au Liban (CNRS, 2005).....	79
Figure 12. Carte du réseau et de la topographie du fleuve (carte constituée par le logiciel QSIG (Système d'informations Géographiques).	80
Figure 13. Moyennes de précipitations mensuelles pour l'année 2017 obtenues du site : https://fr.tutiempo.net/climat/ws-401030.html	81
Figure 14. Carte d'usage du sol du bassin versant de la rivière Kadicha (carte construite par le logiciel QSIG).	82
Figure 15. Carte représentant les points de prélèvement de la rivière Kadicha construite par le système SIG (l'usage du sol est fourni par CNRS, 2010). Les points sont présentés par leur code : Ks pour Koussba, Bs pour Bchennine, Bk pour Bkeftine, Myt pour Meryata, Ar pour Ardeh, Mr pour Al Mardachyeh, Zgh pour Zgharta, T-Ab 1 et 2 pour Abou Samra, T-Mj pour Al Marjeh, EAA-1 et 2 pour l'estuaire.	84

Liste des acronymes

4-MBC : 4-méthylbenzylidène camphre

4n-NP : 4n-nonylphénol

4-t-OP : 4-t-octylphénol

Ace : Acénaphène

Acy : Acénaphthylène

ADBI : Céléstolide

AHTN : Tonalide

Ant : Anthracène

APs : Alkylphénols

B(a)A : Benzo(a)anthracène

B(a)P : Benzo(a)pyrène

B(b)F : Benzo(b)fluoranthène

BCF : Facteur de bioconcentration

B(ghi)P : Benzo(ghi)pérylène

B(k)F : Benzo(k)fluoranthène

BIF: Bifenthrine

BSAF : Facteur d'accumulation biote-sédiment

Chr : Chrysène

CL50 : Concentration létale pour 50% des individus étudiés

COT : Carbone organique total

CYP : Cyperméthrine

DBA : Dibenzo(ah)anthracène

DCE : Directive cadre de l'eau

DELT : Deltaméthrine

DPMI : Cashmeran

ECHA : European chemicals agency

EHMC : Ethylhexylméthoxycinnamate

EHS : Ethylhexylsalicylate

Flt : Fluoranthène

Flu : Fluorène

GC-MS/MS : Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem

HAPs : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HHCB : Galaxolide

Ind : Indéno(1,2,3, cd) Pyrène

LC-MS : Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse

MTCS : Méthyl triclosan

Naph: Naphtalène

NOEC : « No Observed Effect Concentration » (concentration sans effet observable)

OC : Octocrylène

OD PABA : Octyl Diméthyl Acide p-AminoBenzoïque

PBT : Potentiellement persistante, bioaccumulable et toxique

PCBs : Polychlorobiphényles

PER : Perméthrine

Phe : Phénanthrène

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

POPs : Polluants organiques persistants

POCIS : Polar organic chemical integrative sampler

Pyr : Pyrène

SPE : Solid Phase Extraction

SPSS: Statistical Package for Social Sciences

STEP: Station d'épuration

US EPA : Agence americaine de protection de l'environnement

UE : Union européenne

vPvB : “very persistent and very bioaccumulative”

Introduction générale

Les systèmes riverains sont des écosystèmes complexes d'une importance écologique, économique, sociale et politique. Les rivières dans la fourniture de biens et de services essentiels tels que l'eau pour les usages domestiques, la production hydroélectrique, l'irrigation et les activités récréatives ont permis les développements socio-économiques des sociétés humaines au voisinage des rivières. Les conséquences de ce développement sont une croissance démographique ainsi que des perturbations des bassins versants provenant des activités agricoles, d'élevage, industrielles et urbaines. Les rivières méditerranéennes impactées depuis des décennies par les activités humaines, constituent un cas particulier de rivières, avec des variations importantes et rapides du débit hydrologique et des caractéristiques chimiques au cours de l'année (Nicolau et al., 2006). Les activités anthropiques au niveau des rivières méditerranéennes ont entraîné des changements dans la géomorphologie fluviale, la dynamique de la matière organique ainsi qu'une augmentation de la salinité et de la pollution (Cooper et al., 2013). Alors que les grandes rivières sont des contributeurs majeurs de la pollution du milieu marin (Ludwig and Probst, 1998 ; Roy et al., 1999; Abril et al., 2002), les petites rivières méditerranéennes contribuent à la pollution, en particulier où la densité de population est élevée, à travers le transport des contaminants de la zone côtière vers le milieu marin (Kolpin et al., 2004; Nicolau et al., 2012). De surcroît, les cours d'eau des zones urbaines agissent comme des vecteurs de polluants vers l'environnement avoisinant (Kim et al., 2011). La contamination des petites rivières méditerranéennes s'avère ainsi une préoccupation majeure dans les pays du bassin méditerranéen.

Parmi la large gamme de polluants trouvés au niveau des rivières, sont distingués les nutriments, les bactéries, les métaux lourds, les « polluants organiques persistants » (comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et les polychlorobiphényles (PCBs)), les produits de soins personnels (absorbants ultraviolets, fragrances), les insecticides (pyréthrinoides), les surfactants (alkylphénols), les biocides et les produits pharmaceutiques. Les HAPs peuvent être d'origine naturelle (diagénèse ou biogénèse) ou anthropique. Les HAPs d'origine anthropique et les PCBs arrivent essentiellement au milieu aquatique à travers les apports en eaux usées industrielles et les ruissellements urbains (Barbosa et al., 2012 ; Liu et al., 2015). Ils peuvent arriver au milieu aquatique aussi par les processus de déposition atmosphériques (Maher and Aislabie, 1992; Totten et al., 2006). Les produits de soins personnels, les surfactants et les produits pharmaceutiques atteignent les eaux de surface des

rivières principalement à travers les apports en eaux usées domestiques (Slack et al., 2005; Topp et al., 2008; Conley et al., 2008). De surcroît, les produits pharmaceutiques utilisés pour les activités d'élevage peuvent atteindre les systèmes riverains à travers les ruissellements de surface (Hirsch et al., 1999). Les insecticides tels que les pyréthrinoïdes arrivent au milieu aquatique principalement à travers les processus de déposition sèche et humide et les ruissellements agricoles (Majewski et al., 1998 ; Chalányová et al., 2006).

Les polluants organiques persistants ont été surveillés et réglementés dans presque toutes les régions du monde au cours des dernières décades, pour cela ils sont souvent désignés par le terme «contaminants historiques» (Jones and De Voogt, 1999; Lohmann et al., 2007). En effet, ils font partie de réglementations internationales (convention de Stockholm et la convention d'OSPAR) et nationales (la directive cadre sur l'eau (DCE) pour la surveillance des bassins versants). D'autres molécules dites émergents ne font pas l'objet de programme de surveillance organisée (Pintado-Herrera et al., 2016). Cependant certains pays ont tenté de sélectionner certaines substances prioritaires (Taheran et al., 2018). Pour cela, de nouvelles normes de qualité environnementales (NQE) ont été établies récemment par la directive 2013/39/CE à travers l'élaboration d'une liste de vigilance à actualiser chaque 2 années, composée de substances à surveiller au sein d'un nombre de sites de l'Union Européenne afin d'établir de nouvelles priorités. Parmi ces substances émergentes se trouve le cas des produits de soins personnels, surfactants, biocides et des produits pharmaceutiques. Ces substances ont récemment fait l'objet d'une attention particulière suite aux constats de leur ubiquité environnementale, leur pseudo-persistance suite à leur usage continu et de leur toxicité chronique potentielle encore difficile à évaluer (Pal et al., 2014 ; Molins-Delgado et al., 2014).

Parmi ces 2 groupes de contaminants « historiques » et « émergents », les molécules présentent des propriétés physico-chimiques différentes conduisant à un devenir différent dans l'environnement aquatique. Les polluants organiques persistants et certains produits de soins personnels plutôt lipophiles ont tendance à s'adsorber aux matières en suspension et s'accumuler au niveau des sédiments posant un risque pour les espèces benthiques. Ces molécules peuvent être bioaccumulables dans les organismes vivants et pour certaines bio transférables à travers les chaînes alimentaires (Peng et al., 2017). Certains HAP et PCB présentent un risque les écosystèmes en raison de leur potentiel cancérigène (Sindermann, 2005). D'autres molécules plus hydrophiles comme les produits pharmaceutiques se trouvent préférentiellement au niveau

de la colonne d'eau. Le risque posé par ces produits sur les espèces aquatiques réside dans leurs effets néfastes potentiels encore peu documentés notamment lorsqu'ils sont présents dans un mélange dans le milieu aquatique avec d'autres types de contaminants (Madureira et al., 2012 ; Deblonde et Hartemann, 2013 ; Petersen et al., 2014).

Dans ce contexte, l'objectif de la thèse est de caractériser l'impact des activités anthropiques sur la qualité d'une petite rivière méditerranéenne à travers l'étude de la contamination et l'évaluation du risque environnemental potentiel par les polluants organiques persistants et les contaminants émergents.

L'étude de cas se construit sur le bassin versant de la rivière Kadicha au nord du Liban. La gestion des eaux usées et des déchets solides est absente au niveau de ce site. Les eaux usées municipales et industrielles sont rejetées directement dans le cours de la rivière sans traitement préalable (Naja and Volesky, 2013). Les déchets solides du nord Liban sont stockés dans une zone de décharge à ciel ouvert adjacente à l'embouchure de la rivière Kadicha et occupant une superficie de 60 000 m² (Halwani et al., 2020). Cette zone de décharge reçoit en moyenne 450 tonnes de déchets par jour et le lixiviat généré est rejeté dans le cours d'eau au niveau de l'estuaire de la rivière (Halwani et al., 2020). De surcroît, l'aval du bassin versant a subi une urbanisation considérable en dépit de l'agriculture pendant les dernières décades (UNEP, 2009). Cette urbanisation est devenue accrue suite à la croissance démographique après l'arrivée des réfugiés syriens : Selon le dernier rapport de l'agence des nations unies pour les réfugiés, le nombre de réfugiés syriens au nord du Liban, enregistrés auprès de l'UNHCR au 30 juin 2016, y compris 7% pour les Syriens déplacés non enregistrés vivant dans des zones d'habitat informel, atteint 255194 personnes (AEMS, 2017). Cette augmentation démographique peut engendrer des décharges de volumes plus importants d'eaux usées ainsi que des quantités plus importantes de déchets solides. Pour toutes ces raisons, la rivière Kadicha s'avère être un site exemplaire de petite rivière méditerranéenne affectée par l'urbanisation rapide et la croissance démographique sans gestion des eaux usées.

Le manuscrit se présente ainsi de la manière suivante :

Le **Chapitre 1** est consacré à une synthèse bibliographique sur les caractéristiques des polluants organiques persistants et des contaminants émergents. Parmi les polluants organiques persistants, les principaux contaminants de type hydrocarbures aromatiques polycycliques et

polychlorobiphényles et parmi les contaminants émergents, les principaux polluants de types absorbants UV, muscs polycycliques, pyréthrinoides, alkylphénols, biocides et produits pharmaceutiques sont étudiés dans cette thèse. Pour chaque type de contaminants le comportement dans l'environnement des systèmes aquatiques ainsi que les niveaux d'occurrence dans les rivières sont présentés. Les niveaux de contamination des cours d'eau libanais par ces types de contaminants sont présentés à la fin de ce chapitre.

Le **Chapitre 2** présente le site d'étude à travers une description morphologique du bassin versant de la rivière Kadicha et la stratégie d'échantillonnage élaborée. La description de la qualité des eaux de surface des sites d'échantillonnage en termes de paramètres physico-chimiques et des niveaux d'occurrence de bactéries indicateurs de pollution est présentée sous la forme d'un article scientifique « Evaluation de la qualité des eaux de surface de la rivière Kadicha ».

Le **Chapitre 3** décrit le développement analytique et la validation d'une méthode d'analyse multirésidus appliquée aux échantillons environnementaux de la rivière Kadicha afin de déterminer qualitativement et quantitativement les polluants organiques persistants et les contaminants émergents sélectionnés.

Le **Chapitre 4** est consacré aux résultats de ces travaux: l'étude de la contamination des sédiments et des eaux de surface de la rivière par les 2 groupes de polluants sélectionnés ainsi que l'évaluation du risque environnemental potentiel associé à la présence de ces contaminants. Ce chapitre est rédigé sous la forme de 2 articles scientifiques: « Occurrence and ecological risk assessment of emerging and legacy contaminants in the Kadicha river in Lebanon » et « Occurrence and ecological risk assessment of pharmaceutical products in the Kadicha river in Lebanon ».

Le **chapitre 5** est dédié aux conclusions et perspectives de cette thèse.

Chapitre 1. Synthèse bibliographique

1.1. Définitions et contexte réglementaires des polluants organiques persistants et des contaminants émergents

La contamination des rivières par les composés chimiques est devenue une préoccupation publique majeure dans presque toutes les régions du monde (Loos et al., 2009). Ceci est en raison des effets inconnus à long terme des composés chimiques sur la vie aquatique et sur la santé humaine (Schwarzenbach et al., 2006 ; Kolpin et al., 2002; Richardson, 2007). Parmi les composés chimiques qui ont reçu une attention particulière on trouve les polluants organiques persistants et les contaminants émergents.

Les polluants organiques persistants (POPs) renferment des substances chimiques soit synthétisées pour leur usage à des fins industriels ou agricoles (les polychlorobiphényles, les pesticides organochlorés...) soit produits par des procédés industriels et la combustion (les dioxines, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)...) soit naturellement présents (HAPs) (US EPA¹). Leur production et leur usage ont subi une augmentation importante après la fin de la deuxième guerre mondiale. Selon l'organisation mondiale de la santé (WHO, 2008) et la convention de Stockholm² (convention des Nations-Unies sur l'environnement), une substance appartient au groupe des POPs si elle répond aux critères suivants :

- **Persistance** : Ces composés sont persistants dans l'environnement, et leur dégradation peut durer des décades ;
- **Ubiquité** : Les POPs sont transportés par les matrices environnementales (air, sol, eau) sur de longues distances entraînant la contamination des tissus et des compartiments environnementaux sur une échelle mondiale ;
- **Lipophile** : les POPs ont tendance à s'accumuler préférentiellement au niveau des matrices solides et en particulier au niveau des sédiments et des tissus adipeux ;
- **Bioaccumulation et biomagnification**: les POPs se retrouvent à des concentrations plus élevées à travers la chaîne alimentaire. Les poissons, les oiseaux prédateurs, les mammifères et les humains se trouvant en haut de la chaîne alimentaire, présentent potentiellement les concentrations les plus élevées ;

¹ USEPA: <https://www.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-global-issue-global-response>

² Convention de Stockholm : <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>

- Toxicité : Ces composés sont toxiques pour les humains et la faune. Les épreuves d'intoxications "Yusho" et "Yu Cheng", par les PCBs ont été enregistrées en Chine, Taiwan et au Japon: Des femmes enceintes exposées aux PCBs ne présentaient pas de symptômes mais leurs nouveau-nés présentaient des troubles du développement (WHO, 2008). De plus leurs effets cancérogènes, mutagènes et toxiques pour le système immunitaire ont été reportés (Wang et al., 2007).

En raison de ces propriétés bien documentées, les POPs sont classés prioritaires par l'agence de protection de l'environnement USEPA¹. Ils font l'objet de plusieurs réglementations internationales : La convention de Stockholm² des nations unies du 22 mai 2001 entrée en vigueur le 17 mai 2004, met en place une liste de 21 POPs à éliminer ou à limiter ; de même l'outil DYNMEC de la Convention OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est du 22 septembre 1992 et entrée en vigueur le 25 mars 1998 met en place certains groupes de composés POPs (les organométaux, les paraffines chlorés à chaîne courte et les polychlorobiphényles) dont l'usage doit être interdit (OSPAR Commission, 2009). Les POPs font aussi l'objet de réglementations européennes : en terme de surveillance réglementaire des milieux aquatiques, ils figurent sur la liste prioritaire de la directive cadre sur l'eau (DCE) pour la surveillance des bassins versants : la directive cadre de l'eau 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil établissant du 16 décembre 2000 des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. De plus, le Règlement POP (CE n°850/2004) interdit la production, la mise sur le marché et l'utilisation des substances qui figurent sur la liste de l'annexe I soit en tant que telles, soit dans des préparations, soit sous forme de constituant d'articles (article 3.1, ministère de la transition écologique et solidaire en France³). Parmi les POPs interdits on peut citer les polychlorobiphényles (PCBs) dont la production a été interdite à la fin des années 1970 et au début des années 1980 en raison de leur persistance, leur bioaccumulation à travers la chaîne alimentaire et leur toxicité (Reddy et al., 2019).

La production et l'usage de certains POPs sont ainsi interdits ou limités dans la plupart des pays d'où leur désignation par le terme « contaminants historiques ».

³ Ministère de la transition écologique et solidaire en France (<https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/polluants-organiques-persistants-pop>)

« Les contaminants émergents » constituent un groupe de composés chimiques détectés dans l'environnement mais ne faisant pas partie d'une surveillance organisée. Cependant, leur réglementation future dépend des recherches sur leur écotoxicité, leur toxicité ainsi que le suivi régulier de leur occurrence dans les différents compartiments environnementaux (réseau Norman⁴ : Réseau de laboratoires de référence, centres de recherche et organisations apparentées pour la surveillance des substances environnementales émergentes). Les effets écotoxicologiques, le devenir et le comportement de ces substances ne sont pas clairement identifiés, ce qui peut expliquer leur absence des programmes de surveillance régulières internationaux (Geissen et al., 2015 ; Pintado-Herrera et al., 2016). Une substance chimique reste «émergente» tant que les informations relatives à cette substance incluant les problèmes potentiels associés qu'elle pourrait causer sont mal documentés dans la littérature scientifique (Sauvé and Desrosiers, 2014). Ces molécules synthétisées renferment principalement des produits pharmaceutiques, des produits de soins personnels, des plastifiants, des additifs alimentaires, des surfactants, des détergents, des désinfectants, des retardateurs de flamme, des pesticides et des hormones naturelles et synthétiques (Farré et al., 2008). Ils sont alors largement utilisés dans notre vie quotidienne, entraînant ainsi leur introduction de manière continue et croissante dans l'environnement ce qui leur confère leur caractère « pseudo-persistant » (Taheran et al., 2018). La détection des contaminants émergents dans la biosphère au cours de la dernière décade a reçu une attention particulière (Poynton and Robinson, 2017 ; Farré et al., 2008). Ces molécules arrivent dans les matrices environnementales, eaux, sols et sédiments principalement à travers les effluents des stations d'épuration non conçues pour le traitement de ces substances à de faibles concentrations dans les eaux usées (Suárez et al., 2008 ; Tondera et al., 2017 ; Deblonde et al., 2011). En raison de leur occurrence et de leur toxicité potentielle, certains pays ont tenté de réduire leurs rejets dans l'environnement à travers la sélection de certaines substances prioritaires (Taheran et al., 2018): La liste de surveillance de la décision 2015/495/UE de l'Union Européenne identifie un filtre ultraviolet organique l'« EHMC » parmi les substances prioritaires; La directive 2013/39 / UE inclut une pyréthrinoloïde la « cyperméthrine » comme substance prioritaire et la Directive cadre de l'eau 2008/105 / CE du parlement européen et du conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de la politique de l'eau identifie les nonylphénols et les octylphénols comme des substances dangereuses jugées

⁴ Réseau Norman : <https://www.norman-network.net/?q=node/19>

prioritaires. L'établissement d'une liste de vigilance, composée de substances à surveiller au sein d'un nombre de sites de l'Union Européenne afin d'établir de nouvelles priorités, a été introduit dans cette directive : la première liste de surveillance établie le 14 décembre 2014, comportait trois médicaments (le diclofénac, le 17- β -œstradiol et le 17- α éthinyloestradiol) et trois macrolides (érythromycine, clarithromycine, azithromycine). La décision d'exécution relative aux substances soumises à surveillance, au niveau de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau a été publiée le 20 mars 2015. La liste de surveillance a été complétée par les macrolides surtout du côté de RdM. Chaque deux années, cette liste doit être actualisée. Après la révision de la liste de vigilance en juillet 2018, le diclofénac a été retiré et 2 antibiotiques (amoxicilline et ciprofloxacine) ont été ajoutés. L'inclusion des antibiotiques est conforme au Plan d'action européen contre la résistance aux antimicrobiens (AMR), qui soutient l'utilisation des listes de surveillance "watch list" pour « améliorer les connaissances sur la présence et la propagation des antimicrobiens dans l'environnement ».

La présence des contaminants émergents dans les sols, les sédiments et les eaux de surface (Suárez et al., 2008 ; Tondera et al., 2017) a été largement documentée. Leur usage de manière croissante combinée avec la réduction d'usage et même parfois l'arrêt d'usage (cas des PCBs) des POPs a fait l'objet d'une nouvelle problématique scientifique : En quoi ces contaminants émergents contribuent à la pollution des milieux aquatiques et à l'évolution de la toxicité pour les organismes vivants par rapport aux POPs? Pour cela des études comparatives entre ces 2 groupes de composés ont été effectuées au niveau des matrices environnementales abiotiques (eaux et sédiments) des rivières (Pintado-Herrera et al., 2017b ; Babut et al., 2019 ; Cristale et al., 2013) et des milieux marins (Pintado-Herrera et al., 2017a ; Mo et al., 2019 ; Dachs and Méjanelle, 2010 ; Combi et al., 2016) ainsi qu'au niveau des organismes vivants dans les milieux aquatiques (Gewurtz et al., 2011 ; Trumble et al., 2012 ; Ren et al., 2013 ; Munschy et al., 2015). En raison de la complexité des matrices étudiées (surtout sédiments) et la présence de certains contaminants émergents à de faibles concentrations, des méthodes d'analyses multirésidus sensibles et capables de détecter simultanément les 2 groupes de composés ont été développées (Cristale and Lacorte, 2013 ; Pintado-Herrera et al., 2016 ; Zhang et al., 2015). Afin d'avoir une idée sur l'aperçu global de contamination par les POPs et les contaminants émergents sur un site donné, certaines études ont établi les inventaires de masse relatifs à chacun des contaminants

étudiés (Combi et al., 2016; Pintado-Herrera et al., 2017b). Selon la littérature, les niveaux de contamination par les POPs sont plus importants que ceux décrits par les contaminants émergents dont l'occurrence est associée aux activités anthropiques et urbaines (Pintado-Herrera et al., 2017b ; Babut et al., 2019 ; Pintado-Herrera et al., 2017a ; Mo et al., 2019 ; Combi et al., 2016). Dans ces études, les hydrocarbures aromatiques polycycliques constituent le contributeur majeur des POPs dans les sédiments. L'évaluation du risque potentiel pour les espèces benthiques associé à ces 2 groupes de polluants a été plus rarement réalisé (Combi et al., 2016 ; Pintado-Herrera et al., 2017a ; Pintado-Herrera et al., 2017b). D'après ces études, les risques associés aux POPs sont plus importants que ceux associés aux contaminants émergents. En effet, seulement quelques contaminants émergents aujourd'hui renseigné comme les alkylphénols et l'EPMC posent des risques significatifs pour les espèces benthiques. Malgré la réduction de leur utilisation, les POPs constituent encore des contributeurs majeurs à la pollution du milieu aquatique et aux risques environnementaux associés. Ceci peut être expliqué par leur tendance à s'accumuler au niveau des sédiments ainsi que leur résistance aux processus de dégradations photochimiques et biologiques (Nemr et al., 2007). Pour cela, le suivi régulier de l'occurrence de ces polluants et des risques environnementaux associés est recommandé (Pintado-Herrera et al., 2017a). De plus, l'utilisation croissante et continue de nouveaux produits chimiques émergents se substituant aux molécules POPs interdites, nécessitent également un suivi régulier en termes d'occurrence et de risques environnementaux associés (Pintado-Herrera et al., 2017b). Cependant, l'évaluation du risque potentiel pour les espèces benthiques peut faire face à certaines limites. En effet, la rareté des données de toxicité des contaminants émergents pour les espèces benthiques peut empêcher l'évaluation du risque potentiel associé, d'où la nécessité des études écotoxicologiques sur ces contaminants afin d'affiner les évaluations du risque environnemental (Combi et al., 2016). De plus, la présence simultanée de certains contaminants peut provoquer des effets synergiques ou antagonistes sur leur toxicité (Cristale et al., 2013). Pour cela, l'évaluation des risques environnementaux des mélanges complexes de POPs et de contaminants émergents ainsi que la recherche des effets combinés de certains produits chimiques constituent actuellement une question de recherche forte pour la communauté scientifique (Hutchinson et al., 2013).

Dans ce chapitre les POPs et les contaminants émergents seront traités dans deux sous parties. Parmi les POPs, les HAPs et les PCBs seront traités et parmi les contaminants émergents, les

absorbants ultraviolets (filtres et les stabilisateurs ultraviolets), les muscs polycycliques, les pyréthriinoïdes, les alylphénols, les biocides et les produits pharmaceutiques seront traités.

1.2. Les polluants organiques persistants

1.2.1. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

La pollution par les hydrocarbures pétroliers a fait l'objet de nombreux travaux au cours des dernières décades en raison de leur usage comme source d'énergie (Aly Salem et al., 2014). Le pétrole et les autres combustibles fossiles sont les principales sources d'entrée des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) dans la nature, et 0,2 à 7% du poids du pétrole constitue ces polluants (Baniemam et al., 2017).

Les HAPs sont des molécules organiques neutres apolaires, constituées de 2 ou plusieurs cycles aromatiques (figure 1), ubiquitaires dans l'environnement (INERIS, 2005⁵). Ces molécules sont apportées dans l'environnement à travers des processus naturels (diagénèse ou biogénèse) ou anthropiques (Ravindra et al., 2008). Parmi les sources anthropiques, il existe 2 sources principales : pyrolytique et pétrogénique. Les HAPs d'origine pyrolytique, sont générés par une combustion incomplète de la matière organique (par exemple, le charbon, le pétrole et le bois), alors que les HAPs d'origine pétrogénique sont dérivés des produits pétroliers bruts introduits dans les milieux aquatiques (Barakat et al., 2011). Les HAPs d'origine pyrolytique (combustion incomplète de matière organique) ont souvent un poids moléculaire élevé (4 à 6 cycles aromatiques), tandis que les HAPs d'origine pétrogénique (déversements pétroliers) sont de faible poids moléculaire (2 à 3 cycles aromatiques) (Souza et al., 2018).

En raison de leurs propriétés cancérogène et mutagène (IARC, 1999; Straif et al., 2005), les HAPs sont réglementés par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (USEPA) qui a classé 16 HAPs sur la liste des polluants prioritaires, pour lesquels des critères de qualité de l'eau ambiante doivent être établis et les limites des effluents doivent être respectées (United States Environmental Protection Agency (EPA), 2001). Ces 16 HAPs sont: naphtalène, acénaphène, acénaphylène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(ghi)pérylène, indéno[1,2,3-c,d]pyrène. Dans le cadre de la

⁵ INERIS, 2005. Les HAPs, Guide méthodologique, Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines

Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontière à Longue Distance (CEE-NU), le Protocole d'Aarhus sur les Polluants organiques persistants de 1998 ainsi que le règlement CE n°850/2004 du Parlement européen et du Conseil du 29 Avril 2004, 4 HAPs sont réglementés (le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène). Cependant 4 HAPs sont ajoutés (le benzo(g,h,i)pérylène, fluoranthène, dibenzo(a,h)anthracène et benzo(a)anthracène) aux précédents composés et sont définis dans l'annexe 1 de l'arrêté du 7 juillet 2009 relatif aux modalités d'analyse dans l'air et dans l'eau dans les ICPE (Installation classée pour la protection de l'environnement) et aux normes de référence selon la réglementation française (CITEPA⁶). Les 16 HAPs prioritaires seront recherchés dans la présente étude.

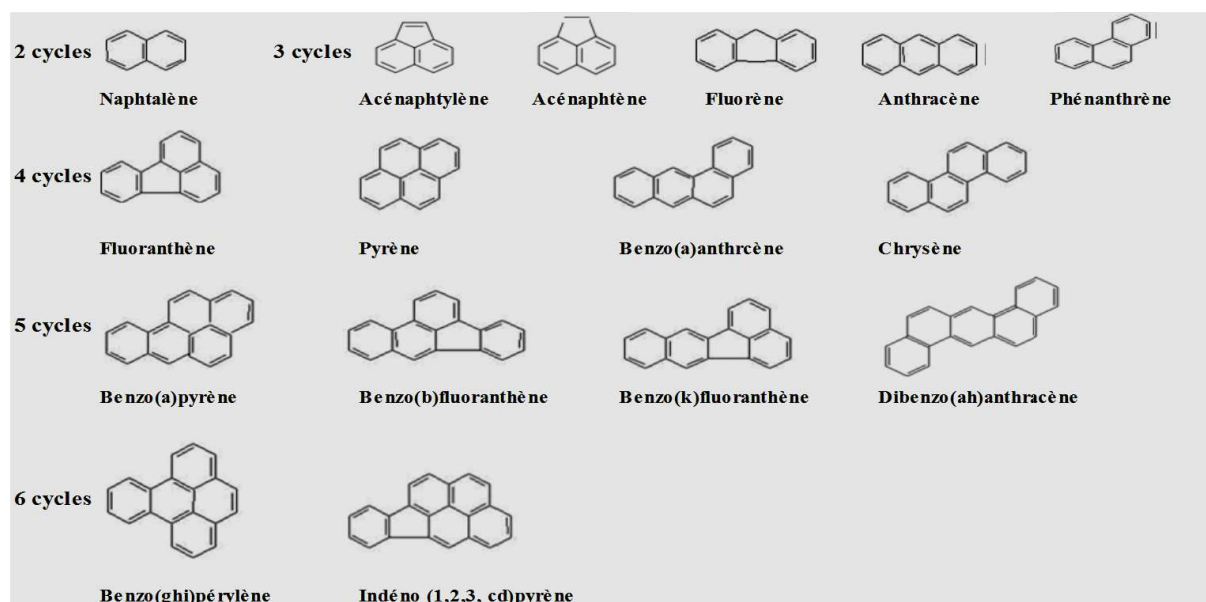


Figure 1. Structure des 16 HAPs classés prioritaires par l'USEPA : naphtalène (Naph), acénaphthylène (Acy), acénaphtène (Ace), fluorène (Flu), phénanthrène (Phe), anthracène (Ant), fluoranthène (Flt), pyrène (Pyr), Benzo(a)anthracène (B(a)A), chrysène (Chr), benzo(b)fluoranthène (B(b)F), benzo(k)fluoranthène (B(k)F), benzo(a)pyrène (B(a)P), dibenzo(ah)anthracène (DBA), benzo(ghi)pérylène (B(ghi)P) et indéno(1,2,3, cd) Pyrène (Ind).

Sources des HAPs

En général, les HAPs générés par les activités anthropiques sont émis sous forme de mélange dans l'environnement attribué à des sources pétrogéniques et/ou pyrolytiques (Tobiszewski et

⁶ CITEPA, Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique : <https://www.citepa.org/fr/air-et-climat/polluants/polluants-organiques-persistants/hydrocarbures-aromatiques-polycycliques>

Namieśnik, 2012). L'identification des sources des HAP dans l'environnement s'avère nécessaire pour contrôler leur contribution (Zhang et al., 2016). Pour cela, plusieurs outils sont utilisés afin de discriminer les sources pyrolytiques et pétrogéniques dans les matrices environnementales (Yunker et al., 2002). Le rapport entre les concentrations des HAPs de faible poids moléculaire (2-3 cycles aromatiques) et de poids moléculaire élevé (4-6 cycles aromatiques) peut être utilisé afin d'identifier leurs sources: un ratio > 1 indique une source pétrogénique alors qu'un ratio < 1 indique une source pyrolytique (Ramzi et al., 2017). De plus, les rapport moléculaires tels que les ratios $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$, $\text{Flt}/\text{Flt}+\text{Pyr}$, $\text{Ind}/(\text{Ind}+\text{BghiP})$ et $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$ sont largement utilisés dans la littérature : Un ratio pour $\text{Ant}/\text{Ant} + \text{Phe} > 0,1$ indique une source pyrolytique, alors qu'un rapport $< 0,1$ indique une source pétrogénique ; de même un ratio $> 0,5$ pour $\text{Flt} / \text{Flt}+ \text{Pyr}$ indique une origine pyrolytique alors qu'un rapport $< 0,5$ indique une origine pétrogénique (Yunker et al., 2002 ; Maciel et al., 2015).

Ces ratios seront utilisés dans la présente étude pour l'interprétation des résultats obtenus.

Comportement dans l'environnement

Les HAP sont introduits dans l'eau de surface par les phénomènes de déposition atmosphérique, les déversements des effluents municipaux et industriels, des égouts, des déversements pétroliers, du transport maritime et du lessivage des sols notamment issus du trafic routier (Maher and Aislabie, 1992 ; Manoli and Samara, 1999; Zhou and Maskaoui, 2003). Ensuite, leur répartition à travers les matrices environnementales et leur transport dépendent de leurs propriétés physico-chimiques, tels que la solubilité, la constante d'Henry, le coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow}$) et le coefficient de partage du carbone organique ($\log K_{oc}$) (INERIS, 2005). Les principales propriétés physico-chimiques des 16 HAPs classés prioritaires pour l'US EPA, sont présentées dans le tableau 1. Les HAPs sont en général peu volatils, peu solubles et lipophiles qui ont tendance à s'adsorber sur les matrices solides et notamment les matières organiques (Chefetz et al., 2000, Accardi-Dey and Gschwend, 2002; Zhou and Maskaoui, 2003). De plus, quand leur poids moléculaire augmente, leur potentiel lipophile augmente ($\log K_{ow}$ augmente) et leur solubilité dans l'eau diminue (tableau 1). Par conséquent ils sont peu mobiles dans les sols (INERIS, 2005), et s'adsorbent facilement aux sédiments quand ils sont présents dans l'eau (Bihari et al., 2006). Les sédiments sont ainsi considérés des puits pour ces composés (Goswami

et al., 2016). Les HAPs sont persistants dans les sédiments en raison de leur structure chimique stable et de leur résistance inhérente à la décomposition biotique et abiotique (Baniemam et al., 2017). Cependant, les HAPs de faible poids moléculaire (2 à 3 cycles aromatiques) ne sont pas considérés persistants dans les sédiments en raison de leur solubilité plus élevée et leur faible stabilité face aux phénomènes de biodégradation (Zhang et al., 2016; Nguyen et al., 2014 ; Quantin et al., 2005). Leur accumulation dans les sédiments est influencée par la proximité des sites par rapport aux activités anthropiques (Goswami et al., 2016) et par la composition des sédiments (Ghosh and Hawthorne, 2010), tel que leur teneur en carbone, en matière organique ainsi que la taille des particules (Tsapakis et al., 2003; Qi et al., 2011). Ces caractéristiques ont une influence sur la capacité d'adsorption, du transport et de la dégradation des HAP dans les sédiments (Tam et al., 2001 ; Li et al., 2012): Les HAPs tendent à s'adsorber sur les sédiments contenant plus de carbone organique total (COT) (Baniemam et al., 2017), de plus ils s'adsorbent plus facilement sur les particules fines en raison de l'augmentation du rapport surface / volume (Xia and Wang, 2008). Plusieurs études révèlent des corrélations linéaires positives significatives entre le COT et la teneur en HAPs au niveau des environnements côtiers tels que les deltas (Nemr et al., 2007), les ports (Lohmann et al., 2005) et les estuaires (Oren et al., 2006). Cependant, d'autres études indiquent une teneur en HAPs plus importante au niveau des particules de plus grande taille ainsi que l'absence de corrélation significative entre la teneur en COT et la taille des particules avec les concentrations des HAPs dans les sédiments (Ahrens and Depree, 2004; Oren et al., 2006; Baniemam et al., 2017). Selon Baniemam et al., (2017), ces résultats contradictoires peuvent être expliqués par le facteur saison : en hiver, la teneur en limon peut jouer un rôle important dans la dispersion des HAPs dans les sédiments (Baniemam et al., 2017). De plus, les températures plus basses peuvent entraîner une dégradation des HAPs plus lente et une meilleure liaison aux particules (Parajulee et al., 2017).

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires pour l'US EPA : naphthalène (Naph), acénaphthylène (Acy), acénaphtène (Ace), fluorène (Flu), phénanthrène (Phe), anthracène (Ant), fluoranthène (Flt), pyrène (Pyr), Benzo(a)anthracène (B(a)A), chrysène (Chr), benzo(b)fluoranthène (B(b)F), benzo(k)fluoranthène (B(k)F), benzo(a)pyrène (B(a)P), dibenzo(ah)anthracène (DBA), benzo(ghi)pérylène (B(ghi)P) et indéno(1,2,3, cd) Pyrène (Ind). Les données sont reportées par l'INERIS, 2005.

HAP	Abréviations	N°CAS	Masse molaire moléculaire M (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/L)	Log Kow	Log Koc
Naphtalène	Naph	91-20-3	128,2	1,162	32	3,3	3,15
Acénaphthylène	Acy	208-96-8	152,2	1,194	3,93	4,07	1,4
Acénaphtène	Ace	83-32-9	154,2	1,024	3,42	3,98	3,66
Fluorène	Flu	86-73-7	166,2	1,203	1,9	6,58	6,2
Phénanthrène	Phe	85-01-8	178,2	1,172	1	4,45	4,15
Anthracène	Ant	120-12-7	178,2	1,240	0,07	4,45	4,15
Fluoranthène	Flt	206-44-0	202,3	1,236	0,27	4,9	4,58
Pyrène	Pyr	129-00-0	202,3	1,271	0,16	4,88	4,58
Benzo(a)anthracène	B(a)A	56-55-3	228,3	1,174	0,0057	5,61	5,3
Chrysène	Chr	218-01-9	228,3	1,274	0,06	5,16	5,3
Benzo(b)fluoranthène	B(b)F	205-99-2	252,3	-	0,001	6,04	5,74
Benzo(k)fluoranthène	B(k)F	207-08-9	252,3	-	0,0008	6,06	5,74
Benzo(a)pyrène	B(a)P	50-32-8	252,3	1,282	0,0038	6,06	6,74
Dibenzo(ah)anthracène	DBA	53-70-3	278,3	1,282	0,0005	6,84	6,52
Benzo(ghi)pérylène	B(ghi)P	191-24-2	276,3	-	insoluble	6,5	6,2
Indéno(1,2,3, cd) Pyrène	Ind	193-39-5	276,3	-	0,0008	6,58	6,2

Occurrence dans l'environnement

Des teneurs de la somme des 16 HAPs classés prioritaires pour l'US EPA trouvés dans les sédiments de différents sites dans le monde dont le Liban sont présentées dans le tableau 2.

D'après la littérature, les HAPs prioritaires sont présents dans les sédiments riverains à une concentration totale de quelques nanogrammes à quelques microgrammes par gramme de poids sec (p.s.) de sédiment. Au Liban, les concentrations trouvées dans les sédiments des zones de transition des rivières El Kebir, El Bared et Abou Ali (112-463 ng/g p.s.) (Amine et al., 2018) sont inférieures à celles trouvées dans les sédiments côtiers (Merhaby et al., 2015 ; Manneh et al., 2016) et les sols de surface (Soukarieh et al., 2018). Ces concentrations sont du même ordre que celles trouvées en Brésil (dos Santos Rodrigues et al., 2018) dont le site d'étude est influencé par les mêmes types activités urbaines et agricoles recensées au niveau des 3 rivières libanaises. Les concentrations des HAPs trouvées au niveau de ces rivières sont inférieures à celles trouvées dans les sédiments riverains en Chine, Malaisie, Taiwan, France, Espagne, Allemagne et Australie (Xu et al., 2016; Huang et al., 2017; Keshavarzifard et al., 2014; Tu et al., 2018; Net et al., 2015; Kanzari et al., 2014 ; Navarro et al., 2010 ; Y. Liu et al., 2013 ; Liu et al., 2017).. Dans ces sites fortement urbanisés et ou industrialisés, des concentrations en HAPs de l'ordre de quelques dizaines de µg/g p.s. ont été mesurées au niveau des rivières en France (jusqu'à 33700 ng/g p.s.) (Net et al., 2015), en Chine (jusqu'à 38541.61 ng/g p.s.) (Huang et al., 2017) et en Australie (jusqu'à 50200 ng/g p.s.) (Liu et al., 2017).

Tableau 2. Niveaux de contamination des sédiments en HAPs totaux pour différents sites dans le monde dont le Liban. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec.

Site	Matrice	Contexte	Concentrations	Référence
Liban				
Rivières El Kebir, El Bared et Abou Ali (environnement côtier exclu)	Sédiments de surface	riverains	Zone urbaine, activités agricoles, décharge de lixiviats	112-463 (Amine et al., 2018)
Port de Tripoli	Sédiment de surface	côtiers	Zone urbaine, activités de transport et de navigation, décharge de lixiviats et d'eaux usées	243 - 2965 (Merhaby et al., 2015)
Côtes des villes: Tripoli, Jounieh, Dora et Tyr	Sédiments de surface	côtiers	Zone urbaine, activités récréatives et industrielles	1,22-731,93 (Manneh et al., 2016)
Villes : Beyrouth, Bekaa, Mont Liban, Nord du Liban, Nabatiyeh et Sud du Liban	Sol de surface		Zone urbaine, activités agricoles et industrielles	33,47-4062,89* (Soukarieh et al., 2018)
Chine				
Rivière Beigang et Lianjiang	Sédiments de surface	riverains	plus grande ville de déchets électroniques, Combustion de ces déchets a ciel ouvert	181-3034 (Xu et al., 2016)
Rivière Huangpu dans la ville de Shanghai	Sédiments de surface	riverains	Zone urbaine, décharge d'eaux usées sanitaires mal et non traitées, effluents industriels et d'élevage	140,07-38541,61 (Huang et al., 2017)
Malaisie				
Rivière Prai	Sédiments de surface	riverains	Zone urbaine, activités récréatives et industrielles	1102-7938
Rivière Malakka	Sédiments de surface	riverains		716-1210
Taiwan				
Rivière Ho-Jin	Sédiments de surface	riverains	Zone urbaine, décharge d'eaux usées	160,3-1486 (Tu et al., 2018)
Rivière Love	Sédiments de surface	riverains		303,3-2160,6
France				
Rivière Deûle et Scarpe et canal Sensée	Sédiments de surface	riverains	Zone hautement industrialisée	6100-33700 (Net et al., 2015)
Rivière Huveaune	Sédiments de surface	riverains	Zone urbaine, activités agricoles et industrielles, décharge des eaux usées en période de crue	571,7-4234,9 (Kanzari et al., 2014)
Espagne , rivière Ebro	Sédiments de surface	riverains	Zone urbaine, activités agricoles, industrielles et de minière	10,22-17558,11 (Navarro et al., 2010)
Allemagne , rivière Ammer	Sédiments de surface	riverains	Zone agricole, chemin de fer, petites industries, décharge d'effluents des eaux usées	112-22900 (Y. Liu et al., 2013)
Australie , rivière de Brisbane	Sédiments de surface	riverains	Zone urbaine intensive, activités agricoles avec un environnement naturel	160- 50200 (Liu et al., 2017)
Brésil , rivière Amazon	Sédiments de surface	riverains	Zone urbaine, activités agricoles, industrielles d'élevage et de navigation, décharge des eaux usées industrielles et urbaines mal traitées	22,2-158,9 (dos Santos Rodrigues et al., 2018)

* 15 HAPs: le dibenzo(ah)anthracène exclu de l'étude à sa place le 2-Methylnaphthalène (2 MeNap) et le 1-Methylnaphthalène (1 MeNaph).

1.2.2. Les polychlorobiphényles

Les polychlorobiphényles (PCBs) sont des composés organiques synthétiques produits à partir des biphényles par le remplacement des hydrogènes par des atomes de chlore. Le nombre et la position des atomes de chlore sur les cycles phényle différencient les congénères des PCBs (figure 2). En raison de leur composition chimique stable et de leurs propriétés isolantes et résistantes à la chaleur, les PCBs ont été largement utilisés en industrie chimique et commerciale comme fluides caloporteurs, comme composants de transformateurs et condensateurs et comme additifs dans les peintures, les plastiques et le papier autocopiant ((Zhu et al., 2011) et (Zhu et al., 2012)). Ils peuvent être produits aussi en tant que sous-produits au cours de divers processus de combustion, à l'exception des synthèses industrielles (Wang et al., 2019). La production mondiale globale en PCBs a dépassé 1.3 millions tonnes (Breivik et al., 2002). Sept congénères de PCBs (PCB 118, 138, 153, 180, 28, 52 et 101), ont été sélectionnés par le Bureau Communautaire de Référence de la Commission Européenne (Bruxelles) comme étant des composés à rechercher en priorité dans les analyses de matrices organiques (sédiment, sang, chair, graisse) et ceci en raison de leur persistance et de leur abondance dans l'environnement ainsi que de leurs propriétés toxicologiques (INERIS, 2011⁷). En effet ces « PCBs indicateurs » représentent 80% des PCBs totaux (INERIS, 2011). Ces PCBs indicateurs ont été sélectionné par l'agence de protection de l'environnement (EPA) afin de couvrir une vaste gamme de chloration et en tenant compte de leurs concentrations relativement élevées dans les échantillons de sédiments (Rayne and Ikonomou, 2003). Ces PCBs indicateurs font partie également de la liste d'OSPAR). Les congénères de PCBs prioritaires traités dans la présente étude sont : PCB 52, 101, 138, 153 et 180. La structure de ces congénères est présentée dans la figure 2.

⁷ INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB), DRC-11-118962-11081A, 89 p. (<http://rsde.ineris.fr/>).

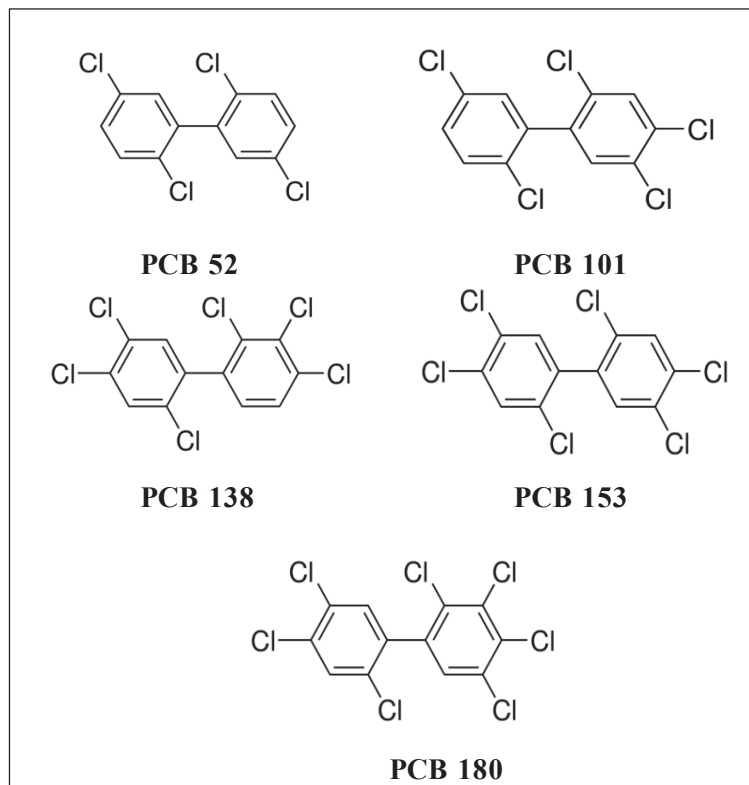


Figure 2. Structure des PCBs prioritaires pour l'USEPA : PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 et PCB 180.

Comportement dans l'environnement

Les voies d'entrée des PCBs dans l'environnement ainsi que leur transfert entre les différents compartiments environnementaux et leur bioaccumulation à travers la chaîne alimentaire sont présentés dans la figure 3.

Les PCBs sont introduits dans l'environnement à travers leur décharge dans les cours d'eau via les égouts ainsi que les déversements accidentels (Reddy et al., 2019). Les propriétés physico-chimiques des PCBs étudiés sont présentées dans le tableau 3. Vu leur caractère hydrophobe ($\log K_{ow} > 4,46$), les PCBs ont tendance à s'adsorber préférentiellement à la phase particulaire quand ils sont dans l'eau. Il a été montré que les sédiments de surface constituent la voie principale d'accumulation des PCBs (Vane et al., 2007 ; Cardellicchio et al., 2007 ; Zhao et al., 2010). Cependant, le degré de chloration a une influence sur l'adsorption des PCBs au niveau des sédiments (Reddy et al., 2019): Les PCBs les moins chlorés sont plus solubles et volatiles (tableau 3) et leur transport peut se faire plus facilement par les ruissellements de surface et par

voie atmosphérique ; au cours de leur transport atmosphérique, les congénères les moins chlorés sont dégradés par les radicaux hydroxyles (Mandalakis et al., 2003). Une faible proportion des congénères les moins chlorés est observée dans les sédiments (Jönsson et al., 2003). De plus les propriétés physico-chimiques des sédiments peuvent contrôler la capacité d'adsorption des PCBs (Neira et al., 2018). Des corrélations significatives ont été observées entre les teneurs en PCBs et certaines propriétés des sédiments: la teneur en sable, le carbone de la biomasse microbienne (CBM), le COT, le carbone noir et les carbohydrates totaux (Hung et al., 2006; Wang et al., 2019). Cependant, la corrélation entre la teneur en PCBs et le COT peut être masquée par d'autres caractéristiques géochimiques tels que la composition du sédiment en matières organiques qui peut exercer un rôle plus important que le COT (Landrum and Faust, 1991 ; Vane et al., 2007). De même, les apports ponctuels en ces contaminants peuvent masquer la corrélation COT-PCBs (Vane et al., 2007). En raison de leur stabilité chimique, les PCBs persistent dans les environnements biotiques et abiotiques (Zeng et al., 2013). Dans les sédiments, ils persistent pour de longues durées, et sont ensuite progressivement résorbés dans l'eau, pour s'évaporer ensuite (Reddy et al., 2019). Le transfert des PCBs vers l'atmosphère se fait surtout pendant la saison sèche lorsque les sédiments contiennent des concentrations élevées en PCBs (Zhao et al., 2016). Ensuite, les PCBs présents dans l'atmosphère peuvent se déposer sur le sol par dépôt humide avec les précipitations ou s'adhérer aux substances particulaires (poussière) et se déposent facilement à la surface du sol (Reddy et al., 2019).

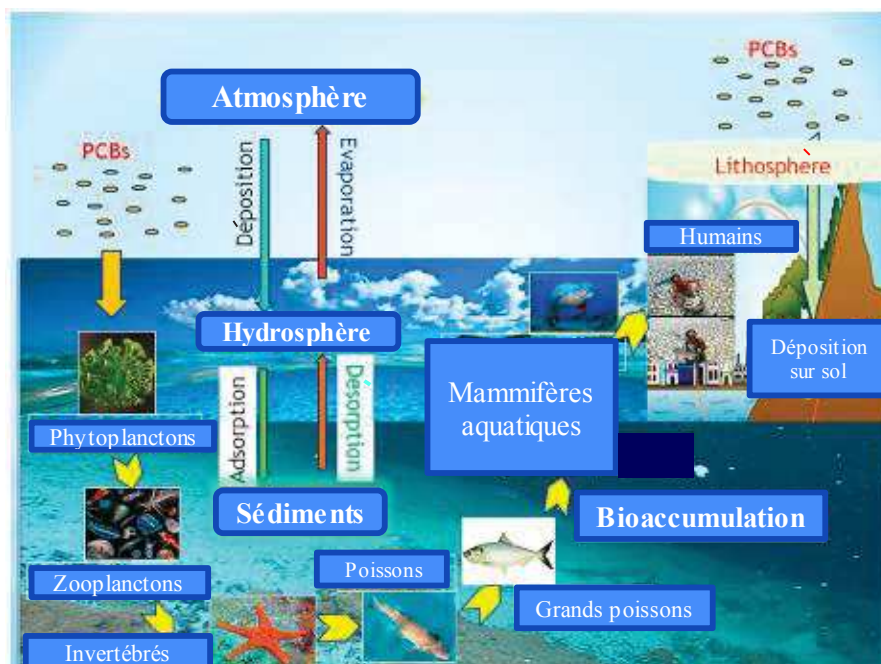


Figure 3. Voies d'entrée et de répartition des PCBs dans l'environnement selon Reddy et al., (2019).

Tableau 3. Propriétés physico-chimiques des 5 PCBs étudiés : PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 138 et PCB 180.

Molécule	Numéro CAS	Poids moléculaire (g/mol)	Log Kow	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Constante d'Henry atm m3/mol
PCB 52	35693-99-3	291,98	6,09	$5,24 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$
PCB 101	37680-73-2	326,42	5,68	$4,72 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-5}$
PCB 153	35065-27-1	360,86	6,34	$2,63 \cdot 10^{-9}$	$2,30 \cdot 10^{-5}$
PCB 138	35065-28-2	360,86	7,44	$4,16 \cdot 10^{-9}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$
PCB 180	35065-29-3	395,31	7,72	$9,74 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Source : Pubchem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

Occurrence dans l'environnement

En dépit de leur interdiction d'usage, les PCBs sont considérés parmi les polluants ubiquitaires qui se retrouvent dans divers compartiments environnementaux, abiotiques (air, eau, sédiments, sol) et biotique (du plancton à l'homme) (De Boer et al., 2001). L'occurrence des PCBs dans l'environnement a été étudiée surtout dans les sédiments, puits pour ces composés. Les concentrations des 5 congénères trouvés dans les sédiments riverains de différents sites dans le monde sont présentées dans le tableau 4. D'après le tableau il en ressort que les concentrations des congénères de PCBs varient du non détecté jusqu'à l'ordre de 100 ng/g de poids sec.

Les PCBs sont détectés dans les sédiments riverains en chine ((Liu et al., 2007) et (Pintado-Herrera et al., 2017b)), en Royaume-Uni (Vane et al., 2007), aux Etats unis (Samara et al., 2006) et en France (Kanzari et al., 2014) où leur concentrations atteignent 100 ng/g p.s. au niveau de la rivière Huveaune. L'occurrence des PCBs dans ces pays malgré leur interdiction d'usage depuis des décades peut être attribuée à leur persistance dans les matrices environnementales. De plus, leur détection à de niveaux de concentrations élevées au niveau de la rivière Huveaune en France, peut être attribuée aux activités industrielles et urbaines accompagnées de décharge des eaux usées dans le cours de la rivière. Aucun PCB n'a été détecté au niveau des sédiments de la rivière El-Kabir au Liban influencée essentiellement par des activités agricoles (Thomas et al., 2005).

Tableau 4. Niveaux de contamination des sédiments riverains dans le monde dont le Liban par les 5 PCBs étudiés dans cette thèse. Les concentrations sont exprimés en ng/g de poids sec.

	(Thomas et al., 2005)	(Merhaby et al., 2015) ^a	(Liu et al., 2007)	(Pintado-Herrera et al., 2017b)	(Kanzari et al., 2014)	(Vane et al., 2007) ^b	(Samara et al., 2006)
Site	Liban, rivière El-Kabir	Liban, Port de Tripoli	Chine, rivières Haihe, Kaifagu, Dagu et Yongdingxin	Chine, estuaire de la rivière Pearl	France, rivière Huveaune	Royaume Uni, estuaire de la rivière Mersey	Etats unis, rivière Niagara
Circonstances	Plaine agricole	Zone urbaine, activités de transport et de navigation, décharge de lixiviats et d'eaux usées	Zone d'industrie chimique	Zone urbaine, décharge des eaux usées	Zone urbaine, activités agricoles et industrielles, décharge des eaux usées en période de crue	Zone urbaine avec des activités industrielles importantes, un des estuaires les plus pollués en Europe	Activités récréatives, décharge des eaux usées municipales et industrielles, proximité de sites de rejets de déchets solides
PCB 52	ND	ND-18,5	0,011-1,465	NA	0,2-19,3	1,30-2,07	ND-25,00±14,00
PCB 101	ND	1,7-25,4	0,01-4,466	ND-1,2	0,2-53,7	1,22-2,39	ND-20,00±20,00
PCB 153	ND	0,8-28,3	0,0067-3,104	NA	0,0-112,2	1,30-1,83	0,07-14,00±17,00
PCB 138	ND	1-31,1	0,0045-1,828	ND-1,2	0,0-116,6	2,23-2,50	0,50±0,10-28.00±13,00
PCB 180	ND	0,6-12,9	0,0065-2,024	ND-0,7	0,0-75,4	0,84-1,19	ND-22,00±3,00

^a: Sédiments côtiers; ^b: concentrations trouvées au niveau des 10 cm superficielles des carottes de sédiments ; ND: non détecté; NA:non analysé.

Conclusion sur les POPs

Les HAPs et les PCBs sont des composés ubiquitaires et persistants dans l'environnement. Alors que les HAPs peuvent être introduits dans l'environnement à travers des sources naturelles (diagénèse ou biogénèse) ou anthropiques (pyrolytique ou pétrogénique), la présence des PCBs provient uniquement de sources anthropiques. L'identification des sources potentielles des HAPs permet de déterminer des activités de remédiation adéquate. Pour cela, les ratios entre les différents composés de HAPs ont été largement utilisés dans la littérature afin de discriminer les sources pyrolytiques et pétrogéniques dans les matrices environnementales.

En raison de leur caractère lipophile ($\log K_{ow} > 3,3$), les HAPs et les PCBs ont tendance à s'adsorber aux sédiments. Ceci peut expliquer leur mesure au niveau de la matrice sédiment dans la littérature. Cette matrice est la matrice choisie pour leur recherche dans la présente étude. Au Liban, les HAPs ont été recherchés surtout au niveau des milieux côtiers, et leur concentration au niveau des rivières libanaises sont inférieures aux concentrations trouvées ailleurs dans les rivières du monde et les PCBs n'ont pas été détecté dans les sédiments riverains à ce jour selon les données de la littérature scientifique disponible. Ces composés sont connus pour leur potentiel cancérigène et mutagène et peuvent ainsi poser un risque pour la santé de l'écosystème exposé ainsi que la santé de l'homme via leur bioamplification à travers la chaîne alimentaire.

1.3. Les contaminants émergents

1.3.1. Les absorbants ultraviolets

Les absorbants ultraviolets (UV) organiques comprennent les filtres et les stabilisateurs UV. Ces produits sont synthétisés afin d'absorber les rayons UVA (320-400 nm) et UVB (280-320 nm) non absorbés par l'ozone de la stratosphère (Balmer et al., 2005 ; Kim and Choi, 2014). L'énergie absorbée produit un état excité de la molécule, ce qui lui confère un contenu énergétique plus élevé ; l'excès d'énergie est dissipé soit par l'émission de longueurs d'onde plus élevées soit par la relaxation par des procédés photochimiques, comme l'isomérisation et la libération de chaleur (Abdelraheem et al., 2015). Les filtres UV (FUVs) sont introduits dans les produits de soin personnels et les écrans solaires pour la protection de la peau contre les rayonnements nuisibles alors que les stabilisateurs UV (SUVs) sont utilisés dans les peintures, les textiles et les plastiques afin d'augmenter la stabilité de ces produits contre les rayonnements ultraviolets (Ao et al., 2017 ; Kameda et al., 2011 ; Ramos et al., 2015). Certains FUVs sont utilisés pour l'un de ces 2 fins d'usage (Brooke et al., 2008; Gackowska et al., 2014) pour cela, les FUVs et les SUVs seront désignés dans cette partie par le terme plus général «absorbants UV ».

Les absorbants UV constituent environ 20% du poids des cosmétiques et des écrans solaires dans lesquels ils sont introduits (Peng et al., 2017). Leur production et leur usage a subi une augmentation considérable durant les dernières années (Tang et al., 2018). L'utilisation des composés UV-P (2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-méthylphénol) et UV-326 (2-(5-Chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4-méthyl-6-(2-méthyl-2-propenyl)phénol) au Japon a atteint 1000 tonnes par an entre les années 2010 et 2013 (NITE, 2017⁸). De plus, l'OC (octocrylène ou 2-Cyano-3,3-diphénylacrylate de 2-éthylhexyle) est largement utilisé dans la synthèse des produits de soins personnels et des produits industriels et sa production et / ou son importation dans l'espace économique européen atteint 1000 à 10 000 tonnes par an (ECHA, 2019⁹).

Les quantités autorisées des absorbants UV dans les produits de soin personnels varient selon les législations en vigueur (la directive sur les cosmétiques de l'Union européenne et la Food and Drug Administration des États-Unis) dans les pays / régions de leur fabrication (Chisvert and Salvador, 2007). Les limites de concentration de l'EHMC ((2E)-3-(4-Méthoxyphényl)acrylate de 2-éthylhexyle) contenues dans les produits de soins personnels atteignent 10 à 20% selon les différentes

⁸ NITE, 2017. National Institute of Technology and Evaluation), 2017. Japan CHEMicals Collaborative Knowledge database (J-CHECK) (http://www.safe.nite.go.jp/jcheck/search.action?Request_locale)

⁹ ECHA, 2019. European Chemical Agency, 2019. (<https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.025.683>)

réglementations mondiales, et ces teneurs sont les plus élevées parmi tous les absorbants UV (Sánchez-Quiles and Tovar-Sánchez, 2015). De même, les concentrations de l'ODPABA (4-(Diméthylamino)benzoate de 2-éthylhexyle) autorisées dans les produits commerciaux sont élevées, de 8% de la formulation autorisées en Europe et en Chine, à 10% au Japon (Sang and Leung, 2016). De plus, l'ajout du 4-MBC ((1S,3Z,4R)-1,7,7-Triméthyl-3-(4-méthylbenzylidène)bicyclo[2.2.1]heptan-2-one) dans les produits cosmétiques a été interdit au Japon et aux Etats-Unis en raison de son potentiel œstrogénique élevé (Barón et al., 2013).

En raison de l'usage important et continu des absorbants UV, l'EHMC est inscrite dans la liste de surveillance européenne de polluants potentiels de l'eau et ceci en vertu de la directive 2008/105 / CE sur les normes de qualité environnementale (Commission Européenne, 2015). Le suivi de l'EHMC est recommandé dans la matrice sédiments pour les années à venir, alors qu'il n'est suivi actuellement que dans la matrice eau (Loos et al., 2018). Certains absorbants UV font partie d'un plan de surveillance à venir et sont répertoriés dans le plan d'action continu de la Communauté européenne (CoRAP) pour leur évaluation dans les prochaines années: l'OC figure sur la liste CoRAP en raison de son large usage et son potentiel PBT/vPvB (potentiellement persistante, bioaccumulable et toxique ou très persistante et très bioaccumulable) (ECHA, 2019¹⁰). L'EHS (Salicylate de 2-éthylhexyle) fait partie de la liste CoRAP en raison de son potentiel de perturbateur endocrinien (ECHA, 2019). L'UV-P figure aussi sur cette liste en raison de son large utilisation et son ratio de caractérisation de risque élevé (ECHA, 2019¹¹).

Les absorbants UV traités dans la présente partie sont 5 filtres UV (EHMC, EHS, OC, ODPABA et 4-MBC) et 2 stabilisateurs UV (UV-P et UV-326). Les structures de ces composés sont présentées dans la figure 4.

¹⁰ ECHA, 2019. European Chemical Agency 2019. (https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table?p_p_id=disslists_WAR_disslistsportlet&p_p_lifecycle=1&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_pos=1&p_p_col_count=2&_disslists_WAR_disslistsportlet_javax.portlet.action=searchDissLists)

¹¹ ECHA, 2019. European Chemical Agency 2019. (https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table?p_p_id=disslists_WAR_disslistsportlet&p_p_lifecycle=1&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1)

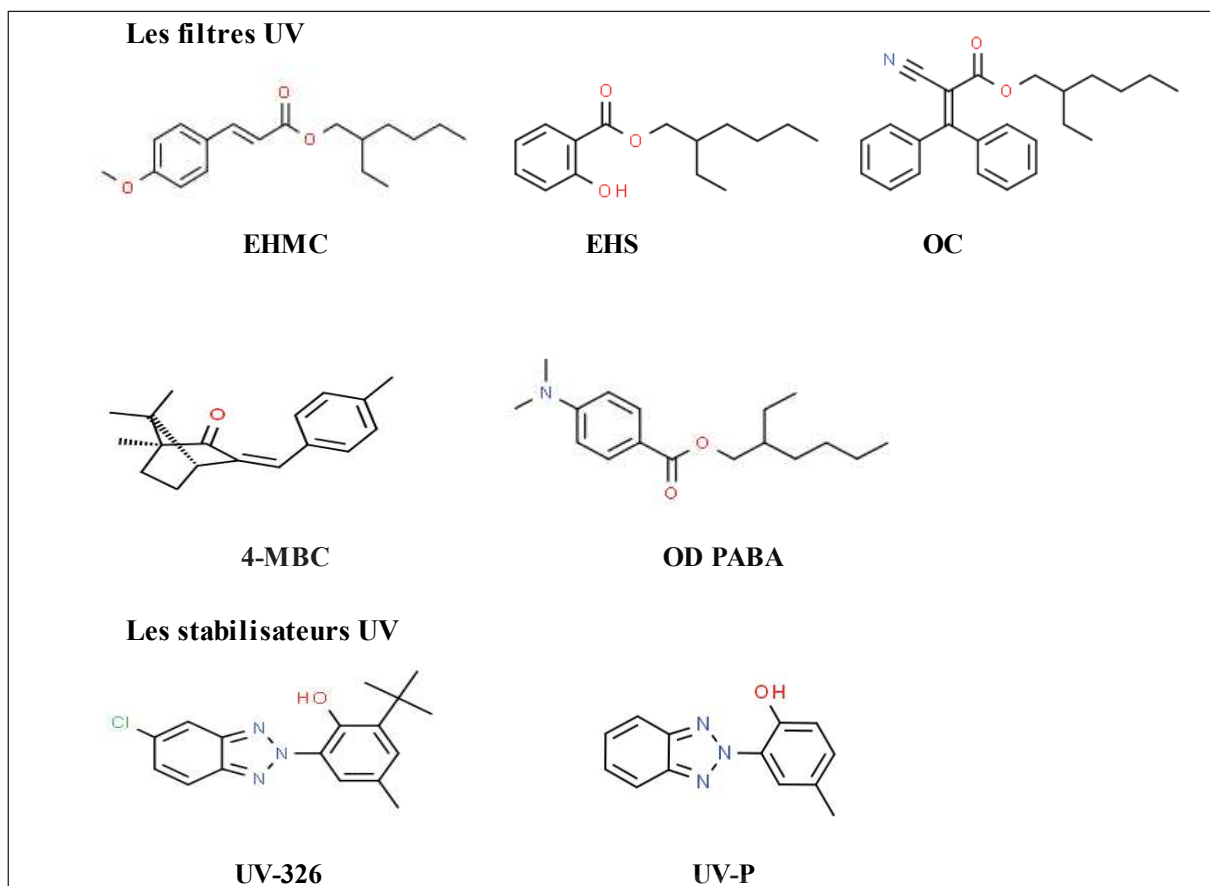


Figure 4. Structure des absorbants UV étudiés : EPMC, EHS, 4-MBC, OD PABA et OC (filtres UV) et UV-P et UV-326 (stabilisateurs UV). Source : Chemspider (<http://www.chemspider.com/Default.aspx>)

Comportement dans l'environnement

En raison de leur usage continu et de leur élimination incomplète au niveau des stations d'épuration les absorbants UV sont considérés comme des composés ubiquitaires et pseudo-persistants dans l'environnement et ceci quelles que soient leurs caractéristiques PBT (persistantes, bioaccumulables et toxiques) (Tsui et al., 2014; Barceló, 2007). Les absorbants UV arrivent dans le milieu aquatique soit directement par les activités récréatives de baignade soit indirectement à travers les rejets des effluents des stations d'épuration et des eaux usées non traitées dans les cours d'eau (Giokas et al., 2007). Bien que la principale caractéristique des absorbants UV est leur grande stabilité à la lumière solaire, ils peuvent subir la photodégradation quand ils arrivent à la surface des systèmes aquatiques (Silvia Díaz-Cruz et al., 2008 ; MacManus-Spencer et al., 2011 ; Santos et al., 2012; Vione et al., 2015). La photodégradation des absorbants UV peut être soit directe grâce au groupement chromophore capable d'absorber la lumière soit indirecte par l'intermédiaire de la matière organique dissoute dans les eaux

de surface considérée comme photosensibilisateur pour sa capacité de sensibiliser la transformation des composés en produisant des photo-oxydants réactifs comprenant des espèces réactives de l'oxygène (Silvia Díaz-Cruz et al., 2008). L'EHMC est dégradé principalement par le phénomène de photolyse directe dans le milieu aquatique (Vione et al., 2015). La photodégradation de l'OD PABA est rapide, après 20 minutes d'exposition aux rayonnement UV (Silvia Díaz-Cruz et al., 2008). De plus, le taux de photodégradation de l'ODPABA présente une réduction lorsque la concentration en matière organique dissoute dans l'eau est plus élevée en raison de la concurrence accrue pour les photons (Silvia Díaz-Cruz et al., 2008). Les produits de photodégradation des absorbants UV n'ont pas les mêmes propriétés des composés parents ni les mêmes profils toxicologiques (Santos et al., 2012). La dégradation des absorbants UV peut également se produire dans les milieux chlorés, comme les piscines, ce qui entraîne des sous-produits chlorés qui sont souvent plus toxiques que les composés parents (Santos et al., 2012).

Les propriétés physico-chimiques des absorbants UV déterminent leur devenir dans l'environnement (Ramos et al., 2015). Ces propriétés sont reportées dans le tableau 5. Le coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow}$) des absorbants UV est supérieur à 3 (tableau 5). Ceci indique leur caractère lipophile et par suite leur potentiel à s'accumuler au niveau des sédiments et du biote (Gao et al., 2013). De plus, le coefficient de partage carbone organique/eau ($\log K_{oc}$) est généralement supérieur à 3 (tableau 5), ce qui rend les absorbants UV susceptibles de s'accumuler préférentiellement dans des matrices environnementales à forte teneur en carbone organique comme les sédiments, considérés comme un puits pour ces composés dans le milieu aquatique (Tsui et al., 2015). L'adsorption des absorbants UV sur les sédiments dépend de leurs propriétés tels que le pH, la taille des particules et leur contenu en carbone organique total (COT) (Huang et al., 2016 ; Tsui et al., 2015). Les concentrations en absorbants UV au niveau des sédiments n'étaient pas corrélés avec leur contenu en COT (Gago-Ferrero et al., 2011 ; Tsui et al., 2015 ; Huang et al., 2016 ; Apel et al., 2018a ; Apel et al., 2018b). Ce manque de corrélation peut être expliqué par la répartition non homogène de ces composés au niveau des sites d'études, leurs faibles concentrations ou l'écart réduit des concentrations étroites du contenu en COT au niveau des sédiments (Apel et al., 2018a ; Apel et al., 2018b). De plus, la corrélation entre les concentrations de contaminants organiques avec le contenu du sédiment en COT peut être modifiée par les conditions des sédiments tels que le pH et les activités microbiennes (Luo et al., 2008). En général, les absorbants UV sont considérés comme résistants à la biodégradation et persistants au niveau des sédiments (Mizukawa et al., 2017) : La biodégradation des stabilisateurs UV

est négligeable au niveau des sédiments avec des demi-vies supérieures à 100 jours (Wick et al., 2016). De plus le 4-MBC résiste à la biodégradation en milieu anaérobique (Liu et al., 2013 ; Volpe et al., 2017). Cependant l'OC peut subir la biodégradation sous des conditions d'aérobies et d'anaérobies (Y.-S. Liu et al., 2013). En raison de leur caractère lipophile et de leur stabilité relative à la dégradation biotique, il a été démontré que les absorbants UV peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire (Silvia Díaz-Cruz et al., 2008).

Tableau 5. Propriétés physico-chimiques des 7 absorbants UV étudiés : EHMC, EHS, 4-MBC, OD PABA et OC (filtres UV) et UV-P et UV-326 (stabilisateurs UV).

Absorbant UV	N°CAS ^a	Poids moléculaire (g/mol) ^a	Log Kow ^a	Log Koc ^a	Log BCF ^a	Solubilité (mg/L) ^b
EHMC	5466-77-3	290,41	5,8	4,1	5,8	0,1548
EHS	118-60-5	250,34	5,97	4,33	5,97	-
4-MBC	36861-47-9	254,4	4,95-5,47	3,89	3,51	0,1966
OD PABA	21245-02-3	277,4	6,15-5,77	-	3,74	-
OC	6197-30-4	361,5	6,88	-	-	0,003808
UV-P	2440-22-4 ^d	225,246 ^c	4,31 ^d	3,34 ^d	-	2,56.10 ⁴ ^d
UV-326	3896-11-5 ^d	315,797 ^c	5,55 ^d	4,26 ^d	-	6,84.10 ² ^d

^a: reportés par (Tsui et al., 2015); ^b: reportés par (Gao et al., 2013); ^c: d'après Chemspider (<http://www.chemspider.com>, le 21/01/2017) ; ^d: reportés par (Cantwell et al., 2015) avec log Koc estimée en µg/g de carbone organique.

Occurrence environnementale

L'occurrence des absorbants UV a été recherchée dans la matrice sédiment au niveau des rivières de plusieurs sites dans le monde (tableau 6).

Parmi les absorbants UV, l'EHC et l'OC ont été les plus étudiés dans la littérature. Au Liban, une seule étude a mesuré ces composés (Amine et al., 2012). Les teneurs en EHC et en OC trouvés au Liban atteignent 35,8 et 100 ng/g p.s respectivement au niveau de la rivière Kadicha. Ils sont du même ordre que les concentrations trouvées dans d'autres sites dans le monde. En effet les niveaux de contamination des sédiments de la rivière Kadicha par l'EHC et l'OC sont similaires à celles trouvées au niveau de l'estuaire de la rivière des Perles en Chine hautement pollué (ND-30,1 ng/g p.s pour l'EHC et ND-105,2 ng/g p.s pour l'OC) (Pintado-Herrera et al., 2017b). Les teneurs en OD PABA au Liban qui atteignent 12 ng/g p.s (Amine et al., 2012) sont légèrement supérieures à celles trouvées dans d'autres sites dans le monde.

Des teneurs élevées en EHC et en OC ont été enregistrées en Espagne au niveau de la rivière Ebro hautement urbanisée recevant les effluents des STEP (ND-42 ng/g p.s pour l'EHC et ND-24.10² pour l'OC) (Gago-Ferrero et al., 2011). De plus, des niveaux de contamination par les absorbants UV, EHC, OD PABA, 4-MBC, UV-P et UV-326 élevés ont été rencontrés en Chine au niveau de la rivière des Perles urbanisée qui reçoit les eaux usées urbaines (Pintado-Herrera et al., 2017b; Peng et al., 2017). Ceci suggère que les sites recevant des eaux usées urbaines sont les plus contaminés en ces composés.

Tableau 6. Niveaux de contamination des sédiments riverains dans le monde dont le Liban par les 7 absorbants UV étudiés dans cette thèse. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec.

	(Amine et al., 2012) ^a	(Pintado-Herrera et al., 2017b)	(Peng et al., 2017)	(Kameda et al., 2011)		(Tang et al., 2018) ^b	(Barón et al., 2013)		(Gago-Ferrero et al., 2011)	(Vimalkumar et al., 2018)
Site	Liban, estuaire de la rivière Kadicha	Chine, estuaire rivière des Perles	Chine, rivière des Perle et son estuaire	Japon, 6 rivières fortement polluées	Japon, 12 rivières modérément polluées	Chine, rivières Tangxi, Nanfei, Banqiao, Dianbu et Paihe	Chilie, rivière Biobio	Colombie, rivière Magdalena	Espagne, rivière Ebro	Inde, 3 rivières Kaveri, Vellar et Thamirapara ni
Contexte	Zone urbanisée et industrielle, reçoit les eaux usées non traitées	Zone urbanisée, reçoit les eaux usées	Sites dans les zones urbaines et rurales	Rejets des eaux usées domestiques et industrielles	Rejets des eaux usées domestiques et des eaux de ruissellement agricoles	Rejets des eaux usées domestiques et industrielles	Zone urbanisée, agricole et industrielle, reçoit les usées urbaines et industrielles	Zone urbanisée et industrielle, reçoit les eaux usées municipales peu traitées	Zone urbanisée et industrielle hautement résidentielle, reçoit les effluents de STEP	Rejets des eaux usées domestiques traitées et non traitées, activités de baignade
EHMC	35,8	ND-30,1	ND-22,4	2,2-9,6	3,8-30	1,27±0,61	ND	ND-47,1	ND-42	NA
EHS	NA	ND-13,7	NA	NA	NA	2,22±2,50	NA	NA	NA	NA
OC	100	ND-105,2	0.05-91,70	2,7-50	0,4-8,1	8,76±7,07	NA	NA	ND-24.10 ²	NA
OD PABA	12	NA	ND-1,32	ND	ND	0,68±1,52	NA	NA	ND-5,2	NA
4-MBC	NA	ND-25,4	NA	ND	ND	2,39±2,94	ND	ND	ND	NA
UV-P	NA	NA	0.36-14,59	2,6-4,4	0,5-3,3	NA	NA	NA	NA	ND-2,1
UV-326	NA	NA	0.32-46,08	0,9-45	1,0-5,0	1,38±1,01	NA	NA	NA	ND-4,6

^a : concentrations maximales approximatives ; ^b : concentrations moyennes ; ND : non détecté ; NA : non analysé

1.3.2. Les muscs polycycliques

L'industrie des fragrances a subi un développement important au cours du 20^{ème} siècle et ainsi de grandes quantités de muscs synthétiques ont été produits et utilisés dans le monde (Nakata et al., 2015). Les muscs synthétiques sont considérés comme un nouveau type de contaminants émergents et sont largement utilisés comme fragrances additifs dans les parfums, les lotions, les écrans solaires, les déodorants et les détergents (Kang et al., 2010). Les muscs synthétiques sont généralement divisés en 4 groupes principaux selon leur structure chimique: les nitromuscs, les muscs polycycliques (MPCs), les muscs macrocycliques et les muscs alicycliques (Homem et al., 2015). Parmi les différentes classes des muscs synthétiques, les MPCs et les nitromuscs sont les plus produits à l'échelle mondiale et ils représentent 61% et 35% respectivement de la quantité totale des muscs synthétiques produits (Sommer, 2004). En raison de la persistance des nitromuscs et leur tendance à la bioaccumulation, leur ajout dans les produits de soins personnels a été interdit par l'association internationale des fragrances (IFRA) (Lange et al., 2015). La plupart des nitromuscs ont été éliminés du marché (à cause de leur caractère toxique, tel que l'activité phototoxique, neurotoxique, cancérigène et oestrogénique) (Hu et al., 2011; Polo et al., 2007). Avec l'utilisation décroissante des nitromuscs, les muscs polycycliques sont devenus les muscs synthétiques commerciaux qui dominent actuellement le marché mondial (Homem et al., 2015). Le galaxolide (HHCB) et le tonalide (AHTN) sont des MPCs à haut volume de production mondiale, entre 1000 et 5000 tonnes par an (OSPAR Commission, 2004). Ces 2 muscs représentent environ 95% du marché européen de l'ensemble des nitromuscs et des muscs polycycliques (OSPAR Commission, 2004). Le volume de production et/ou de l'importation du galaxolide et du tonalide dans l'espace économique européen est entre 1 000 et 10 000 tonnes par an (ECHA, 2019¹²). Ces 2 substances font partie de la liste des produits chimiques du règlement REACH de l'Union Européenne faisant partie de l'agence européenne sur les produits chimiques (Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques (ECHA, 2019). La consommation de ces deux composés est aussi élevée aux états unis (Nakata et al., 2015). Le galaxolide et le tonalide sont également répertoriés comme produits chimiques à haut volume de production dans la liste de l'OECD (OECD, 2009). De plus le tonalide figure sur la liste CoRAP (plan d'action continu de la communauté européenne) en raison de son potentiel de perturbateur

¹² ECHA, 2019. European Chemical Agency, 2019. (<https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.013.588>)

endocrinien et de leur volume de production élevé (ECHA, 2019). Selon l'ECHA, ces 2 muscs sont très toxiques pour les espèces aquatiques (ECHA, 2019). Pour cela, les études conduites sur l'occurrence et le devenir des muscs dans l'environnement, traitent surtout de ces 2 composés (Wang et al., 2010 ; Hu et al., 2011 ; Nakata et al., 2012; Chen et al., 2014; Subedi et al., 2014; Lange et al., 2015; Huang et al., 2016).

Les muscs polycycliques étudiés dans cette partie sont le galaxolide, célestolide, tonalide, cashmeran et OTNE. Les structures de ces composés sont présentées dans la figure 5.

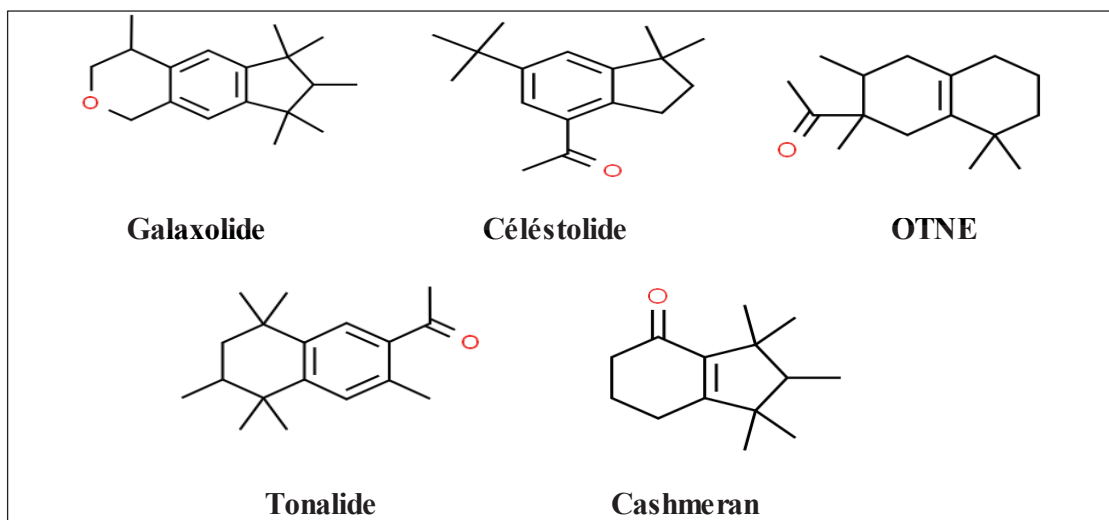


Figure 5. Structure des muscs polycycliques étudiés : galaxolide (HHCB), célestolide (ADBI), OTNE, tonalide (AHTN) et cashmeran (DPMI). Source : Chemspider (<http://www.chemspider.com/Default.aspx>).

Comportement dans l'environnement

Après leur application, les MPCs arrivent au niveau des STEP à travers les effluents domestiques (García-Jares et al., 2002). Ces composés ne sont pas éliminés par les processus de traitements des eaux usées au niveau des STEP (Zeng et al., 2005; Zhang et al., 2008 ; Lv et al., 2010 ; Posada-Ureta et al., 2012). Par conséquent, ces composés sont retrouvés au niveau des systèmes aquatiques (Homem et al., 2015). En raison de leur libération continue, les MPCs sont des composés pseudo-persistants et ubiquitaires dans l'environnement aquatique (Homem et al., 2015; Daughton and Ternes, 1999). Les MPCs sont des composés semi volatils ayant un transport atmosphérique à long terme ce qui peut expliquer leur détection au niveau des régions

non soumises à des pressions anthropiques (Peck and Hornbuckle, 2004 ; Peck et al., 2006 ; Xie et al., 2007; Arbulu et al., 2011; Ramírez et al., 2011). Les propriétés physico-chimiques des muscs polycycliques (MPCs) étudiés sont présentées dans le tableau 7. En raison de leur coefficient de partage octanol-eau élevé ($\log K_{ow} > 4,9$) et de leur faible solubilité (tableau 7), les MPCs au niveau des systèmes aquatiques sont adsorbés préférentiellement par les particules et s'accumulent au niveau des sédiments (Subedi et al., 2014). Il a été reporté que le potentiel d'adsorption du tonalide sur les sédiments est plus élevé que celui du galaxolide (Wang et al., 2010). L'adsorption des MPCs sur les sédiments est contrôlée par le contenu des sédiments en carbone organique total (COT) et augmente avec l'augmentation du COT (Wang et al., 2010). Plusieurs études ont montré une corrélation significative entre les teneurs en MPCs dans les sédiments et le contenu des sédiments COT (Wang et al., 2010 ; Hu et al., 2011 ; Huang et al., 2016). La biodégradation des MPCs est lente (OSPAR Commission, 2004) et ils sont considérés partiellement biodégradables (Homem et al., 2015). La demi-vie du galaxolide face à la biodégradation dans les sédiments d'eau douce est de 79 jours (OSPAR Commission, 2004). Les demi-vies du galaxolide et du tonalide au niveau des boues actives sont plus courtes, de 46 et 92 heures respectivement (Artola-Garicano et al., 2003). La voie photochimique est généralement considérée comme un processus de transformation potentiel important pour les MPCs dans les systèmes aquatiques, car leur biodégradation et leur hydrolyse sont lentes (Buerge et al., 2003 ; Sanchez-Prado et al., 2004). Plusieurs études ont reporté que le tonalide et le galaxolide sont stables par voie photochimique (Buerge et al., 2003; Santiago-Morales et al., 2012). Le tonalide est plus facilement transformé par voie photochimique que le galaxolide (Gao et al., 2016) : au niveau de l'eau de surface, la demi-vie du tonalide est de 4 heures alors que celle du galaxolide est de 135 heures (Buerge et al., 2003). Gao et al., ont évalué la transformation photochimique indirecte initiée par $^{\bullet}\text{OH}$ - du tonalide (soit la perte de H ou l'addition du groupement $^{\bullet}\text{OH}$ -). Ils ont trouvé que la transformation photochimique du tonalide indirecte initiée par $^{\bullet}\text{OH}$ - joue un rôle important dans la dégradation photochimique du tonalide dans le milieu aquatique. Les produits de transformation du tonalide issus de la perte de l'hydrogène étaient moins bioaccumulables et moins toxiques pour les poissons, mais la plupart des produits de transformation provenant de l'adjuvant $^{\bullet}\text{OH}$ - possèdent un facteur de bioconcentration 8 fois plus élevé et une toxicité aquatique plus sévère. Au cours de ce processus de transformation photochimique du tonalide, le produit le plus bioaccumulable et le plus toxique a été formé

principalement dans des conditions aquatiques anaérobies ou à basse température (Gao et al., 2016). Le ratio entre les 2 muscs galaxolide et tonalide peut être utilisé comme un indicateur de leurs différences d'application et d'usage dans des régions spécifiques et comme un traceur de leur dégradation et leur transformation durant leur transport et au niveau des systèmes aquatiques (Zeng et al., 2008 ; Hu et al., 2011).

En raison de leur caractère lipophile, les MPCs sont potentiellement bioaccumulables dans les espèces aquatiques (Kannan et al., 2005). Afin de prédire le potentiel de bioaccumulation de ces composés, le facteur d'accumulation biote-sédiment (BSAF) est calculé. BSAF représente le potentiel de transfert des composés organiques à partir des sédiments vers les espèces de biote (Hu et al., 2011). Une valeur inférieure à 1,7 suggère moins de transfert d'un polluant organique vers la matrice lipidique, alors qu'une valeur supérieure à 1,7 indique une plus grande absorption du composé par cette matrice (Ozkoc et al., 2007). Les valeurs BSAF des MPCs étudiés sont supérieures à 1,7 indiquant un potentiel de biomagnification des MPCs (Hu et al., 2011).

Tableau 7. Propriétés physico-chimiques des 5 muscs polycycliques étudiés : galaxolide (HHCB), célestolide (ADBI), OTNE, tonalide (AHTN) et cashmeran (DPMI).

	N°CAS ^a	Poids moléculaire g/mol ^a	Log Kow ^b	Solubilité dans l'eau (mg/L) ^a
Galaxolide	1222-05-5	258,404	5,9	6,77.10 ⁻⁶
Célestolide	13171-00-1	244,378	6,6	1,5.10 ⁻²
Tonalide	1506-02-1	258,405	5,2 ^c	4,84.10 ⁻⁶
Cashmeran	33704-61-9	206,329	4,9	-
OTNE	54464-57-2	234,383	5,7 ^d	2,68 ^d

^a: Source pubchem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>); ^b: reporté par (Picot Groz et al., 2014); ^c: reporté par (Chen et al., 2014) et ^d: reporté par (Bester et al., 2008).

Occurrence dans l'environnement

Les niveaux de détection des MPCs dans les sédiments de différents sites dans le monde sont reportés dans le tableau 8. Au Liban, aucune étude n'a été menée sur les muscs dans les systèmes fluviaux, ce qui constitue une originalité pour la présente étude.

Le galaxolide et le tonalide sont les muscs les plus étudiés dans les sédiments fluviaux probablement parce qu'ils représentent 95% du marché européen des nitromuscs et des muscs polycycliques (OSPAR Commission, 2004). Moins d'études ont analysé le célestolide, l'OTNE et

le cashmeran dans les sédiments fluviaux. Des niveaux élevés de contamination par le galaxolide ont été enregistrés au niveau de la rivière des Perles en Chine (jusqu'à 547 ng/g p.s.) recevant des eaux usées domestiques et industrielles brutes et traitées (Zeng et al., 2018). Pour le célestolide et le tonalide des concentrations élevées qui atteignent 249 et 4321 ng/g p.s. respectivement ont été enregistrés au niveau de la rivière Molgora en Italie recevant les effluents des stations d'épuration des eaux usées (Villa et al., 2012). Pour l'OTNE, des concentrations élevées ont été enregistrées au niveau de l'estuaire de la rivière des Perles en Chine (18-86 ng/g p.s) qui reçoit des eaux usées urbaines (Pintado-Herrera et al., 2017b). Les données d'occurrence du cashmeran au niveau des sédiments riverains sont très peu nombreuses et sa gamme de concentration est du non détecté à 28 ng/g p.s. (Pintado-Herrera et al., 2017b ; Zeng et al., 2018, Pintado-Herrera et al., 2017a).

Les sites urbains impactés par les rejets des eaux usées présentent des teneurs élevées en MPCs. En effet, ces composés ne sont pas complètement éliminés par les procédures de traitement des eaux usées au niveau des STEP et se retrouvent dans les systèmes aquatiques (Zeng et al., 2005 ; Zhang et al., 2008 ; Lv et al., 2010 ; Posada-Ureta et al., 2012 ; Homem et al., 2015).

Tableau 8. Niveaux de contamination des sédiments riverains dans le monde par les muscs polycycliques étudiés dans cette thèse. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec.

	(Pintado-Herrera et al., 2017b)	(Zeng et al., 2018)	(Wang and Kelly, 2017) ^a	(Villa et al., 2012) ^b	(Reiner and Kannan, 2011)	(Pintado-Herrera et al., 2017a)	
Site	Chine, Estuaire de la rivière des Perles	Chine, Delta de la rivière des Perles	Singapore, bassin versant urbain	Italie, rivière Molgora	Etats unis, rivière Hudson	Espagne, estuaire Huelva (concentrations moyennes)	Espagne, baie Cadiz (concentrations moyennes)
Contexte	Zone urbanisée, reçoit des eaux usées	Reçoit les eaux usées industrielles et domestiques brutes et traitées	Zones urbanisées, résidentielles, industrielles, de circulation et commerciales.	Zone urbaine, reçoit les effluents du STEP	Reçoit les effluents du STEP	reçoit les effluents de STPE, activités minières, industrielles et agricoles.	Reçoit les effluents du STPE, des activités récréatives et industrielles
Galaxolide	ND-56	NQ-547	10,98-108	<0,7.10 ⁻⁴ -17,993	72,8-388	6,5	55,7
Celestolide	NA	ND-6,41	1,45-12,5	<3,5.10 ⁻⁴ -249	NA	NA	4,9
OTNE	18-86	NA	NA	NA	NA	6,1	22,1
Tonalide	ND-24	20,3-439	3,5-27,3	<3,5.10 ⁻⁴ -4321	113-544	2,4	11
Cashmeran	ND-28	ND	NA	NA	NA	NA	5.3

^a: Sédiments riverains profonds; ^b: sédiments en suspension ; ND: non détecté ; NQ : non quantifié et NA : non analysé.

augmentation de leur vente pour atteindre le quart du marché mondial de pesticides (Yan et al., 2010).

La bifenthrine, la cyperméthrine, la deltaméthrine et la perméthrine sont les molécules traitées dans cette étude en raison de leur utilisation large ces dernières années et leur occurrence dans les systèmes aquatiques (Feo et al., 2010). De plus la cyperméthrine, classée parmi les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) (EC Directive, 2013/39/EU, 2013), est l'un des insecticides les plus utilisés en Asie (Whittle, 2010). Les structures étudiées dans cette partie sont présentées dans la figure 7.

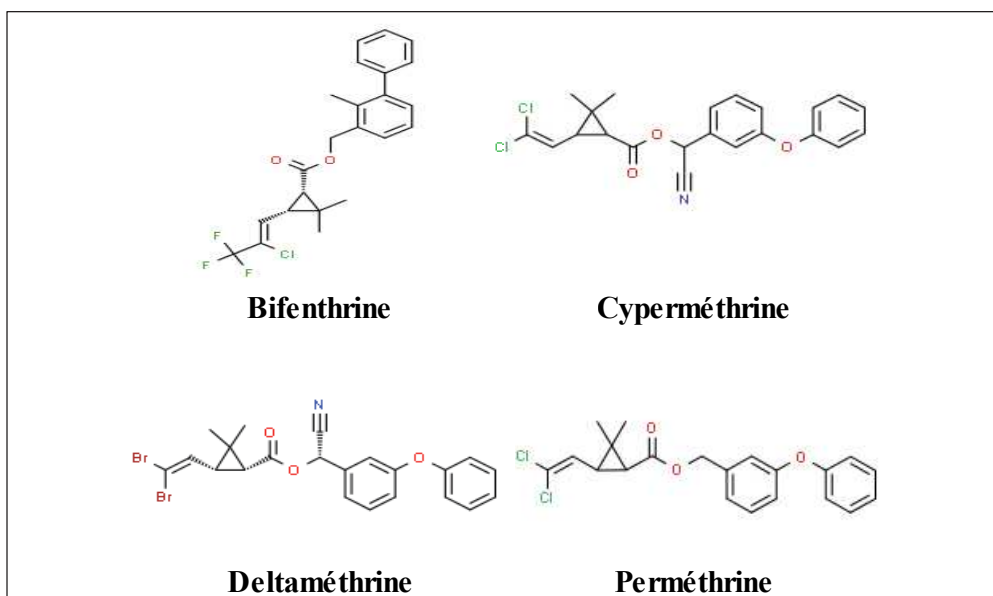


Figure 7. Structure des pyréthriinoïdes étudiées : bifenthrine, cyperméthrine, deltaméthrine et perméthrine. Source : Chemspider (<http://www.chemspider.com/Default.aspx>).

Comportement dans l'environnement

L'utilisation très répandue des pyréthriinoïdes a provoqué la contamination de tous les compartiments environnementaux comme l'eau, le sol et l'air (Kolaczinski and Curtis, 2004 ; Perry et al., 2007).

L'émission des pyréthriinoïdes dans l'atmosphère durant leur application en tant que pesticides constitue 20 à 30% des doses appliquées (Van Den Berg et al., 1999). Les émissions poursuivant l'application s'effectuent via la volatilisation de ces composés (Voutsas et al., 2005) qui

subissent alors les processus de dispersion et de transport dans l'atmosphère (Li et al., 2014a). Par comparaison avec les autres pesticides (pesticides organophosphorés en particulier chlorpyrifos), moins d'études se sont concentrées sur le monitoring des pyréthrinoïdes dans l'atmosphère, et la plupart de ces études ont été conduites dans des zones agricoles (Li et al., 2014a). Après application, les pyréthrinoïdes sont transportés vers les écosystèmes aquatiques et terrestres via les processus de déposition sèche (phase gazeuse et particulaire) et humide (précipitations et neige) (Majewski et al., 1998).

Bien qu'ils soient considérés ubiquitaires dans l'environnement, ils sont particulièrement présents dans l'eau douce (Ensminger et al., 2011 ; Ge et al., 2010 ; Hladik and Kuivila, 2009). Les pyréthrinoïdes peuvent rejoindre les lacs, les étangs et les rivières par dérive lors de leur application ou par l'intermédiaire du ruissellement des champs agricoles (Chalányová et al., 2006) ou autres (Feo et al., 2010 ; Li et al., 2014b). Les pyréthrinoïdes dans le milieu aquatique, peuvent se volatiliser, se lier aux sédiments et s'accumuler à travers la chaîne alimentaire aquatique (Meijer et al., 2006). Cependant seulement 0,4 à 1% des pyréthrinoïdes dans les rivières existent sous la forme dissoute (Liu et al., 2004). Cette fraction est biodisponible (Yang et al., 2006) et responsable par conséquent d'une large part de la toxicité (Moschet et al., 2014). La volatilisation de la deltaméthrine constitue la contribution la plus importante, par rapport aux autres pyréthrinoïdes, de son élimination à partir de la phase soluble ceci est probablement en raison de sa constante d'Henry la plus élevée (1.2×10^{-4} atm m³/mol à 25°C) (Laskowski, 2002) et sa stabilité à la photolyse et à l'hydrolyse dans des solutions de pH compris entre 5 et 7 (Feo et al., 2010).

Les propriétés physico-chimiques des pyréthrinoïdes sont reportées dans le tableau 9. A cause de leur potentiel hydrophobe très élevé (log Kow comprise entre 5,7 et 7,6) et leur faible solubilité dans l'eau (quelques µg/L) (tableau 9) les pyréthrinoïdes sont rapidement adsorbés sur les sédiments (Laskowski, 2002 ; Toumi et al., 2013) qui agissent comme des puits pour ces composés (Li et al., 2014b). Ceci réduit alors leur biodisponibilité à court terme (Woudneh and Oros, 2006 ; Gil-García et al., 2006). Dans les sédiments, ils deviennent l'une des principales menaces pour les invertébrés benthiques dans les cours d'eau, qu'ils soient naturels (Toumi et al., 2013) ou urbains (Ding et al., 2010 ; Gan et al., 2005 ; Mehler et al., 2011). La perméthrine, en particulier, est une molécule non polaire (solubilité dans l'eau environ 0,2 mg/L), qui a une haute

affinité pour les sédiments et est modérément persistante avec une dégradation qui s'effectue principalement via l'activité microbienne et la photolyse (Cox, 1998).

Les données existantes sur le transport et le devenir des pyréthriinoïdes à travers les différentes matrices environnementales sont limitées, des études poussées combinant l'occurrence environnementale et la toxicité dans chaque compartiment, sont alors demandées afin d'intégrer systématiquement le transport dynamique de ces composés dans les évaluations régionales de risque environnementales (Li et al., 2014b).

Tableau 9. Propriétés physico-chimiques des pyréthriinoïdes étudiées : bifenthrine, cyperméthrine, deltaméthrine et perméthrine.

Pyréthriinoïdes	N CAS ^a	Poids moléculaire ^b	Log Kow ^a	Log Koc ^b	Solubilité dans l'eau (mg/L) ^a	Pression vapeur (mm Hg à 25 °C) ^a	Constante d'Henry (atm m ³ /mol à 25 °C) ^c	Demi-vie par hydrolyse (jours) ^a	Demi-vie sol aérobie (jours) ^c	Demi-vie sol anaérobie (jours) ^c
Bifenthrine	82657-04-3	423	6	5,11-5,48	0,1	1,8×10 ⁻⁴	<1,0×10 ⁻³	>30	96,3	425
Cyperméthrine	52315-07-8	416	6,6	7,8	0,004	3,07×10 ⁻⁹	4,2×10 ⁻⁷	1,9-619	27,6	55
Deltaméthrine	52918-63-5	505	6,1	3,66-4,21	<0,002	1,5×10 ⁻⁸	1,2×10 ⁻⁴	23	-	-
Perméthrine	52645-53-1	391	6,5	6,1	-	2,2×10 ⁻⁸	1,9×10 ⁻⁶	>30-242	39,5	197

^a: selon (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2003) et (Starner et al., 2008).

^b: selon (Mackay et al., 2006)

^c: reporté par (Feo et al., 2010).

Occurrence environnementale

Au Liban, les mesures des pyréthriinoïdes dans les matrices environnementales ont été menées sur des échantillons d'eau: les concentrations de la bifenthrine dans les eaux de surface des rivières Litani, Hassbany, Wazzany, Orontes et le lac Quaraoun varient du non détecté jusqu'à 33,7 ng/L (Youssef et al., 2015; Kouzayha et al., 2013). La cyperméthrine a été détecté avec des concentrations plus élevées au niveau de la rivière Abou Ali avec une concentration maximale de 496 ng/L (Jabali et al., 2017).

Les études portant sur le suivi des pyréthrinoïdes ont été concentrées principalement sur leur recherche au niveau des sédiments (Budd et al., 2007 ; Weston et al., 2004) et ceci en raison de leur caractère hydrophobe (tableau 10).

Des concentrations élevées en pyréthrinoïdes ont été enregistrées au niveau des rivières Nhue et Liche en Vietnam (concentrations maximales de 59714 et 7854 ng/g p.s pour la deltaméthrine et la perméthrine respectivement) (Duong et al., 2014), et de la rivière Santa Maria et les ruisseaux Oso et Flako aux Etats unis (concentrations maximales de 375, 499 et 1279 ng/g p.s pour la bifenthrine, la cyperméthrine et la perméthrine respectivement) (Phillips et al., 2012). Ces sites sont influencés majoritairement par les activités urbaines (Duong et al., 2014; Phillips et al., 2012).. Il est intéressant de noter que les niveaux de contamination par les pyréthrinoïdes au niveau des bassins versants impactés par les activités agricoles sont inférieurs à ceux influencés par les activités industrielles. Ceci peut indiquer leur préférence d'usage par les résidents pour le contrôle de moustiques plutôt que dans les activités agricoles.

La fréquence d'occurrence des pyréthrinoïdes dans les sédiments n'est pas homogène et dépend des usages. Ainsi, la cyperméthrine constitue le composé ayant la fréquence d'occurrence la plus élevée par rapport aux autres pyréthrinoïdes au niveau de delta de la rivière des perles (Li et al., 2011), des cours d'eau urbains dans Guangzhou (Li et al., 2013), du réservoir de Guanting (Xue et al., 2005) en Chine, au niveau de la delta de la rivière d'Ebro en Espagne (Feo et al., 2010), et des ruisseaux qui coulaient à travers des champs agricoles en Brésil, Argentine et Paraguay (Hunt et al., 2016). Ces résultats sont en contradiction avec ceux reportés par Weston et al., qui ont trouvé que la fréquence de détection de la cyperméthrine est relativement faible en Californie alors que la bifenthrine et la perméthrine sont les pyréthrinoïdes les plus fréquemment détectés au niveau des sédiments et dont les concentrations dépassent 437 et 335 ng/g p.s respectivement (Weston et al., 2005). Cette différence peut être attribuée à la préférence d'usage de pesticides selon le pays (Li et al., 2011): Avec un prix relativement bas, la cyperméthrine est l'un des insecticides appartenant à la famille des pyréthrinoïdes les plus utilisés en Asie (Whittle, 2010) provoquant ainsi une forte accumulation des résidus au niveau des sédiments (Li et al., 2011).

De plus, la majorité des études sur l'occurrence des pyréthrinoïdes ont été menées aux États-Unis et en Chine et peu d'études ont été menées dans la région du bassin méditerranéen.

Table 10. Niveaux de contamination des sédiments riverains de différents sites dans le monde par les pyréthrinoides. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec.

Pyrethrinoides	(Li et al., 2011)	(Yi et al., 2015)	(Duong et al., 2014)	(Pintado-Herrera et al., 2017a)	(Feo et al., 2010)	(Kronvang et al., 2003)	(Miranda et al., 2008)	(Phillips et al., 2012)	(Chinen et al., 2016)*	(Allinson et al., 2015)
Site	Chine, estuaire de rivière des Perles	Chine, Guangzhou, cours d'eau urbain	Vietnam, rivière Nhue et Lich	Espagne, estuaire Huelva	Espagne, rivière Ebro	Denmark, Jutland et Zealand, 30 petits cours d'eau	Brésil, Pantaland, 17 rivières	Etats unis, Californie, rivière Santa Maria et ruisseaux Oso et Flako	Etats unis, Californie, bassin versant du ruisseau Ballona	Australie, Melbourne, zones humides urbaines
Contexte du site d'étude	Zone urbanisée avec activités industrielles et agricoles, rejets d'eaux usées domestiques et de déchets industriels	zone très urbanisée avec des activités agricoles, industrielles et résidentielles.	Zone urbanisée avec des activités industrielles, rejet d'eaux usées domestiques ou industrielles mal ou non traitées.	reçoit les effluents de STEP, activités minières, industrielles et agricoles.	Zone agricole	Zone agricole	Activités agricoles, zones humides non anthropisée	Terrains agricoles et urbains, Reçoit les ruissellements agricoles et urbains	Zone urbaine, décharges urbaines	Zone urbanisée
Bifenthrine	ND-134	0,63-3,48	NA	3,1 (concentrations moyennes)	Data non détaillée	NA	NA	ND-375	ND-113,49	ND-59
Cyperméthrine	1,44-219	18,0-130	NA	NA	8,27-71,9	Data non détaillée	NA	ND-499	ND-92,67	NA
Deltaméthrine	ND-5,28	ND-227	ND-59714	NA	Data non détaillée	ND-50	ND-20,0	NA	ND-34,68	NA
Perméthrine	ND-91,4	20,4-132	ND-7854	NA	Data non détaillée	Data non détaillée	ND-7,0	ND-1279	ND-1254,29	ND-34

ND: non détecté; NA: non analysé ; *: sédiments en suspension

1.3.4. Les alkylphénols

Les alkylphénols (APs) sont synthétisés pour la production de résines phénoliques, de polymères, de stabilisateurs thermiques, d'antioxydants et d'agents de durcissement (Ying et al., 2002). Ils sont aussi synthétisés par des processus d'alkylation avec les phénols pour la production des alkylphénols polyéthoxylés (APEO) qui sont des tensioactifs utilisés largement pour des applications domestiques, industrielles et agricoles telles que les détergents, les dispersants, les émulsifiants, les solubilisants et la formulation de pesticides (Acir and Guenther, 2018; Ying et al., 2002). Parmi les alkylphénols, les nonylphénols (NP) et les octylphénols (OP) ont reçu une attention particulière en raison de leur classification par la convention d'OSPAR sur la liste des substances prioritaires (OSPAR Commission, 2009). De plus, la Directive cadre de l'eau 2008/105/CE du parlement européen et du conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de la politique de l'eau identifie ces composés comme substances dangereuses jugées prioritaires. Les structures des alkylphénols, 4n-NP et 4-t-OP traités dans la présente partie sont présentées dans la figure 8.

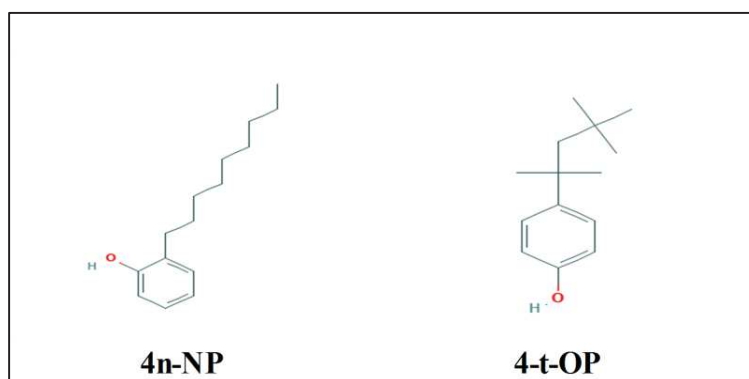


Figure 8. Structure des 2 alkylphénols étudiés : nonylphénol (4n-NP) et octylphénol (4-t-OP). Source : Pubchem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>).

Comportement dans l'environnement

La présence des AP dans l'environnement aquatique est due principalement aux décharges des eaux usées urbaines et industrielles et des effluents des STEP dans les cours des rivières (Ying et al., 2002). En effet, lors des traitements des eaux usées dans les STEP, les APEO sont dégradés en AP en anaérobie (Giger et al., 1984). Par ailleurs, la transformation du nonylphénol monoéthoxylé en nonylphénol dans les sédiments riverains a été suggérée pour la première fois par (Isobe et al., 2001).

Une fois présents dans l'environnement aquatique, la répartition des APs entre la phase particulaire et la phase dissoute s'avère un processus important afin de comprendre leur devenir dans l'environnement (Wang et al., 2011). Les propriétés physico-chimiques des 2 APs étudiés sont présentées dans le tableau 11. En raison de leur log Kow élevé (de l'ordre de 4), ces composés ont tendance à s'adsorber à la phase particulaire, réduisant ainsi leur présence dans la matrice eau (Céspedes et al., 2008). La corrélation significative entre le contenu des sédiments en carbone organique total (TOC) et les concentrations des APs a été prouvée par plusieurs études (Gorga et al., 2015 ; Mao et al., 2012; Shiu et al., 2019 ; Gong et al., 2011a). Ceci peut suggérer l'adsorption des APs à des sédiments riches en matières organiques par interaction hydrophobe, en raison de leur caractère lipophile (Gong et al., 2011a). De plus, le carbone organique sédimentaire peut être considéré un facteur clé dans le contrôle de la distribution des APs (Gong et al., 2011a ; Gong et al., 2011b). Les APs sont accumulés ainsi au niveau des sédiments considérés comme un réservoir pour ces composés (Mao et al., 2012). Ceci les rendent plus résistants à la dégradation surtout dans un environnement anaérobique (Oketola and Fagbemigun, 2013). Les APs peuvent être libérés à partir des sédiments dans la phase aqueuse en cas de changement des régimes hydrauliques des rivières (Mao et al., 2012). Le 4n-NP dans la phase aqueuse est plus disponible pour la biodégradation que dans les sédiments (De Weert et al., 2010). Lorsque le taux de biodégradation dans l'eau est supérieur au taux de désorption, le NP est généralement biodégradé au niveau de la phase intermédiaire sédiment-eau avant d'atteindre la colonne d'eau, ce qui peut entraîner un risque limité pour les organismes du milieu aquatique (Mao et al., 2012). Cependant, quand les APs atteignent la phase aqueuse, ils ont un potentiel important de bioaccumulation au niveau des espèces aquatiques en raison de leur log Kow élevé (Ying, 2006).

Tableau 11. Propriétés physico chimiques des 2 alkylphénols étudiés : nonylphénol (4n-NP) et octylphénol (4-t-OP).

AP	Numéro CAS ^a	Poids moléculaire ^a	Log Kow ^b	Log Koc ^a	Solubilité (mg/L) ^b	Pression vapeur à 25°C (MPa) ^b
4n-NP	84852-15-3	220	4,48	5,39	5,43	12,56
4-t-OP	140-66-9	206	4,12	5,18	12,6	63,72

^a: reporté par (Céspedes et al., 2008)

^b: reporté par (Navarro et al., 2010)

Occurrence dans l'environnement

L'occurrence des APs a été étudiée dans la littérature surtout dans la matrice sédiments puisque cette matrice est considérée comme un puits pour ces composés. Les niveaux de contamination des sédiments riverains dans le monde sont présentés dans le tableau 12. La présence des APs dans l'environnement est principalement due aux activités anthropiques (Acir and Guenther, 2018).

L'étude de la contamination de 3 rivières côtières (Abou Ali, El Kebir et El Bared) au Liban par les APs, montre que la rivière Abou Ali est la plus contaminée (concentration totale des APs entre 145 et 2022,1 ng/g p.s) en raison de la présence du site de décharge de déchets solides générant le lixiviat à ce niveau (Amine et al., 2018b). En effet ces teneurs sont comparables à celles de la rivière Danube en Europe où les concentrations totales des 2 APs sont comprises entre 21,5 et 2865 ng/g p.s (Micić and Hofmann, 2009). Des concentrations élevées en APs sont enregistrées en Chine au niveau du delta de la rivière des Perles (concentrations totales entre 110 et 16310 ng/g p.s) (Gong et al., 2011a). D'après la comparaison des teneurs et des activités des sites dans le monde (tableau 12) il en ressort que les sites recevant des eaux usées domestiques et/ou industrielles brutes ou mal traitées présentent les concentrations les plus élevées en APs (Amine et al., 2018b; Gong et al., 2011a ; Gorga et al., 2015 ; Micić and Hofmann, 2009).

Tableau 12. Niveaux de contamination des sédiments riverains dans le monde et dont le Liban par les alkylphénols au niveau des sédiments des rivières dans le monde. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec.

	(Amine et al., 2018b)*			(Zhang et al., 2014)	(Gong et al., 2011a)	(Gorga et al., 2015)	(Brix et al., 2010)	(Micić and Hofmann, 2009)	(Kinani et al., 2010)	(Oketola and Fagbemigun, 2013)
Site	Liban, rivière Abou Ali	Liban, rivière Kebir	El Bared	Chine, rivière Songhua	Chine, Delta de la rivière des Perles	Espagne, rivières de la péninsule ibérique : Ebro, Llobregat, Júcar et Guadalquivir	Espagne, rivière Llobregat	Rivière Danube (Allemagne, Autriche, Hongarie, Roumanie et Serbie)	France, rivières Aisine, Vallon du Vivier, Rhonelle, Réveillon et Lézarde	Nigeria, rivière Ogun et Ibeche
Contexte	Zone urbaine, industrielle, agricole-zone de décharge de déchets solides-décharge de lixiviats et des eaux usées non traitées	Zone urbaine, industrielle, agricole-zone de déchets solides-décharge des eaux usées non traitées	Zone urbaine, industrielle, agricole-zone de déchets solides	Zone urbaine, agricole et industrielle-décharge des eaux usées domestiques et industrielles	Zone urbaine et industrielle-décharges d'eaux usées domestiques et industrielles mal traitées	Zone urbaine, industrielle et agricole-décharge d'eaux usées urbaines et industrielles	Zone urbaine, industrielle et agricole-décharges des eaux usées industrielles et urbaines traitées et non traitées-reçoit des ruissellements de surface des zones agricoles	Activités anthropiques-décharges d'eaux usées traitées et brutes	Zone urbaine, industrielle et agricole	Décharge des eaux usées domestiques et industrielles
4n-NP				ND-2,54	107-16198	ND-1693	ND-79	20-2830	ND-0,52	1,1-48,3
4-t-OP				0,14-1,70	NQ-210,1	ND-76	ND-3	1,5-35	ND-6,13	2,2-24,5
Σ APs	145-2022,1	114-593,4	17,5-290,4	0,14-4,24	110-16310	ND-1769	ND-82	21,5-2865	ND-6,65	3,3-72,8

*Trois alkylphénols étudiés: Nonylphenol-Mix (NPm) ; 4-n-Nonylphenol (4n-NP) et le 4-tert-Octylphenol (4-t-OP). Concentrations individuelles de chacun des AP non détaillées.

ND: non détecté; NQ: non quantifié.

1.3.5. Les biocides

Les biocides sont définis selon l'ANSES¹³ comme: « des substances ou des préparations destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre, par une action chimique ou biologique ». C'est une large famille de composés qui renferme 4 groupes principaux : les désinfectants, les produits de protection des matériaux, les produits de luttés contre les nuisibles (renfermant les insecticides) et les produits antisalissures (ECHA¹⁴). Parmi les désinfectants on trouve le triclosan et parmi les produits antisalissures des installations en milieu aquatique on trouve l'irgarol. Le triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorophénoxy) phénol; TCS) est un agent antimicrobien à large spectre inclus dans la synthèse des produits de soin du corps (savons, déodorants et dentifrices) et également utilisé pour le traitement des surfaces et des vêtements de sport (González-Mariño et al., 2010). La méthylation du triclosan produit le méthyl triclosan (MTCS) qui est plus persistant dans l'environnement aquatique que le composé parent (González-Mariño et al., 2010). L'irgarol appartenant à la famille des triazines est utilisé dans la synthèse des peintures antisalissure pour les navires. Il inhibe le développement des algues marines et d'eaux douces en bloquant le transport des électrons au photosystème II et par suite la photosynthèse (Thomas and Brooks, 2010). Les structures du MTCS et de l'irgarol sont présentées dans la figure 9.

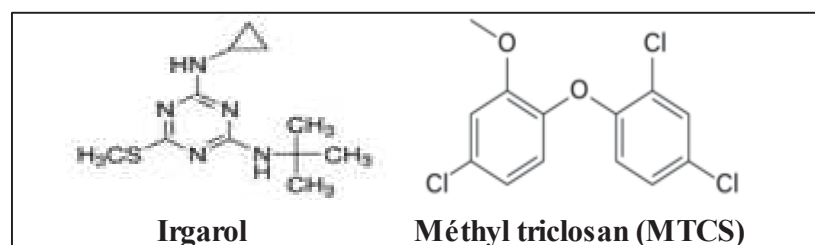


Figure 9. Structures des 2 biocides étudiés : irgarol et méthyl triclosan (MTCS). Source : Sigma-Aldrich (www.sigmaaldrich.com).

¹³ ANSES, agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail : <https://www.anses.fr/fr/content/les-produits-biocides>

¹⁴ ECHA, European chemical agency : <https://echa.europa.eu/fr/regulations/biocidal-products-regulation/product-types>

Comportement dans l'environnement

Les propriétés physico-chimiques des 2 biocides sont présentées dans le tableau 13.

La présence de l'irgarol dans le milieu aquatique est due à sa libération à partir des surfaces peintes (Scarlett et al., 1999). Le coefficient de partage octanol-eau de l'irgarol (log Kow 3,38) indique sa capacité d'adsorption au niveau de la phase particulaire une fois libéré dans le milieu aquatique. Cependant ce composé peut être remobilisé des sédiments vers la phase dissoute en raison de son coefficient de partage carbone-eau qui est relativement faible (log Koc 2,16) (Biselli et al., 2000). La dégradation de l'irgarol est lente (Kitada et al., 2008) : Au niveau des sédiments marins et d'eaux douces, les demi-vies sont de 100 - 200 jours, dans des conditions aérobies et la dégradation est beaucoup plus lente dans des conditions anaérobies (Tóth et al., 1996). Pour cela, ce composé est considéré très persistant en conditions anaérobiques (Thomas et al., 2003).

Les études de suivi de la biodégradation du TCS dans les stations d'épuration des eaux usées indiquent une transformation minimale du TCS en MTCS (environ 1%), principalement dans des conditions aérobies (Chen et al., 2011). Cette transformation peut être induite par une réaction photochimique quand les anions du TCS sont prédominants (à un pH de 7,9) (Wang and Kelly, 2017). Ainsi, la présence du MTCS dans l'environnement aquatique peut résulter soit de la méthylation du TCS avant les décharges des eaux usées soit de la méthylation in situ du composé parent (Wang and Kelly, 2017). Le MTCS est plus lipophile et volatil que son précurseur plus polaire, ceci le rend plus persistant dans l'environnement, plus ubiquitaire et plus susceptible de bioaccumulation dans les espèces aquatiques (Coogan et al., 2007). En raison de son coefficient de partage octanol-eau élevé (log Kow de 5,2 tableau 13) il s'adsorbe préférentiellement aux sédiments.

Tableau 13. Propriétés physico-chimiques des 2 biocides (irgarol et MTCS) étudiés.

Biocides	Numéro CAS	Poids moléculaire	Log Kow	Log Koc
Irgarol	28159-98-0 ^a	253,367 ^a	3,38 ^b	2,16 ^b
MTCS	4640-01-1 ^c	303,57 ^c	5,2 ^c	4,05±0,44 ^d

^a: reporté par (Thomas and Brooks, 2010); ^b: reporté par (Kitada et al., 2008); ^c: reporté par (Pintado-Herrera et al., 2014); ^d: reporté par (Wang and Kelly, 2017); ^e: Sigma-Aldrich: www.sigmaaldrich.com

Occurrence dans l'environnement

Les concentrations en irgarol et MTCS trouvées dans les sédiments des rivières sont présentées dans le tableau 14.

Peu d'études sont disponibles sur l'occurrence de l'irgarol au niveau des sédiments riverains. D'après le tableau 2, il en ressort que les concentrations en irgarol sont faibles ou non détectés en absence d'activités de navires au niveau des sites étudiés (Kitada et al., 2008; Matthai et al., 2009). Cependant ces concentrations sont relativement plus élevées au niveau des estuaires (au Royaume-unis entre <12 et 93 ng/g p.s.) influencés par les activités de navires (Comber et al., 2002). Ceci peut confirmer que la source principale de ce composé dans l'environnement aquatique provient de la libération des peintures de navires.

Les données disponibles sur la distribution du MTCS dans l'environnement sont encore rares. Malgré leur caractère lipophile, il existe peu d'études sur l'occurrence du MTCS au niveau des sédiments. La majorité des études ont été faites au niveau des eaux des rivières, des boues de STEP (Balmer et al., 2004 ; Sánchez-Brunete et al., 2010). D'après le tableau 14, les concentrations du MTCS varient du non détecté jusqu'à l'ordre de 1 ng/g de poids sec. Les concentrations sont faibles indépendamment du site étudié. Au niveau de la rivière Guadalete en Espagne (non détecté-1,8 ng/g p.s) (Pintado-Herrera et al., 2014), les teneurs sont légèrement supérieures qu'en Chine (non détecté-0,8 ng/g p.s) et en Singapour (0,01-0,17 ng/g p.s) (Pintado-Herrera et al., 2017; Wang and Kelly, 2017). Ceci peut être due aux décharges importants aux effluents des STEP ainsi qu'une photodégradation accrue du TCS (Wang and Kelly, 2017).

Tableau 14. Niveaux de contamination par les biocides (irgarol et MTCS) au niveau des sédiments riverains dans le monde. Les concentrations sont exprimées en ng/g de poids sec.

	(Kitada et al., 2008)	(Comber et al., 2002)	(Matthai et al., 2009)
Site	Japon, rivières Manna Kouchi, Hija, Makiminato, Aja, Kokuba, Nagado, Noha, Youhi, Kokuba, Nagado et Noha	Royaume unis, estuaires Orwell et Hamble	Australie, rivière Hawkesbury–Nepean
Contexte	Zone urbaine et agricole-décharge des eaux usées domestiques	Abondance de navires	Zone urbaine et industrielle- proximité de marinas-décharge des effluents des STEP
Irgarol	ND-0,12	<12-93	ND
	(Wang and Kelly, 2017)	(Pintado-Herrera et al., 2017b)	(Pintado-Herrera et al., 2014)
Site	Singapour, bassin versant urbain	Chine, estuaire de la rivière des Perles	Espagne, estuaire de la rivière Guadalete
Contexte	Zone urbaine et industrielle	Zone urbaine-décharge des eaux usées urbaines	Zone urbaine-décharge d'eaux usées urbaines, industrielles et agricoles traitées et non traitées
MTCS	0,01-0,17	ND-0,8	ND-1,8

ND : non détecté

1.3.6. Les produits pharmaceutiques

Un médicament est défini selon le code de la Santé publique du ministère des solidarités et de la santé (article L.5111-1) (Ministère des solidarités et de la santé¹⁵) comme suit: « toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique ». Les produits pharmaceutiques ont été commercialisés à partir de la fin du 19^{ème} siècle (Hughes et al., 2013). Outre les études pionnières menées dans les années 1970 et 1980 (Aherne et al., 1985 ; Richardson and Bowron, 1985), les produits pharmaceutiques ne sont apparus comme un groupe de « contaminants émergents » que pendant les 15 dernières années (Kidd et al., 2007 ; Wall and Strong, 1987). Actuellement, plus que 4000 produits pharmaceutiques sont produits et commercialisés chaque année (Rehman et al., 2015). La carbamazépine, le diclofenac, l'acétaminophène, le sulfaméthoxazole, l'ofloxacine et l'aténolol sont parmi les 61 produits pharmaceutiques les plus fréquemment recherchés dans les milieux aquatiques (Hughes et al., 2013). Ces composés appartiennent à des classes thérapeutiques différentes : les antiépileptiques (carbamazépine), les analgésiques (diclofenac et acétaminophène), les antibiotiques (ofloxacine et sulfaméthoxazole) et les bêta-bloqueurs (aténolol). Les structures de ces composés sont présentées dans la figure 10. Ces composés seront étudiés dans cette partie.

¹⁵ Ministère des solidarités et de la santé : <https://solidarites-sante.gouv.fr/soins-et-maladies/medicaments/le-bon-usage-des-medicaments/article/qu-est-ce-qu-un-medicament>

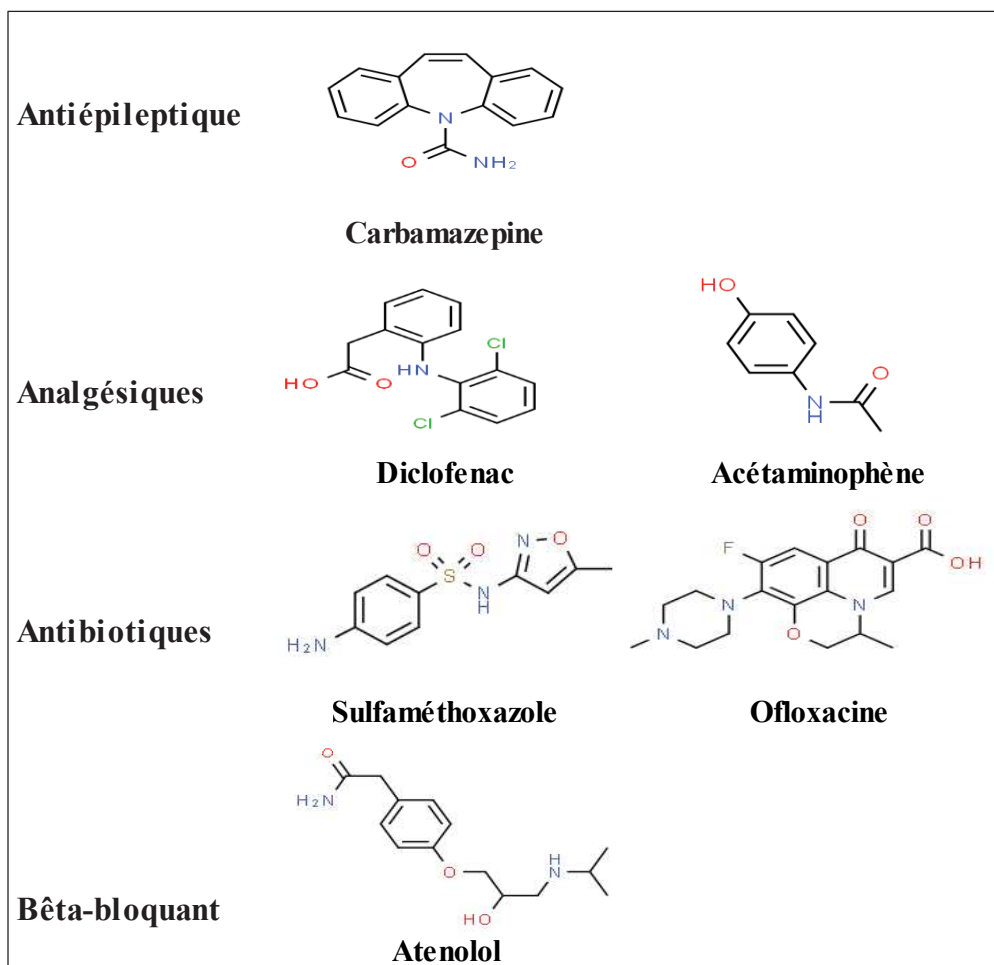


Figure 10. Structure des produits pharmaceutiques étudiés ; carbamazepine (anti épileptique), diclofenac et acétaminophène (analgésiques), sulfaméthoxazole et ofloxacin (antibiotiques) et atenolol (bêta-bloquant).. Source : Chemspider (<http://www.chemspider.com/Default.aspx>).

Comportement dans l'environnement

Après usage thérapeutiques, les médicaments sont en parties métabolisés et rejetés sous la forme de molécules mères et de métabolites. Les principales voies d'entrée des produits pharmaceutiques dans les matrices environnementales sont les effluents des STEP et les eaux usées brutes rejetées directement vers les rivières (Tambosi et al., 2010). De surcroit, les médicaments vétérinaires peuvent atteindre les systèmes riverains à travers les ruissellements de surface (Hirsch et al., 1999). Lors des processus de traitements des eaux usées au niveau des STEP, les molécules parents et leurs métabolites subissent des transformations biologiques et

chimiques (adsorption, hydrolyse, oxydation, photo-dégradation et biodégradation) (Khetan and Collins, 2007 ; Testa and Kraemer, 2008 ; Kern et al., 2010) ou au niveau des matrices environnementales (rivières, eaux souterraines et sols) après la libération des effluents des STEP (Escher and Fenner, 2011). L'élimination de ces produits au niveau des STEP dépend du processus de traitement appliqué et, éventuellement, de plusieurs facteurs, tels que l'âge des boues activées, la saison (température) et le temps de rétention hydraulique (THS) (Gros et al., 2007). Au niveau de l'environnement aquatique, la transformation des produits pharmaceutiques dépend de plusieurs facteurs tels que les dimensions du canal d'eau, la turbidité de l'eau, le régime hydraulique, la saison de l'année, l'intensité lumineuse, les agents photosensibles et le type de communautés microbiennes (Crane et al., 2006 ; Kunkel and Radke, 2012). La présence de certains groupes fonctionnels (cycles aromatiques et hétéroatomes) au niveau de ces composés peut favoriser également leur transformation photolytique en milieu aquatique (Rehman et al., 2015): Buser et al., (1998) ont confirmé une photodégradation rapide et extensive du diclofenac par la lumière solaire. Cependant, la carbamazépine est légèrement éliminée des eaux usées lors des traitements conventionnels par les STEP (Hai et al., 2018) et devient relativement persistante dans l'environnement aquatique (Andreozzi et al., 2002 ; Hai et al., 2018). Pour cela, la présence de cette molécule au niveau des eaux de surface est utilisée largement comme marqueur d'apport en eaux usées (Pongmala et al., 2015). En raison de leur élimination incomplète au niveau des STEP et leur libération continue dans l'environnement via les eaux usées, les produits pharmaceutiques sont considérés des composés ubiquitaires et pseudo-persistants l'environnement aquatique (Kolpin et al., 2004 ; Brown et al., 2006 ; Gros et al., 2007).

Malgré leur présence dans les eaux douces, le risque de toxicité aigüe et chronique associé à ces composés est considéré faible (Jones et al., 2002; Fent et al., 2006). Ceci peut être une des raisons pour lesquelles aucune réglementation nationale ou internationale ne classe les produits pharmaceutiques comme substances prioritaires pour l'environnement.

Les propriétés physico-chimiques des produits pharmaceutiques étudiés sont présentées dans le tableau 15. Les valeurs de log Kow de ces composés sont inférieures à 3 (à l'exception du diclofenac) indiquant un profil hydrophile. Par conséquent, ils sont présents préférentiellement au niveau de la matrice eau.

Tableau 15. Propriétés physico-chimiques des 6 produits pharmaceutiques étudiés : carbamazépine (anti épileptique), diclofenac et acétaminophène (analgésiques), sulfaméthoxazole et ofloxacine (antibiotiques) et atenolol (bêta-bloquant).

Classe thérapeutique	Molécule	Numéro CAS	Poids moléculaire (g/mol)	Log Kow	Koc	Solubilité à 25°C (mg/L)
Antiépileptique	Carbamazépine	298-46-4	236,27	2,45	510	35
Analgésiques	Diclofenac	15307-86-5	296,16	4,51	245	2
	Acétaminophène	103-90-2	151,165	0,46	21	14
Antibiotiques	Sulfaméthoxazole	723-46-6	253,28	0,89	72	610
	Ofloxacine	82419-36-1	361,37	-0,39	44	28
Bêta-bloquant	Atenolol	29122-68-7	266,34	0,16	67	13300

Source: Pubchem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

Occurrence dans l'environnement

Les niveaux de contamination des rivières dans le monde par les produits pharmaceutiques sont présentés dans le tableau 16.

Des niveaux de contamination par la carbamazépine (jusqu'à 3240 ng/L) et le sulfaméthoxazole (jusqu'à 5320 ng/L) élevés sont enregistrés en Afrique du sud (Matongo et al., 2015) et des teneurs élevées en acétaminophène (jusqu'à 5660 ng/L) sont observés en Cameroun (Branchet et al., 2019). L'occurrence de ces contaminants à des concentrations élevées (de l'ordre de quelques µg/L) peut être reliée aux rejets directs des effluents d'hôpitaux et des eaux usées domestiques et municipales brutes et mal traitées dans les cours d'eaux au niveau de ces régions. Des concentrations élevées en diclofenac (jusqu'à 785,9 ng/L) et en ofloxacine (jusqu'à 488,4 ng/L) sont enregistrés au niveau de la rivière Llobregat en Espagne recevant d'importants volumes d'eaux usées urbaines et industrielles (Osorio et al., 2012). Des teneurs élevées en atenolol (jusqu'à 8199 ng/L) sont enregistrés au niveau de la rivière Monjolinho en Brésil recevant des usées brutes et traitées (Campanha et al., 2015). Les concentrations des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface présentent des variations importantes entre les différents sites d'étude dans le monde. Par exemple, les concentrations maximales de carbamazépine varient de plusieurs ng/L au Japon (Yoon et al., 2010) jusqu'à des concentrations supérieures à 1000 ng/L en Afrique du Sud (Matongo et al., 2015). Les contextes des sites

d'étude reportés de la littérature sont similaires avec la présence d'apports d'eaux usées urbaines dans les cours d'eau. Ainsi, les différences entre les niveaux de contamination peuvent être attribuées aux différences des habitudes de consommation des produits pharmaceutiques et aux volumes de décharge des eaux usées au niveau de ces sites. En effet, la détection des produits pharmaceutiques dépend des facteurs sociaux, culturels, technologiques et agricoles (Dehghani et al., 2011 ; Agunbiade and Moodley, 2014) et peuvent donc être uniques pour différentes zones géographiques (Matongo et al., 2015).

Tableau 16. Niveaux de contamination des eaux de surface dans le monde dont le Liban par les produits pharmaceutiques. Les concentrations sont exprimées en ng/L.

Référence	(Mokh et al., 2017)	(Yoon et al., 2010)	(Nakada et al., 2007)	(Gros et al., 2007)	(Osorio et al., 2012)	(Vieno et al., 2007)	(Branchet et al., 2019)	(Matongo et al., 2015)	(Campanha et al., 2015)
Site	Liban, 18 rivières dans les régions Mont Liban, Nord du Liban, Sud du Liban, Baalbeck, Nabatyeh et Bekaa	Corée du sud, rivière Han	Japon, rivière Tone (concentrations maximales)	Espagne, rivière Ebro	Espagne, rivière Llobregat	Finlande, rivière Vantaa	Cameroun, rivières Méfou, Mfoundi, Biyeme, Olézoa et Ossongoé	Afrique du sud, rivière Msunduzi	Brésil, rivière Monjolinho
Contexte	Zone urbaine-décharge des eaux usées traitées et brutes domestiques et industrielles	Zone urbaine-décharge des effluents de STEP provenant d'eaux usées domestiques	Zone urbaine-décharges des eaux usées domestiques et agricoles traitées et brutes	Zone urbaine-décharges d'effluents de STEP provenant d'eaux usées urbaines	Zone urbaine-décharges d'eaux usées urbaines et industrielles	Zone urbaine-décharges des effluents des STEP	Zone urbaine ou périurbaine-décharges des effluents des hôpitaux, des effluents des STEP et des eaux usées domestiques brutes	Zone urbaine et fortement industrielle-décharges d'eaux usées municipales mal traitées	Zone urbaine et agricole-décharge des eaux de ruissellement urbaines et des eaux usées urbaines traitées et non traitées
<i>Antiépileptique</i> Carbamazépine	NA	8,4-68	15	11-90	1,2-266,7	21-80	ND-193	130±790-3240±670	<0,5-215,4
<i>Analgésiques</i> Diclofenac	NA	0,87-30	3,3	ND-50	0,4-785,9	10-55	ND-419	NA	<0,04-385,6
Acétaminophène	NA	NA	110	NA	4,4-1059,8	NA	ND-5660	990±5350-1740±4350	NA
<i>Antibiotique</i> Sulfamethoxazole	ND	0,25-61	NA	22-169	0,2-1500	NA	ND-124	ND-5320±630	NA
Ofloxacin	9-148	NA	NA	ND-146	ND-488,4	NQ-5	ND-29	NA	NA
<i>Bêta-bloquant</i> Atenolol	NA	2,4-50	46	160-465	0,0-251,2	17-55	ND-16	NA	<0.04-8199

NA : non analysé ; ND : non détecté

Conclusion sur les contaminants émergents

Les contaminants émergents traités dans la présente étude sont divisés en 2 groupes :

Dans un premier groupe on trouve les « contaminants émergents lipophiles » (regroupant les pyréthrinoides, les FUVs, les SUVs, les muscs polycycliques, les alkylphénols et les biocides) qui tendent à s'adsorber au niveau des sédiments constituant un puits pour ces composés. Pour cela la matrice sédiments sera sélectionnée pour leur recherche dans la présente étude. Les pyrethrinoides, malgré leur usage en tant que pesticides, présentent les niveaux de contamination les plus élevés au niveau des sites urbains indiquant leur préférence d'usage résidentielle comme insecticide. Les FUVs, les SUVs, les muscs polycycliques et les APs présentent les teneurs les plus élevées au niveau des sites urbains recevant des eaux usées urbaines peu ou pas traitées.

Dans un deuxième groupe, les « contaminants émergents hydrophiles » renfermant les produits pharmaceutiques. Ces composés se trouvent préférentiellement au niveau de la matrice dissoute. Pour cela la matrice eau sera sélectionnée pour leur recherche dans cette étude. La présence de ces contaminants au niveau du milieu aquatique est directement liée aux rejets des eaux usées brutes et des effluents des STEP dans les cours d'eau. De plus, leur présence au niveau des rivières peut être influencée par les habitudes de consommation de médicaments et le volume de rejet des eaux usées dans les cours d'eau.

De plus, les 2 groupes de contaminants émergents sont considérés pseudo-persistants dans l'environnement en raison de leur libération continue, et leur mesure au niveau des cours d'eau peut refléter l'état d'anthropisation dans un site.

1.4. Contamination des cours d'eau libanais

Au Liban, la connaissance de la contamination des cours d'eau par les polluants organiques est récente.

Concernant les POPs, les niveaux de contamination par les HAPs sont considérés faibles à modérés selon la classification de Baumard et al., (1998), au niveau des sédiments côtiers des villes libanaises (1,22-731,93 ng/g p.s) (Manneh et al., 2016) (tableau 17). Ces teneurs sont plus élevées et considérées modérées à élevées au niveau des sédiments portuaires de la ville de Tripoli (jusqu'à 2965 ng/g p.s) (Merhaby et al., 2015) et des sols des différentes villes libanaises (jusqu'à 4062,89 ng/g p.s) (Soukarieh et al., 2018). De plus, l'abondance des congénères de PCBs les plus chlorés au niveau des sédiments portuaires de Tripoli (4,1-116,2 ng/g p.s) indique que la pollution anthropique a influencé le bassin du port de Tripoli (Merhaby et al., 2015).

Pour les contaminants émergents, la bifenthrine a été détecté dans des échantillons d'eau de surface des rivières Litani, Hassbany, Wazzany, Orontes et le lac Quaraoun à de faibles concentrations (du non détecté à 33,7 ng/L) répondant ainsi aux normes de qualité environnementale (Kouzayha et al., 2013 ; Youssef et al., 2015). Les médicaments ont été recherchés au niveau des eaux de surface des rivières des régions Mont Liban, Nord du Liban, Sud du Liban, Baalbeck et Nabatyeh et seule l'antibiotique ofloxacine a été détecté à des concentrations arrivant jusqu'à 148 ng/L (Mokh et al., 2017). D'après Mokh et al., (2017), la contamination des cours d'eau libanais par les produits pharmaceutiques est liée aux activités humaines et d'élevage.

Au nord du Liban, quelques études ont été réalisées sur la contamination des petites rivières côtières par les POPs et les contaminants émergents (Amine et al., 2018a ; Thomas et al., 2005 ; Amine et al., 2018b ; Amine et al., 2012 ; Jabali et al., 2017). L'étude de l'occurrence des PCBs au niveau des sédiments riverains de la rivière El-Kebir montre l'absence de ces contaminants (Thomas et al., 2005). La cyperméthrine (pyréthrinolide) a été détecté à des concentrations élevées arrivant jusqu'à 496 ng/L dans les eaux de surface de la rivière Abou Ali (Jabali et al., 2017). Cependant aucune étude n'a été réalisée sur l'occurrence des pyréthrinolides au niveau des sédiments riverains au Liban. Des études ont été effectuées sur l'occurrence des HAPs, des filtres ultraviolets et des alkylphénols au niveau des sédiments des zones de transition **des rivières méditerranéennes Kadicha, El-Kebir et El-Bared** recevant des eaux usées brutes (Amine et al., 2018a ; Amine et al., 2018b ; Amine et al., 2012). Les résultats de ces études montrent que les concentrations les plus élevées en ces trois groupes de contaminants ont été observées au niveau de la **rivière Kadicha** : les teneurs en HAPs, OC, EHMC,

OD PABA et APs arrivant jusqu'à 463 ng/g p.s, 35,8 ng/g p.s, 100 ng/g p.s, 12 ng/g p.s et 2022,1 ng/g p.s respectivement. La présence d'une telle contamination résultant des activités anthropiques (urbanisation, production industrielle), montre que la rivière Kadicha présente la pression anthropique la plus importante par rapport aux deux autres rivières. L'activité anthropique plus importante au niveau de la rivière Kadicha peut être reliée avec l'activité urbaine plus importante. Cette urbanisation a subi récemment une amplification après l'augmentation démographique suite à l'arrivée des réfugiés syriens surtout en aval du bassin versant de la rivière: Selon le dernier rapport de l'agence des nations unies pour les réfugiés, le nombre de réfugiés syriens au nord du Liban, enregistrés auprès de l'UNHCR au 30 juin 2016, y compris 7% pour les Syriens déplacés non enregistrés vivant dans des zones d'habitat informel, atteint 255194 personnes (AEMS, 2017). Cette augmentation démographique peut engendrer des décharges de volumes plus importants d'eaux usées et ainsi une contamination plus importante des cours d'eau au nord du Liban. La rivière Kadicha peut illustrer ainsi un exemple de petite rivière méditerranéenne affectée par l'urbanisation rapide et la croissance démographique. Ce bassin versant peut être considéré alors comme un site critique pour la recherche des polluants organiques persistants et des contaminants émergents.

Tableau 17. Niveaux de contamination par les POPs et les contaminants émergents dans les cours d'eau libanais.

Contaminants	Site	Matrice	Concentrations	Circonstances	Références
HAPs (somme des 16 HAPs prioritaires pour l'USEPA)	Rivières El Kebir, El Bared et Abou Ali au nord Liban (environnement côtier exclu)	Sédiments riverains de surface	112-463 ng/g poids sec	Zone urbaine-activités agricoles-décharge de lixiviats	(Amine et al., 2018)
	Villes : Beyrouth, Bekaa, Mont Liban, Nord du Liban, Nabatiyeh et Sud du Liban	Sol de surface	33,47-4062,89 ^a ng/g de poids sec	Zone urbaine-activités agricoles et industrielles	(Soukariéh et al., 2018)
	Côtes des villes: Tripoli, Jounieh, Dora et Tyr	Sédiments côtiers de surface	1,22-731,93 ng/g de poids sec	Zone urbaine-activités récréatives et industrielles	(Manneh et al., 2016)
	Port de Tripoli	Sédiments côtiers de surface	243 - 2965	Zone urbaine-activités de transport et de navigation-décharge de lixiviats et d'eaux usées	(Merhaby et al., 2015)
PCBs (somme des 5 PCBs prioritaires pour l'USEPA)	Port de Tripoli	Sédiments côtiers de surface	4,1-116,2 ng/g de poids sec	Zone urbaine, activités de transport et de navigation, décharge de lixiviats et d'eaux usées	(Merhaby et al., 2015)
	Rivière El-Kebir	Sédiments riverains de surface	ND	Zone agricole	(Thomas et al., 2005)
EHMC (concentration maximale)	Rivière Abou Ali	Sédiments de surface	35,8 ^c ng/g poids sec	Zone urbaine et industrielle-décharge des eaux usées brutes	(Amine et al., 2012)
	Rivière El-Bared	Sédiments de surface	19,3 ^c ng/g poids sec	Zone urbaine et agricole-décharge des égouts	
	Rivière El-Kebir	Sédiments de surface	17,2 ^c ng/g poids sec	Zone résidentielle et agricole-décharge des égouts	
OC (concentration maximale approximative)	Rivière Abou Ali	Sédiments de surface	100 ^c ng/g poids sec	Zone urbaine et industrielle-décharge des eaux usées non traitées	(Amine et al., 2012)
	Rivière El-Bared	Sédiments de surface	50 ^c ng/g poids sec	Zone urbaine et agricole-décharge des égouts	
	Rivière El-Kebir	Sédiments de surface	40 ^c ng/g poids sec	Zone résidentielle et agricole-décharge des égouts	
ODPABA (concentration maximale approximative)	Rivière Abou Ali	Sédiments de surface	12 ^c ng/g poids sec	Zone urbaine et industrielle-décharge des eaux usées non traitées	(Amine et al., 2012)
	Rivière El-Bared	Sédiments de surface	4 ^c ng/g poids sec	Zone urbaine et agricole-décharge des égouts	

	Rivière El-Kebir	Sédiments de surface		7 ^c ng/g poids sec	Zone résidentielle et agricole-décharge des égouts	
Bifenthrine	Rivière Litani, hassbany et Wazzany	Eaux surface	de	ND-4,8 ng/L	Zone agricole	(Youssef et al., 2015)
	Rivière Litani et lac Quaraoun	Eaux surface	de	ND-33,7 ng/L	Zone agricole	(Kouzayha et al., 2013)
	Rivière Orontes	Eaux surface	de	NQ	Zone agricole	(Kouzayha et al., 2013)
Cyperméthrine	Rivière Abou Ali	Eaux surface	de	103-496 ^b ng/L		(Jabali et al., 2017)
APs (somme de Nonylphenol-Mix (NPm) ; 4-n-Nonylphenol (4n-NP) et le 4-tert-Octylphenol (4-t-OP))	Rivière Abou Ali	Sédiments de surface		145-2022,1	Zone urbaine, industrielle, agricole-décharge des déchets solides-décharge de lixiviat et des eaux usées brutes	(Amine et al., 2018b)
	Rivière El-Bared	Sédiments de surface		114-593,4	Zone urbaine, industrielle, agricole-décharge de déchets solides- décharge des eaux brutes	
	Rivière El-Kebir	Sédiments de surface		17,5-290,4	Zone urbaine, industrielle, agricole-décharge de déchets solides	
Sulfamethoxazole	18 rivières dans les régions Mont Liban, Nord du Liban, Sud du Liban, Baalbeck, Nabatyeh et Bekaa	Eaux surface	de	ND	Zone urbaine- Activités agricoles et d'élevage-décharge des eaux usées traitées et brutes domestiques et industrielles	(Mokh et al., 2017)
	Lac Quaraoun	Eaux surface	de	ND		
Ofloxacin	18 rivières dans les régions Mont Liban, Nord du Liban, Sud du Liban, Baalbeck, Nabatyeh et Bekaa	Eaux surface	de	9-148 ng/L	Zone urbaine- Activités agricoles et d'élevage-décharge des eaux usées traitées et brutes domestiques et industrielles	(Mokh et al., 2017)
	Lac Quaraoun	Eaux surface	de	ND		

^a: 15 HAPs: le dibenzo(ah)anthracène exclu de l'étude à sa place le 2-Methylnaphthalène (2 MeNap) et le 1-Methylnaphthalène (1 MeNaph) ; ^b: les ranges correspondent aux échantillons dans lesquels la cyperméthrine a été détectée (3 parmi 5 échantillons) ; ^c: concentrations maximales de l'EPMC, OC et OD PABA.

Chapitre 2. Site d'étude

2.1. Description morphologique

La rivière Kadicha dite aussi « Abou Ali » située au nord du Liban a une longueur de 44,5 km et un débit annuel moyen de 262 millions de m³ (SOER, 2001). Son bassin versant, s'étendant sur une superficie estimée à 484 km² dont 97% sont des zones montagneuses (SOER, 2001) englobe 236 communes et villages répartis entre plusieurs districts administratifs (Massoud et al., 2006). La section de la rivière qui traverse la ville de Tripoli est appelée « Abou Ali » d'où sa représentation par le CNRS au Liban sur la carte sous ce nom (figure 11).

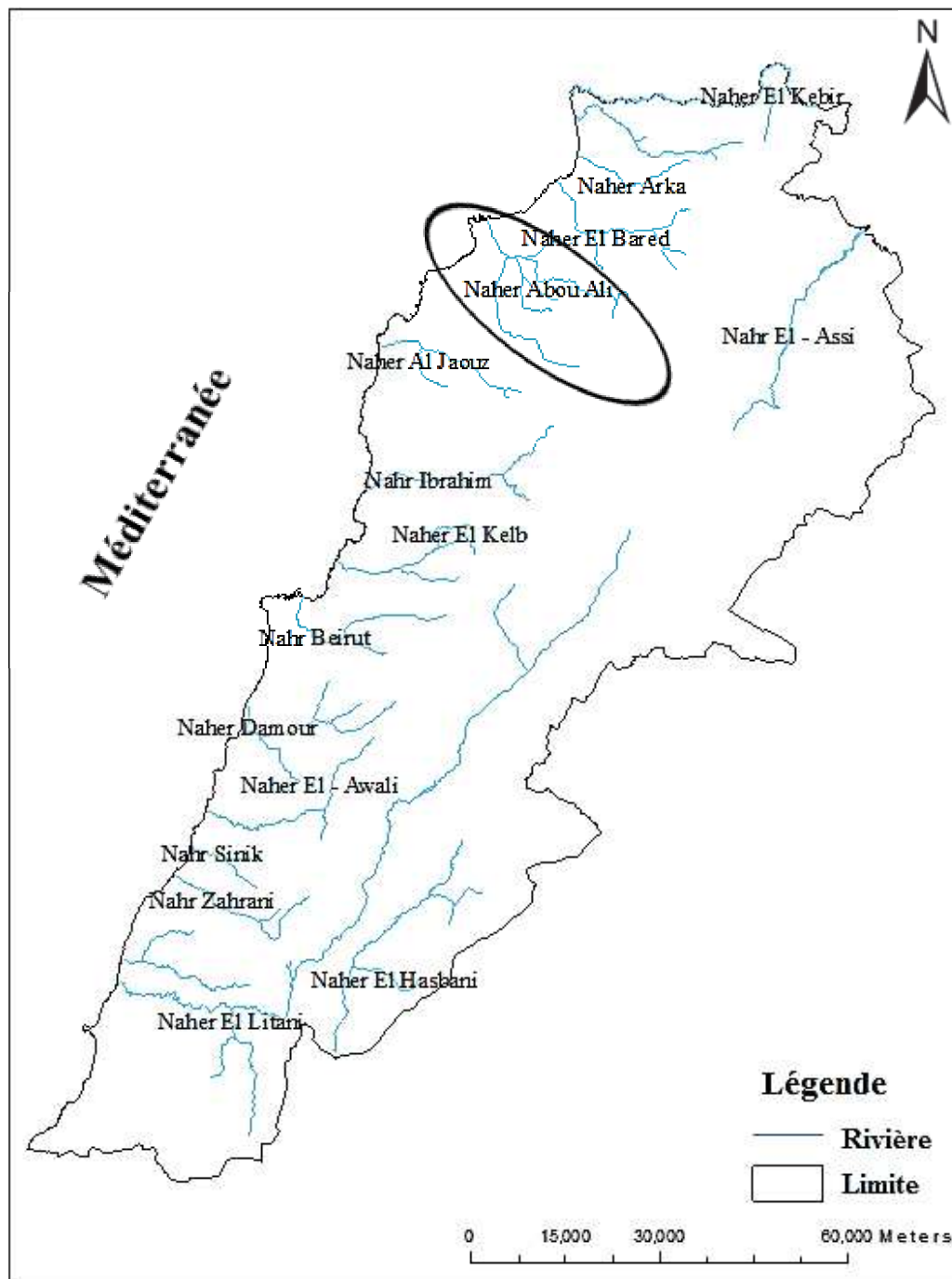


Figure 11. Positionnement des rivières au Liban (CNRS, 2005).

Le fleuve prend sa source à une altitude de 1850 m (Massoud et al., 2006), dans la vallée de la Kadicha située au pied du Mont. La lithologie calcaire de l'époque du Jurassique présente un faciès karstique qui explique la présence de grottes multiples parfois situées très haut sur les falaises de cette vallée

(UNESCO, 2005). Le fleuve se déverse dans la mer méditerranée en traversant la ville de Tripoli sur la plaine côtière.

Le réseau hydrographique du fleuve ainsi que la topographie sont présentés dans la figure 12.

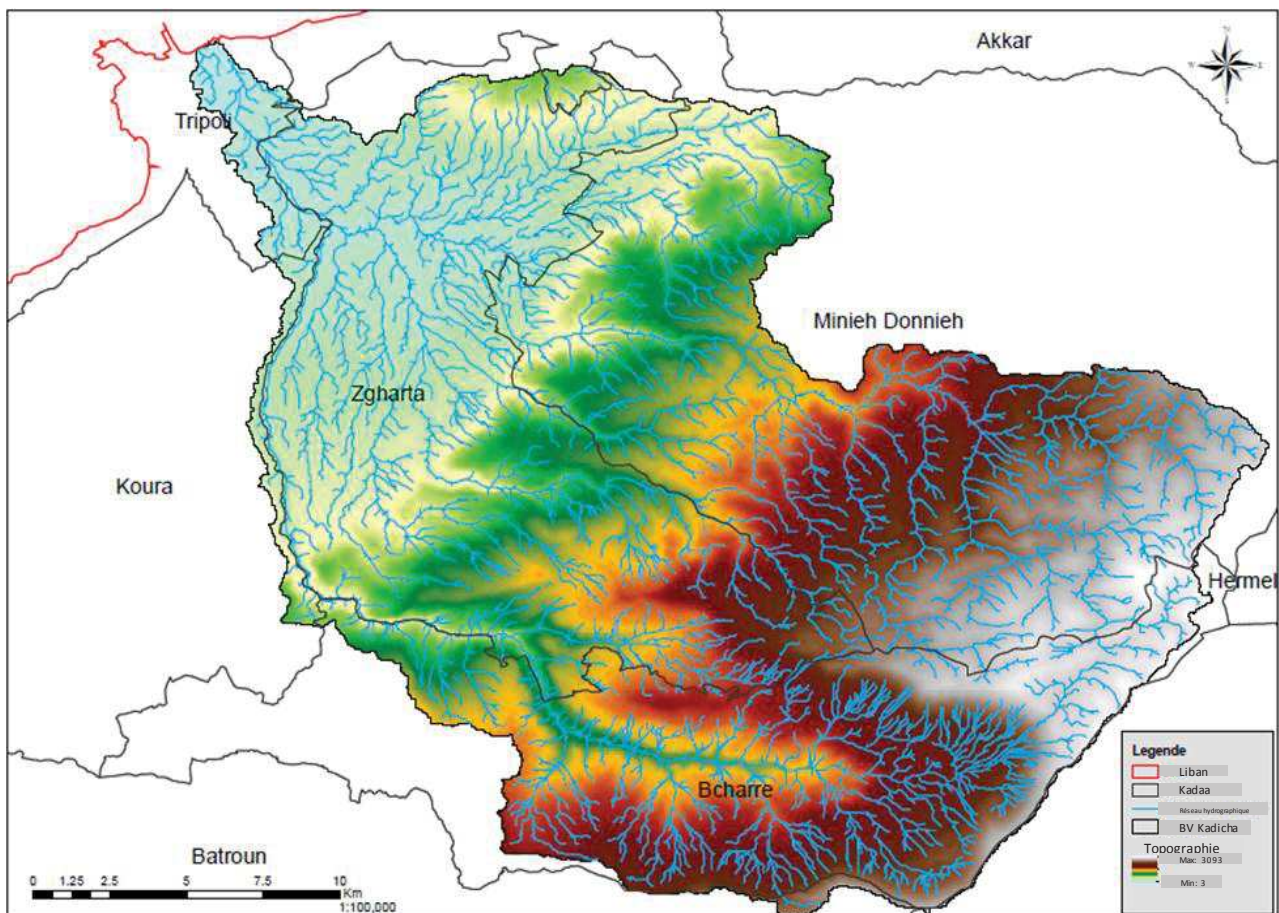


Figure 12. Carte du réseau et de la topographie du fleuve (carte constituée par le logiciel QSIG (Système d'informations Géographiques)).

Le bassin hydrographique et sa zone côtière sont caractérisés par un climat méditerranéen avec un été sec, un automne modérément chaud et un hiver venteux et humide, avec près de 80 à 90% des précipitations totales entre novembre et mars (Massoud et al., 2006). Les précipitations annuelles moyennes sont d'environ 1600 mm au niveau des sources du fleuve, diminuant à environ 700 mm au niveau du milieu côtier. Les débits moyens de la rivière pour les mois d'octobre (saison sèche) et mars (saison humide) sont d'environ 0,8 m³/s et 17,2 m³/s, respectivement (Massoud et al., 2006). Les données de précipitations de l'année 2017 sont obtenues à partir du

site <https://fr.tutempo.net/climat/ws-401030.html> et les moyennes mensuelles sont présentées dans la figure 13.

Le bassin a été formé par des dépôts carbonifères pendant les périodes tertiaire, jurassique et crétacé. Deux formations calcaires de l'époque jurassique et cénomanienne forment les deux principaux systèmes aquifères, bien que les aquifères d'Eocène, de Miocène et de Quaternaire d'importance locale existent également. Les sols ont principalement évolué à partir de roches résistantes et, dans une moindre mesure, de matières volcaniques et de résidus de plantes accumulés, dont la plupart sont des sols calcaires saturés de base, à l'exception des sols sablonneux formés sur les strates crétacées basales (Massoud et al., 2006).

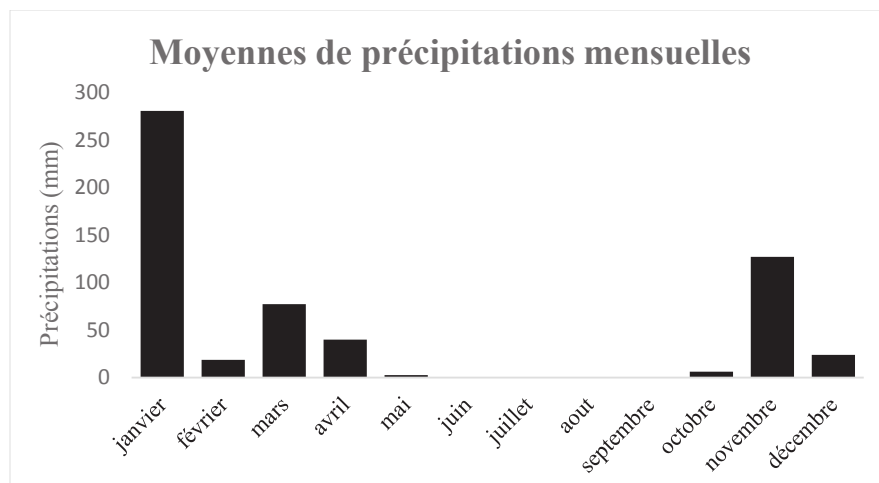


Figure 13. Moyennes de précipitations mensuelles pour l'année 2017 obtenues du site : <https://fr.tutempo.net/climat/ws-401030.html>.

2.2. Choix des sites à échantillonner

Les sites d'échantillonnage ont été choisis pour réaliser le meilleur compromis possible entre la représentativité et la faisabilité opérationnelle. Le choix des sites repose ainsi sur leur situation par rapport aux agglomérations, aux sources de pollution, à leur accessibilité et la disponibilité de sédiments sur chacun des sites. La difficulté de trouver des sédiments sur les sites Bcharreh, Jouit, Rachine et Al Kadi situés en amont du bassin a conduit à la sélection des points situés principalement en aval du bassin versant. De plus, la difficulté de trouver des sédiments sur le site Bk (Bkeftine) pendant le mois de février a conduit à exclure ce site pour la campagne d'échantillonnage correspondant à ce mois.

A la suite d'une campagne d'exploration du site d'étude réalisée en août 2016 et de la réalisation de la carte obtenue par le logiciel QSIG (Système d'Informations Géographiques) qui illustre l'usage du sol au niveau du bassin versant (figure 14), l'identification des points d'échantillonnage a pu être réalisée.

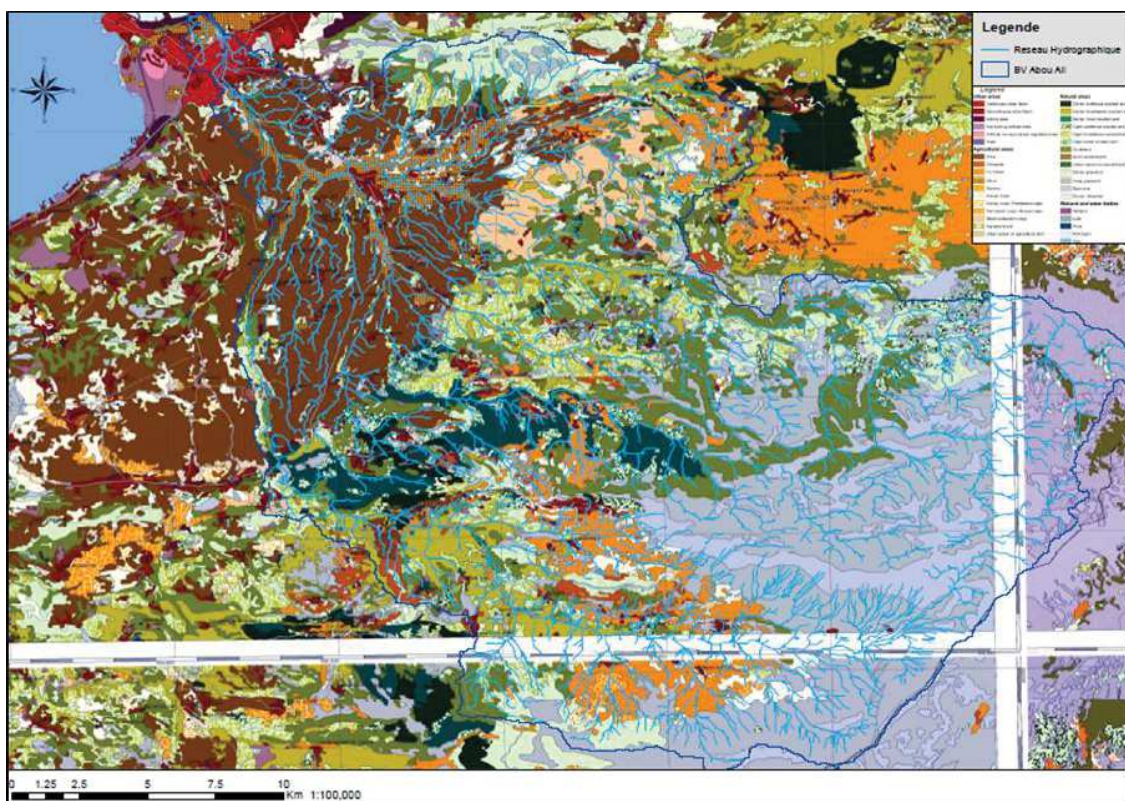


Figure 14. Carte d'usage du sol du bassin versant de la rivière Kadicha (carte construite par le logiciel QSIG).

Douze sites d'échantillonnage répartis majoritairement en aval du bassin versant de la rivière Kadicha ont été sélectionnés. Quatre sites en amont urbain discontinu (Meryata (Mr), Ardeh (Ar), Al

Merdechyeh (Mr), Zgharta (Zgh)) influencés par des activités anthropiques mixtes (agricoles et résidentielles). Trois sites en amont rural (Koussba (Ks), Bshennine (Bs), Bkeftine (Bk)) influencés principalement par les activités agricoles et d'élevage. Cinq sites en aval urbain au niveau de la plaine cotière occupée par la ville de Tripoli (Abou Samra (2 sites en aval et en amont T-Ab1 et T-Ab2 respectivement), Al Marjeh et l'estuaire (2 sites en aval et en amont EAA-1 et EAA-2 respectivement)). Les sites en aval urbain sont influencés par les rejets directs des déchets solides (sites T-Mj, T-Ab1 et T-Ab2) et les rejets du lixiviat au niveau de la zone de décharge de l'estuaire (sites EAA-1 et EAA-2). Les sites d'échantillonnage sont présentés sur une carte (figure 15). Une description du contexte et des activités majoritaires effectuées sur chacun des sites échantillonnés sont présentés de l'amont vers l'aval dans le tableau 18.

Table 18. Caractéristiques et contexte d'usage des sols des 12 sites d'échantillonnage.

Site	Code-Code du bras utilisé dans l'article	Coordonnées GPS	Activités majoritaires	Aval d'un effluent urbain/décharge collective	Pressions urbaines
Meryata	Myt-A	34°24'43.33"N 35°55'46.31"E	Zone agricole	Décharge des égouts et des effluents des pressoirs d'olives	Tissu urbain discontinu
Ardeh (à 2.12 km de Myt)	Ar-A	34°24'10.21"N 35°54'32.56"E	Zone rurale-activités d'élevage	Décharge des égouts	Tissu urbain discontinu
Al Merdechyeh (à 792 m de Ar)	Mr-A	34°24'2.8"N 35°54'3.28"E	Zone récréative - restaurants	Rejets des restaurants	Tissu urbain discontinu
Zgharta (à 2.24 km de Mr)	Zgh-A	34°24'14.21"N 35°53'14.23"E	Zone résidentielle et agricole	Rejets des eaux usées résidentielles	Site plus urbanisé que les 3 sites en amont
Koussba	Ks-B	34°18'22.72"N 35°51'50.09"E	Zone récréatives et agricole-restaurants	Pas de rejets directs	Faible densité de population
Bshennine (à 4.47 km de ks)	Bs-B	34°20'25.69"N 35°51'18.24"E	Zone agricole-activités d'élevage	Déchets de la ferme des porcs sur la rive	Densité de population plus importante
Bkeftine (à 5.89 km de Bs)	Bk-B	34°23'58.03"N 35°52'20.57"E	Zone rurale agricole	Zone de décharge à ciel ouvert	Faible densité de population
Abou Samra (en amont)	T-Ab1-PC	34°25'22.05"N 35°51'13.38"E	Zone agricole et résidentielle	Rejets directs de déchets solides	Tissu urbain discontinu
Abou Samra (en aval à 437m de T-Ab1)	T-Ab2-PC	34°25'9.81"N 35°51'21.25"E	Zone agricole	Rejets directs de déchets solides	Tissu urbain discontinu
Tripoli Al Marjeh (à 829 m de T-Ab2)	T-Mj-PC	34°25'46"N 35°50'55.17"E	Zone résidentielle	Rejets directs de déchets solides	Tissu urbain continu
Estuaire (en amont à 3 km de T-Mj)	EAA-1-PC	34°27'21.26"N 35°50'29.6"E	Zone de décharge à ciel ouvert	Décharge de lixiviats	Tissu urbain continu
Estuaire (en aval à 208m de EAA-1)	EAA-2-PC	34°27'28.67"N 35°50'28.29"E	Zone de décharge à ciel ouvert	Décharge de lixiviats- intrusion des eaux salées	Tissu urbain continu

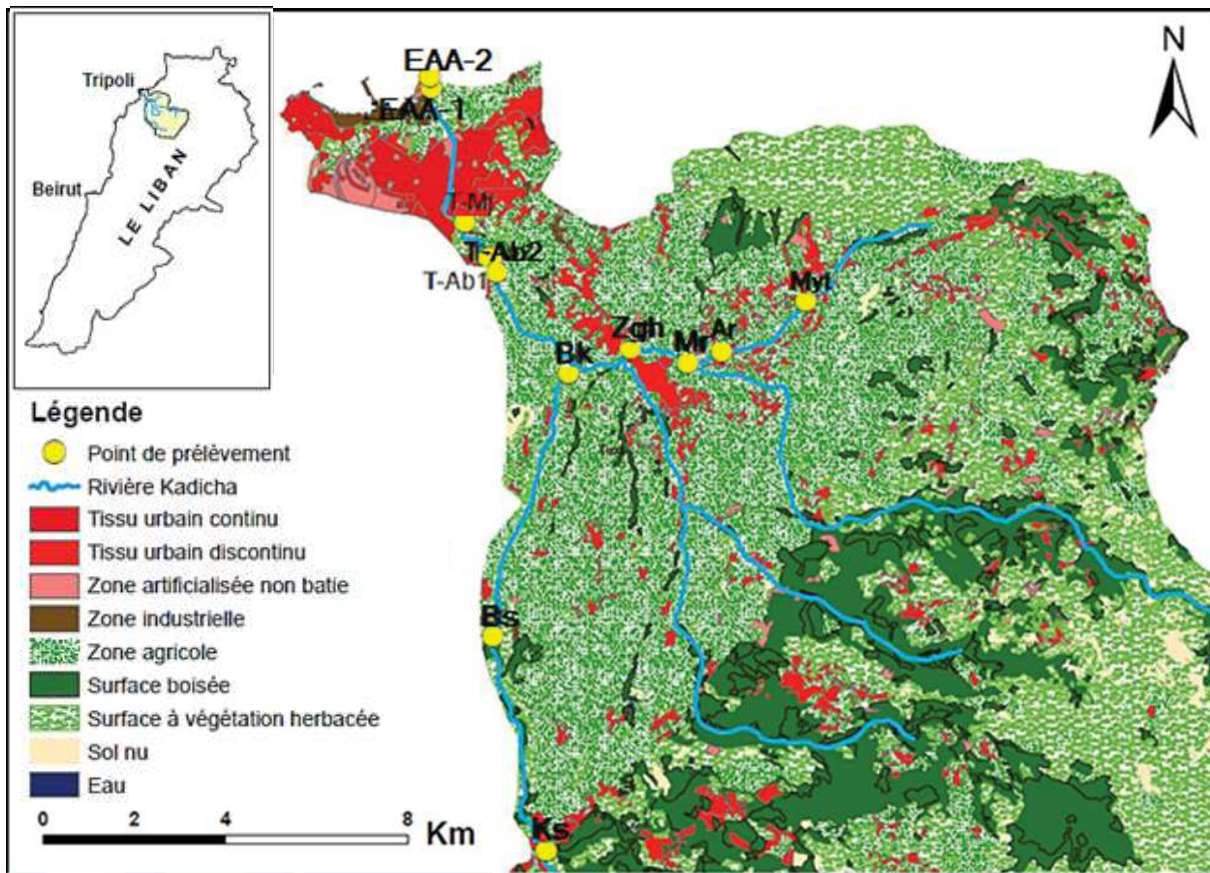


Figure 15. Carte représentant les points de prélèvement de la rivière Kadicha construite par le système SIG (l'usage du sol est fourni par CNRS, 2010). Les points sont présentés par leur code : Ks pour Koussba, Bs pour Bchennine, Bk pour Bkeftine, Myt pour Meryata, Ar pour Ardeh, Mr pour Al Mardachyeh, Zgh pour Zgharta, T-Ab 1 et 2 pour Abou Samra, T-Mj pour Al Marjeh, EAA-1 et 2 pour l'estuaire.

2.3. Description des sites : Paramètres physico-chimiques et microbiologiques

Cette partie est présentée sous forme d'un article scientifique « Evaluation de la qualité des eaux de surface de la rivière Kadicha » publié dans le journal « Lebanese Science Journal » dans le volume 20, numéro 1 paru pendant l'année 2019.

L'objectif principal de cet article est d'évaluer la qualité des eaux de surface de la rivière Kadicha à travers l'analyse des paramètres qui participent à la définition de la qualité des eaux, soit les caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques. Les paramètres physico-chimiques analysés sont le pH, la température, la conductivité électrique (CE), le TDS (solides totaux dissouts) et les matières en suspension (MES). L'analyse bactériologique a porté sur les germes indicateurs de pollution qui regroupent les coliformes thermotolérants (CTT) et les streptocoques fécaux (SF). Pour cela, 2 campagnes d'échantillonnage sont effectuées sur les 12 sites du bassin versant de la rivière Kadicha répartis sur 3 zones d'échantillonnage: le bras nord de la rivière impacté par des activités anthropiques mixtes résidentielles et agricoles (bras A), le bras sud impacté par des activités agricoles (bras B) et la plaine côtière de la rivière au niveau de la ville de Tripoli, impactée par les activités urbaines (PC). L'analyse bactériologique est faite sur une seule campagne, en novembre au début de la saison humide. L'évaluation de la qualité des eaux de surface de la rivière Kadicha est effectuée en se basant sur le système d'évaluation de la qualité des eaux littorales (grille d'évaluation SEQ-EAU) et les paramètres physicochimiques et bactériologiques mesurés sont répartis sur les 5 niveaux de pollution du système SEQ-EAU : eau de très bonne qualité (classe I), eau de bonne qualité (classe II), eau de qualité moyenne (classe III), eau de mauvaise qualité (classe IV) et eau de très mauvaise qualité (classe V).

Les résultats de l'analyse physico-chimique des eaux de surface révèlent une variation spatiale entre les différents sites. Les valeurs de pH de l'eau légèrement alcalins sur tous les sites, présentent une acidité plus élevée au niveau des sites du bras A pendant la campagne de la saison humide probablement en raison de l'apport en acides humiques et fulviques résultant du lessivage des sols par les précipitations. Les valeurs des paramètres CE et TDS sont plus élevées au niveau des sites du bras A pendant les 2 saisons de l'année par comparaison avec le bras B en raison d'un apport supplémentaire en ions probablement dû aux rejets: des effluents des pressoirs d'olives riches en nutriments (potassium, nitrate, phosphate et autres) et des eaux usées non traitées dans le cours du bras A de la rivière. La minéralisation sur le bassin versant de la rivière augmente de l'amont vers l'aval et devient plus accentuée au niveau de l'estuaire ($CE > 1000 \mu S/cm$ et pH entre 8.24 et 8.15) pendant la saison sèche

indiquant l'arrivée des eaux salées au niveau de la zone de transition. Les teneurs en MES les plus élevées sont observés en aval de la zone de décharge du lixiviats (300 mg/L et 5620 mg/L en septembre et novembre respectivement) en raison des apports en substances par le lixiviat de la zone de décharge à ce niveau. Cette variation spatiale est alors influencée par les activités anthropiques exercées (rejets directs des eaux usées domestiques, de lixiviats, et des effluents des huileries) et les phénomènes naturels.

Les résultats de l'analyse bactériologique indiquent une pollution fécale d'origine humaine qui domine le bassin versant de la rivière. De plus, les sites impactés par les activités récréatives (Mr), la décharge de lixiviats (EAA-1 et EAA-2), les rejets directs liés aux activités d'élevage (Bs) et les rejets des déchets solides (T-Mj) présentent une pollution fécale plus importante que les sites influencés par les rejets directs des eaux usées domestiques (Myt et Ar). Au niveau de tous les sites, les concentrations en CTT dépassent les normes fixées par l'organisation mondiale de la santé pour un rejet direct des eaux usées dans l'environnement (10^3 UFC/100mL) et pour une utilisation d'eau destinée à l'irrigation des cultures (10^3 UFC/100mL). De même, les teneurs en CTT dépassent le niveau recommandé par l'EPA (126 UFC/100mL) pour une utilisation récréative de l'eau. Les concentrations en SF au niveau de la majorité des sites étudiés (Ar, Mr, Bs, T-Ab1, T-Ab2, T-Mj, EAA-1 et EAA-2) dépassent le niveau recommandé par la directive cadre eau pour une utilisation récréative de l'eau.

En se basant sur le système d'évaluation de la qualité des eaux littorales (SEQ-Eau), il ressort que l'eau des bras A et B a une bonne qualité pour la majorité des paramètres étudiés. Cependant il est difficile de déterminer la qualité des eaux de la plaine côtière en se basant sur le système d'évaluation SEQ-EAU en raison du nombre limité de variables.

Les résultats de l'analyse microbiologique au niveau des 12 sites étudiés sur la rivière Kadicha au Nord du Liban, soulignent la présence d'une activité anthropique importante au niveau de ces sites. Ceci permet de poser la question sur l'état actuel de contamination de ces sites par les POPs et les contaminants émergents surtout que la présence de ces polluants dans le milieu aquatique provient principalement des activités anthropiques diverses (rejets des effluents des STEP, rejets des eaux usées brutes, lixiviats des zones de décharges...).

EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX DE SURFACE DE LA RIVIERE KADICHA

F. Merhabi, H. Amine, J. Halwani

Laboratoire des sciences de l'eau et de l'environnement (LSEE),
Université libanaise, Tripoli, Liban.

(Received Octobre 2018– Accepted April 2019)

RESUME

F. Merhabi, H. Amine, J. Halwani. 2019. Evaluation de la qualité des eaux de surface de la rivière Kadicha. *Journal Scientifique Libanais*. 20(1): 10-34.

La rivière « Kadicha » au nord du Liban est soumise à des pressions urbaines, agricoles et industrielles. En l'absence de station d'épuration, Les eaux usées sont rejetées directement dans le cours de la rivière. Afin d'évaluer la qualité des eaux de surface de la rivière Kadicha, 12 sites d'échantillonnage, ont été sélectionnés au niveau desquels des prélèvements ponctuels des eaux de surface ont été effectués sur 2 saisons (humide et sèche). Les paramètres physico-chimiques ont été déterminés : pH, température, conductivité électrique, TDS (solides totaux dissous) et les MES (matières en suspension). Des analyses bactériologiques en coliformes thermotolérants (CTT) et en streptocoques fécaux (SF) ont été effectuées par les méthodes classiques de filtration sur membrane. Le suivi des paramètres physico-chimiques indique une variation spatiale influencée par les activités anthropiques exercées. En se basant sur le système d'évaluation de la qualité des eaux littorales (SEQ-Eau), il ressort que les eaux des 2 bras étudiés de la rivière ont une très bonne qualité chimique. Cependant, les résultats de l'analyse bactériologique indiquent l'existence d'une contamination fécale qui dépasse les normes pour une utilisation d'eau à des fins récréatives et pour l'irrigation avec des risques sanitaires pour la santé humaine surtout au niveau de la plaine côtière de la rivière. La comparaison des teneurs en microorganismes de la présente étude avec une étude précédente réalisée en 2006 sur la rivière Kadicha, indique une augmentation en ces teneurs. Ceci pourrait être lié à l'augmentation des activités anthropiques et démographiques durant la dernière décennie.

Mots-clés: Liban, rivière Kadicha, eaux usées, qualité des eaux, paramètres physico-chimiques, contamination bactériologique.

ABSTRACT

Fatmé Merhabi, Helmieh Amine and Jalal Halwani. 2019. Assessment of the surface water quality of the Kadicha river. *Journal Scientifique Libanais*. 20(1): 10 34.

The Kadicha River in northern Lebanon is influenced mainly by urban, agricultural and industrial activities. The wastewaters are discharged directly into the watershed with absence of wastewater treatment plant. Thus 12 sampling sites were selected and surface water samples were collected during 2 seasons (wet and dry). The physico-chemical indicators of pollution were determined: pH, temperature, Electrical Conductivity, TDS (Total Dissolved Solids) and suspended particles. Total and thermotolerant coliforms, and faecal streptococci were analysed using standard methods of membrane filtration. The physico-chemical parameters indicate spatial variation influenced by anthropogenic activities. Based on the system of assessment of the quality of coastal waters (SEQ-Water), it appears that the water of the 2 subcatchments of the river has a very good quality for the studied parameters. However, the results of the bacteriological analysis indicate faecal contamination that exceeds the standards for recreational water use and for irrigation with health risks to human health especially within the coastal plain of the river. An increase in the levels of these microorganisms was observed after the year 2006, probably related to the increase in anthropogenic activities and the demographic growth during the last decade.

Keywords: Lebanon, Kadicha River, wastewater, water quality, Physico-chemical parameters, Bacteriological contamination.

INTRODUCTION

La zone critique terrestre (ZC) est définie par la couche mince de la surface terrestre et de son environnement qui s'étend verticalement entre le haut de la canopée de la végétation (ou interface atmosphère-végétation) et le fond de la zone d'altération (ou interface eau douce-substrat rocheux) (National Research Council, 2001) et englobe horizontalement les bassins imbriqués associés à la structure de surface et de subsurface qui se développent aux échelles de temps géologiques (Brooks et al., 2015). La ZC fournit toutes les ressources vitales sur lesquelles la vie prend naissance, évolue et prospère (National Research Council, 2001). La compréhension du fonctionnement de la zone critique est une question de plus en plus importante soulevée par le grand public et la communauté scientifique (Banwart et al., 2013), surtout à un moment où cette zone est perturbée de manière continue face au développement socio-économique, la

croissance rapide des populations humaines, l'usage intensif des terres, les changements environnementaux globaux et l'expansion des modes de consommation (IPCC, 2013).

L'eau, denrée vitale sur la terre, et composante de cette ZC est une ressource recyclable. Cependant elle doit être gérée et protégée en raison de sa vulnérabilité à la surexploitation et à la pollution (Osuolal et Okoh, 2017). La pollution de l'eau dans les pays en voie de développement est souvent due aux activités anthropiques dues à une urbanisation incontrôlable (Youmbi et al., 2013) avec l'absence souvent de traitements adaptés des eaux usées générées et leur rejet direct dans le milieu naturel.

Le rejet direct des eaux usées dans les cours d'eau sans traitement préalable, conduit à une mauvaise qualité des eaux concernant les matières en suspension, ammonium, phosphates, et à une contamination bactériologique des rivières (Bou Saab et al., 2007) en coliformes totaux, coliformes fécaux et streptocoques fécaux ((Bengherbia et al., 2014), (Singh et al., 2013)). Bien que la présence des coliformes fécaux indique d'habitude une contamination d'origine fécale, plusieurs coliformes fécaux ne sont pas d'origine fécale, provenant plutôt d'eaux enrichies en matière organique (Barthe et al., 1998; OMS, 2000). Pour cela, le terme générique « coliformes thermotolérants » est plus approprié (OMS, 1994; Robertson, 1995). De même, la classification du groupe des streptocoques fécaux a été modifiée et remplacée par le genre *Entérocoques* intestinaux (Institut National de Santé Publique-Québec (INSPQ), Centre d'expertise et de référence). Dans cet article, ce groupe de microorganismes apparaîtra selon son ancienne désignation « Streptocoques fécaux ».

Le Liban, à l'instar d'autres pays en développement, n'est pas à l'abri des problèmes de non assainissement des eaux usées. En effet, 63 % des bâtiments ne sont pas connectés aux réseaux d'assainissement et rejettent directement les eaux usées domestiques dans des fosses septiques ou dans les cours des rivières (SOER, 2010). Les rejets des eaux usées domestiques dans les cours d'eau constituent le contributeur majeur de la pollution bactériologique des eaux de surface (Massoud et al., 2010). Au nord du Liban les cours d'eau sont soumis à des pressions urbaines et agricoles comme les 3 rivières Kadicha, El Kebir et El Bared (Amine et al., 2012). La rivière Kadicha est influencée aussi par les activités industrielles de la ville de Tripoli avec l'absence de station d'épuration des eaux usées au niveau de ce bassin versant (Massoud et al., 2006). Les activités de ce bassin versant génèrent un taux de rejet de déchets moyen estimé de 350 à 400 tonnes par jour (SOER, 2010).

Tripoli a subi une urbanisation considérable pendant les quatre dernières décennies avec une population estimée à 500000 habitants (UNEP, 2009). Cette population a augmenté après l'arrivée des réfugiés syriens. Le nombre de réfugiés

syriens à Tripoli enregistrés jusqu'au 30 juin 2016, y compris 7% pour les syriens déplacés non enregistrés vivant dans des zones d'habitat informel, atteint 52350 personnes (voire 13644 familles) (AEMS, 2017).

Le bassin versant est caractérisé par un climat méditerranéen avec un été sec, un automne modérément chaud et un hiver venteux et humide, avec près de 80 à 90% des précipitations totales entre novembre et mars (Massoud et al., 2006). Les précipitations annuelles moyennes sont d'environ 1600 mm au niveau des sources du fleuve, diminuant à environ 700 mm au niveau du milieu côtier (Massoud et al., 2006).

Le présent travail est le premier après une décade à évaluer la qualité des eaux superficielles de la rivière Kadicha. Pour cela, l'analyse a porté sur les paramètres qui participent à la définition de la qualité des eaux, soit les caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques. L'analyse bactériologique a porté sur les germes indicateurs de pollution qui regroupent les coliformes thermotolérants et les streptocoques fécaux.

MATERIEL ET METHODES

Site d'étude

La rivière Kadicha située au nord du Liban a une longueur de 44,5 km et un débit annuel moyen de 262 millions de m³ (SOER, 2010). Son bassin versant, s'étendant sur une superficie estimée à 484 km² dont 97% de zones montagneuses (SOER, 2010), englobe 236 communes et villages répartis entre plusieurs districts administratifs (Massoud et al., 2006). Les eaux de la rivière sont utilisées principalement dans les usages domestiques, la production hydroélectrique, l'irrigation et des activités récréatives (baignade et restaurants sur les rives). L'eau souterraine est la principale source d'eau potable pour les résidents au niveau du bassin versant. La figure 1 construite par le logiciel QGIS représente l'occupation du sol au niveau du bassin versant ainsi que les sites de prélèvement. Le fleuve prend sa source à Becharri à une altitude de 1850 m, dans la vallée de la Kadicha située au pied du Mont Makmel où il parcourt des surfaces boisées. En aval de ces surfaces, le parcours de la rivière se fait sur une surface agricole avec quelques tissus urbains discontinus. Le fleuve se déverse dans la mer Méditerranée après avoir traversé la ville de Tripoli largement urbanisée, sur la plaine côtière (figure 1) où il prend le nom de la rivière Abou Ali.

Le choix des sites de prélèvements a été effectué pour réaliser le meilleur compromis possible entre la représentativité des sources de pollution et la faisabilité opérationnelle. Douze points d'échantillonnage répartis majoritairement en aval du

bassin versant de la rivière Kadicha ont été sélectionnés. Quatre sites se trouvent au niveau du bras Nord de la rivière (bras A) : Meryata (Myt), Ardeh (Ar), Al Mardachyeh (Mr), Zgharta (Zgh), et 3 sites au niveau du bras Sud de la rivière (bras B) : Koussba (Ks), Bchennine (Bs), Bkeftine (Bk). Ces 2 bras sont influencés majoritairement par les activités agricoles. Les autres 5 sites de prélèvement sont à Tripoli : Abou Samra (T-Ab1 et T-Ab2), Al Marjeh (T-Mj) et l'estuaire (EAA-1 et EAA-2). Ces sites sont situés à l'aval du fleuve, au niveau de son passage par la ville de Tripoli (deuxième large ville libanaise) avant de se jeter dans la mer Méditerranée. Chaque site sélectionné est décrit dans le tableau 1 en termes de localisation géographique et de pressions anthropiques.

Les données de précipitations et de températures de l'année 2017 sont obtenues à partir du site <https://fr.tutiempo.net/climat/ws-401030.html>.

Tableau 1. Caractéristiques et contexte d'usage des sols des 12 sites d'échantillonnage.

Site	Code	Coordonnées GPS et bras	Activités majeurs	Aval d'un effluent urbain/décharge collective	Pressions urbaines
Meryata	Myt	34°24'43.33" N 35°55'46.31" E Bras A	Zone agricole : présence d'orangers et d'oliviers	Les égouts de la ville de Meryata et les effluents des pressoirs d'olives	Tissu urbain discontinu
Ardeh	Ar	34°24'10.21" N 35°54'32.56" E Bras A	Zone rurale : élevage de bovins et des volailles avec culture des orangers	Les égouts des villages en amont, (Ardeh, Harf Ardeh,, Hewarah et Echech)	Tissu urbain discontinu
Al Merdechyeh	Mr	34°24'2.8''N 35°54'3.28'' E Bras A	Zone récréative: présence de restaurants	Pas de rejets directs	
Zgharta	Zgh	34°24'14.21' N 35°53'14.23' E	Zone résidentielle et agricole:	Pas de rejets directs	Site plus urbanisé que les 3

Site	Code	Coordonnées GPS et bras	Activités majeurs	Aval d'un effluent urbain/décharge collective	Pressions urbaines
		'E Bras A	présence d'orangers et d'oliviers		sites en amont
Koussba	Ks	34°18'22.72' 'N 35°51'50.09' 'E Bras B	Zone de loisirs et agricole: présence de site archéologique (un monastère et un ancien Moulin) avec des restaurants	En aval d'une centrale hydroélectrique	Faible densité de population
Bshennine	Bs	34°20'25,69' 'N 35°51'18,24' 'E Bras B	Zone agricole (oliviers); ferme de porcs	Déchets de la ferme des porcs sur la rive	Densité de population plus importante
Bkeftine	Bk	34°23'58.03' 'N 35°52'20.57' 'E Bras B	Zone rurale agricole (orangers)	Zone de décharge à ciel ouvert : Collecte des déchets solides quotidiens du village de Bkeftine et d'autres municipalités du district Koura sur la rive	Faible densité de population

Site	Code	Coordonnées GPS et bras	Activités majeurs	Aval d'un effluent urbain/décharge collective	Pressions urbaines
Abou Samra (en amont)	T-Ab1	34°25'22.05'°N 35°51'13.38'°E Plaine côtière	Zone agricole et résidentielle: cultures d'orangers et d'oliviers	Déchets solides des résidents sur les rives	Tissu urbain discontinu
Abou Samra (en aval)	T-Ab2	34°25'9.81''°N 35°51'21.25'°E Plaine côtière		Pas de rejets directs	Absence de population
Tripoli Al Marjeh	T-Mj	34°25'46''°N 35°50'55.17'°E Plaine côtière	Zone résidentielle et avec présence des orangers	Déchets solides des résidents sur les rives	Tissu urbain continu
Estuaire (en amont)	EAA-1	34°27'21.26'°N 35°50'29.6''°E Plaine côtière	Zone de décharge à ciel ouvert	En aval de la zone de décharge du lixiviat généré par la zone de décharge ouverte	Tissu urbain continu
Estuaire (en aval)	EAA-2	34°27'28''.67''°N 35°50'28.29'°E Plaine côtière	Zone de décharge à ciel ouvert dernier site de la rivière avant le milieu côtier	En aval de la zone de décharge du lixiviat ; intrusion des eaux salées	Tissu urbain continu

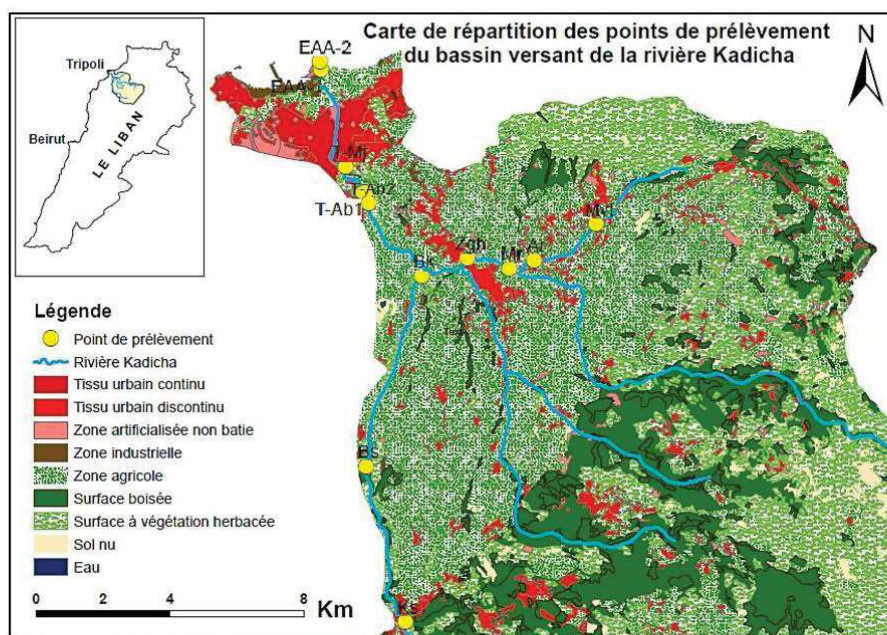


Figure 1. Carte avec les points de prélèvement de la rivière Kadicha (l'usage du sol est fourni par CNRS, 2010). Les points sont présentés par leur code.

Ks pour Koussba, Bs pour Bshennine, Bk pour Bkeftine, Myt pour Meryata, Ar pour Ardeh, Mr pour Al Mardachyeh, Zgh pour Zgharta, T-Ab 1 et 2 pour Abou Samra, T-Mj pour Al Marjeh, EAA-1 et 2 pour l'estuaire.

Prélèvements

Vu le nombre des sites de l'étude, les prélèvements ont été répartis sur 2 ou 3 jours pour chaque campagne d'échantillonnage. Pour chaque point d'échantillonnage un prélèvement ponctuel des eaux de surface a été effectué à un instant t , à des profondeurs de 10 à 50 cm sous la surface de l'eau. Les prélèvements ont été effectués avec des bouteilles en verre, préalablement lavées (acétone et dichlorométhane) et étuvées à 450 °C. La bouteille a été immergée (10-50 cm) dans le sens opposé à celui du courant de l'eau et le prélèvement est homogénéisé. Pour les analyses microbiologiques, au niveau de chaque site, une cupule stérile de 100 mL a été utilisée pour le prélèvement d'eau.

Les échantillons d'eau ont été conservés à 4°C avant leur analyse au laboratoire (maximum 6 heures après les prélèvements destinés à l'analyse microbiologique).

Analyses physico-chimiques

Les caractéristiques physiques de l'eau : pH, température, conductivité électrique et TDS (solides totaux dissouts) ont été mesurées *in-situ* sur chacun des 12 sites à l'aide d'une électrode à membrane d'un pH mètre de terrain (Thermo Scientific, type Orion 3 star).

La teneur des matières en suspension (MES) dans un litre d'eau a été obtenue par différence de masse de filtre de 0,7 µm avant et après filtration effectuée selon la norme européenne (EN 872:1996). Les paramètres température et pH ont été mesurés sur 3 campagnes d'échantillonnage: 25 janvier et 03 février 2017 pour la première campagne correspondant à la saison humide; 05, 06 et 12 septembre 2017 pour la campagne correspondant à la saison sèche et 13, 16 et 20 novembre 2017 pour la deuxième campagne correspondant à la saison humide alors que la conductivité, le TDS et la teneur en MES ont été mesurés sur les campagnes des mois de septembre et novembre.

Analyse microbiologique

Les prélèvements destinés à l'analyse microbiologique ont été faits sur la campagne du mois de novembre. Les analyses microbiologiques, ont été effectuées par filtration de 100 mL sur une membrane de 45 µm selon la méthode AFNOR NFT 90 414. Les filtres ont été déposés sur des boîtes de pétri stériles contenant un milieu de culture renferment l'agent sélectif spécifique à chaque groupe de microorganismes. Pour les coliformes le milieu de culture Drigalski renferme de désoxycholate de sodium alors que pour les streptocoques le milieu de culture BEA (Bile Esculine Azide) renferme l'esculine comme agent sélectif. Les boîtes de pétri ont été placées dans l'étuve pendant 24 heures à 37°C pour les coliformes totaux (CT) et les streptocoques fécaux (SF) et à 45°C pour les coliformes thermotolérants (CTT). Des filtrations ont été testées sans et avec dilution (dilution de facteur 1/10³ et 1/10⁴ réalisées en utilisant une eau physiologique stérilisée (0,9% NaCl)) et ceci pour déterminer le facteur de dilution aboutissant à un nombre de colonies bien dénombrables.

Evaluation de la qualité des eaux de la rivière

La qualité des eaux au niveau des 3 bras de la rivière a été évaluée en se basant sur le système d'évaluation de la qualité des eaux littorales (Système d'évaluation de la

qualité de l'eau des cours d'eau; Grilles d'évaluation SEQ-EAU (Version 2), 2003). Les moyennes des paramètres physico-chimiques et bactériologiques ont été calculées par bras et réparties sur les 5 niveaux de pollution du système SEQ-EAU :

Classe I : Eau de très bonne qualité, représentée graphiquement par la couleur bleue.

Classe II : Eau de bonne qualité, représentée en vert.

Classe III : Eau de qualité moyenne, représentée en jaune.

Classe IV : Eau de mauvaise qualité, représentée en orange.

Classe V : Eau de très mauvaise qualité, représentée en rouge.

Ces critères de classification sont relatifs à l'aptitude de l'eau à la biologie ou autrement son potentiel de permettre des équilibres biologiques au sein du cours d'eau.

Etude statistique

Le logiciel SPSS (Statistical Package for Social Sciences) version 22.0 a été utilisé pour l'analyse statistique. Une Analyse en Composante Principale (ACP) a été effectuée sur l'ensemble des variables. La matrice de corrélation entre les différentes variables a été établie.

RESULTATS

Caractérisation physico-chimique

Les moyennes mensuelles de précipitations et de températures de l'année 2017 sont présentées dans la figure 2. Les moyennes de précipitations varient entre 0 (pendant les mois de juin, juillet, août et septembre) et 280.66 mm (pendant le mois de janvier).

Les caractéristiques physico-chimiques mesurées sont présentées dans la figure 3. Les températures minimales et maximales de l'eau de surface de la rivière Kadicha sont observées pendant les mois de janvier (sur le site Ks) et septembre (sur le site EAA-2) respectivement (figure 3.A). La température de l'eau de la rivière est affectée par le changement de saison et les fluctuations de la température (figure 2).

Les valeurs de pH varient entre 6,35 (site Ar) et 7,39 (site Bk) pendant le mois de janvier et entre 7,38 (site Zgh) et 8,24 (site EAA-1) pendant le mois de septembre et entre 6,98 (site T-Ab1) et 7,41 (site Ks) pendant le mois de novembre (figure 3 B). Les valeurs de pH, légèrement alcalins sur tous les sites, présentent une acidité sur les sites du bras A pendant le mois de janvier. Ceci peut être dû à un apport en acides humiques et fulviques résultant du lessivage des sols par les précipitations.

Les concentrations de MES fluctuent entre 1 et 300 mg/L pendant la saison sèche (septembre) et entre 1 et 5620 mg/L pendant la saison humide (février) (figure 3 E). Les sites du bras B présentent une teneur en MES plus faible que les sites du bras A et ceux de la plaine côtière pendant les 2 saisons. Les valeurs de la conductivité électrique (CE) varient entre 480 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (sur le site Bs) et 1725 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (sur le site EAA-2) pendant la saison sèche et entre 456 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (site Bk) et 1296 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (site EAA-1) pendant la saison humide (novembre). Les valeurs du TDS varient entre 250 mg/L (site Bs) et 850 mg/L (site EAA-1) pendant la saison sèche (septembre) et entre 217 mg/L (site Bk) et 633 mg/L (site EAA-1) pendant la saison humide (novembre). Les valeurs des paramètres conductivité électrique et TDS sont plus élevées au niveau des sites du bras A pendant les 2 saisons de l'année par comparaison avec le bras B. Ceci indique un apport supplémentaire en ions probablement dû aux rejets: des effluents des pressoirs d'olives riches en nutriments (potassium, nitrate, phosphate et autres) (Badr et al., 2014) et des eaux usées non traitées (sites Myt et Ar) directement dans le cours du bras A de la rivière.

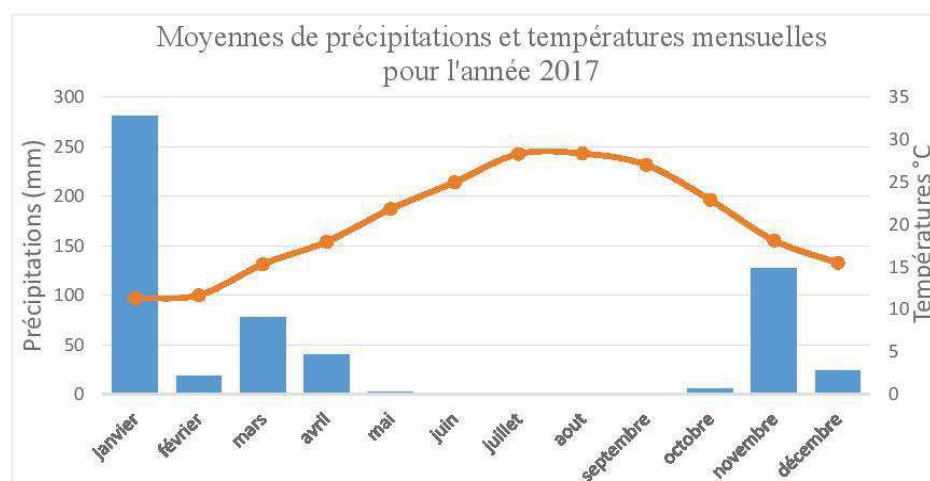


Figure 2. Moyennes de précipitations et températures mensuelles pendant l'année 2017 obtenues du site: <https://fr.tutiempo.net/climat/ws-401030.html>.

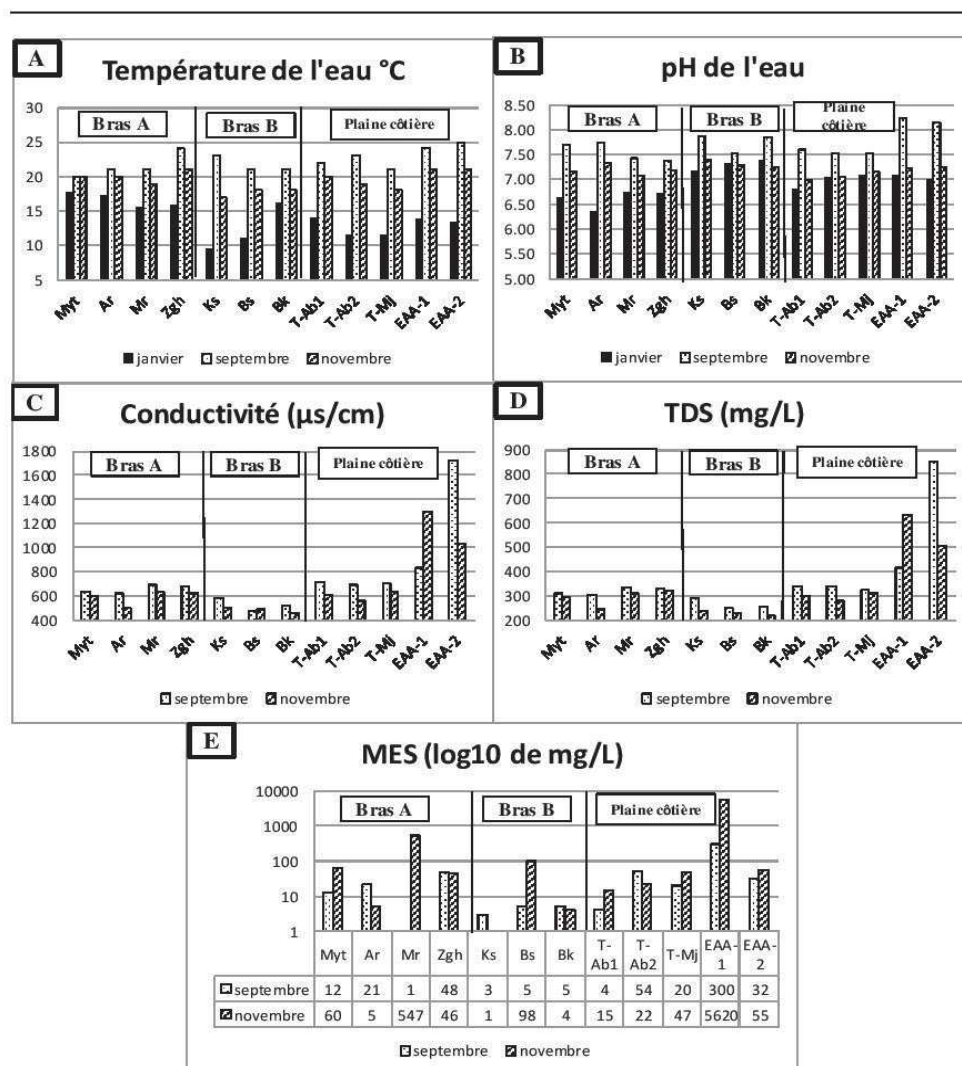


Figure 3. Paramètres physico-chimiques mesurés pendant les trois campagnes de terrain en janvier (en noir), en septembre (représenté en pointillés) et en novembre (représenté en hachuré) 2017 sur les différents sites de la rivière.

A : Température, B : pH, C : conductivité, D : TDS, E : MES.

Caractérisation bactériologique

Le comptage des colonies au niveau des boîtes de pétri des échantillons non dilués donne un résultat négatif pour les SF sur les sites Myt, Zgh, Ks et Bk. Alors que les autres échantillons ont donné un résultat indénombrable de colonies pour les CTT. La dilution de $1/10^4$ a abouti à un nombre de colonies bien dénombrable et a été appliquée sur tous les échantillons.

Les résultats de l'analyse bactériologique sur les 12 sites de la rivière sont présentés dans la figure 4. Dans cette étude, les concentrations en coliformes totaux et thermotolérants sont comparables. Les concentrations en CTT sont comprises entre 14.10^4 (sur les 2 sites Ks et T-Ab2) et $25,5.10^5$ UFC/100mL (sur le site Mr). Ces teneurs augmentent de l'amont vers l'aval au niveau du bras A où le site Mr dominé par les activités récréatives présente la concentration la plus importante ($21,4.10^5$ UFC/100mL). Au niveau du bras B, les teneurs sont les plus faibles sur les sites Ks, proche de la source, et Bk qui est le moins peuplé. Cependant, au niveau du site Bs les teneurs sont plus élevées témoin d'une contamination ponctuelle, probablement due aux rejets directs des déchets d'un élevage de porcs sur la rivière au niveau de ce site. Au niveau de la plaine côtière, la concentration en CTT est environ 10 fois plus importante au niveau du site T-Ab1 que du site T-Ab2. Malgré la proximité de ces 2 sites, qui se trouvent dans la région Abou Samra de la ville de Tripoli, cette différence peut être justifiée par l'absence d'activités anthropiques sur le site T-Ab2. Ces concentrations sont plus importantes au niveau des 3 sites en aval (T-Mj, EAA-1 et 2) où elles deviennent comparables. Quant aux SF leurs concentrations varient de 0 à 32.10^4 UFC/100mL. Aucune colonie caractéristique des streptocoques fécaux n'est comptée au niveau des sites Myt, Zgh, Ks et Bk. Par contre, elles sont présentes à des concentrations relativement faibles et proches au niveau des sites plus urbanisés (T-Ab1 et T-Ab2) et ceux dominés par les activités d'élevage (Ar et Bs). Ces concentrations sont les plus élevées au niveau des sites en aval qui sont plus proches de l'exutoire (T-Mj, EAA-1 et EAA-2) et au niveau du site Mr dominé surtout par les activités récréatives. La fréquence d'occurrence et les concentrations en coliformes totaux et thermotolérants sont plus importantes que celles des streptocoques fécaux au niveau de tous les sites.

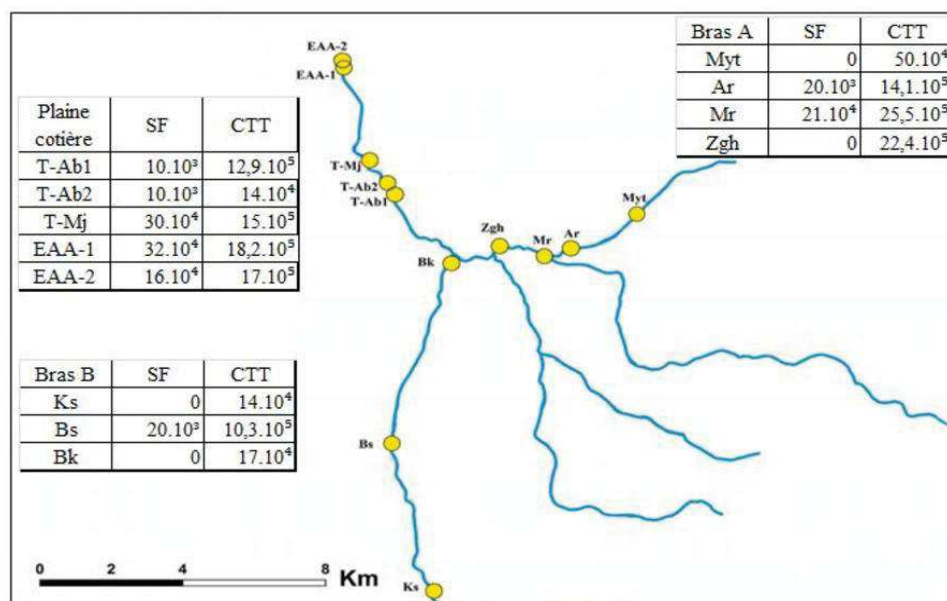


Figure 4. Concentrations en coliformes thermotolérants et en streptocoques fécaux trouvées en UFC/100mL sur les différents bras de la rivière Kadicha pendant le mois de novembre.

DISCUSSION

Le pH acide de l'eau au niveau des sites du bras A, est favorable à la libération des métaux complexés à partir des sédiments (Segbeaya, 2012). De plus Les valeurs de pH de l'eau comprises entre 5 et 9 au niveau de tous les sites, permettent un développement normal de la faune et de la flore sur la rivière Kadicha (M. Blinda, 2007). La minéralisation sur le bassin versant de la rivière augmente de l'amont vers l'aval et devient plus accentuée au niveau de l'estuaire où les valeurs de la CE dépassent $1000 \mu\text{S/cm}$ et les valeurs de pH sont les plus élevés (8.24 et 8.15) pendant la saison sèche. Ceci indique l'arrivée des eaux salées au niveau de la zone de transition. Quant aux MES, les plus élevées sont au niveau du site EAA-1, en aval de la zone de décharge du lixiviat (300 mg/L en septembre et 5620 mg/L en novembre). Ceci peut être probablement dû aux substances apportées par le lixiviat à ce niveau. En effet la teneur en MES élevée au niveau de l'estuaire peut entraîner le réchauffement des eaux à ce

niveau et détruire ainsi les habitats des organismes des eaux froides (Hébert et Légaré, 2000).

Les résultats de l'analyse bactériologique indiquent une pollution fécale qui domine le bassin versant de la rivière. De plus, les sites impactés par les activités récréatives (Mr), la décharge de lixiviats (EAA-1 et EAA-2), les rejets directs liés aux activités d'élevage (Bs) et les rejets des déchets solides (T-Mj) présentent une pollution fécale plus importante que les sites influencés par les rejets directs des eaux usées domestiques (Myt et Ar).

Les coliformes totaux et thermotolérants sont considérés parmi les indicateurs de contamination fécale de l'eau les plus couramment et fréquemment utilisés dans l'évaluation des risques pour la santé humaine (Collins et al., 2004 ; Jiang, 2006). Ces indicateurs sont considérés comme des «indicateurs pathogènes» en raison des risques accrus de maladie gastro-intestinales et à des maladies respiratoires associées à la contamination fécale dans les eaux récréatives (EPA, 2012). De même, les SF sont corrélés à la maladie gastro-intestinale et la concentration au-dessus de laquelle les baigneurs présentaient des taux de maladie plus élevés que chez les non-baigneurs est de 20 UFC/100mL (EPA, 2012).

Le rapport CTT/SF a été utilisé pendant plusieurs décennies comme un élément informatif de premier ordre pour déterminer si une pollution fécale était d'origine animale ou humaine (Institut National de Santé Publique-Québec (INSPQ), Centre d'expertise et de référence). Un rapport CTT/SF $<0,7$ indique une contamination principalement ou entièrement d'origine animale tandis qu'un rapport CTT/SF >4 indique une source exclusivement humaine (Borrego & Romero, 1982). Dans cette étude, le rapport CTT/SF supérieur à 4 au niveau de tous les sites dénote une contamination fécale exclusivement d'origine humaine sur le bassin versant de la rivière Kadicha.

L'analyse en composantes principales (ACP) de l'ensemble des variables étudiées pendant le mois de novembre est présenté dans la figure 5A. Cette analyse fait apparaître que le premier et le deuxième axe expliquent 57 % et 18 % de la variance respectivement. Ces 2 axes restituent 76% de l'information. La première composante principale (CP1) exprime les variables TDS, conductivité électrique, MES et SF qui le tirent vers le sens positif. Ces variables sont fortement corrélées entre elles deux à deux (les coefficients de corrélation sont présentés dans le tableau 2). La deuxième composante principale (CP2) exprime la variabilité du pH, de la température et des CTT. Les variables température et CTT qui tirent cet axe vers le sens positif sont corrélées entre elles (coefficient de corrélation $r^2=0.555$, tableau 2) alors que le pH qui tire seul l'axe CP2 en sens négatif n'est pas corrélé avec les autres variables.

La projection des sites étudiés sur le plan factoriel des 2 composantes principales est présentée dans la figure 5B. D'après cette analyse il en ressort que l'estuaire et le site T-Mj de la plaine côtière, corrélés positivement à l'axe CP1 présentent la même variabilité quant à la variable SF. De même, ces sites ont la même tendance de variation avec les paramètres physico-chimiques MES, CE et TDS. Alors que les sites Myt, Ar et T-Ab2 corrélés négativement à l'axe CP1 varient dans le sens opposé de ces variables. Les sites T-Ab1, Zgh et Mr corrélés positivement à l'axe CP2 ont une variabilité similaire quant à la variable CTT. Ces sites varient aussi dans le même sens en termes de température. Les sites sur bras B regroupés ensemble sont corrélés négativement à l'axe CP2 et varient de la même manière en termes de pH. L'axe CP1 oppose les sites les plus contaminés en SF (l'estuaire et le site T-Mj) à ceux ayant des teneurs moins importantes en ces microorganismes. Alors que l'axe CP2 oppose les sites avec les concentrations les plus importantes en CTT (sites Mr et Zgh et T-Ab1) aux sites avec des teneurs moins importantes. Les sites sur bras B regroupés ensemble sont corrélés négativement à l'axe CP2 et varient de la même manière en termes de pH. Cependant les sites du bras A ne sont pas présents dans le même groupe : les sites des zones résidentielles avec des rejets des déchets solides sont plus corrélés avec la présence de CTT que les sites qui présentent des rejets des eaux usées. De même, les sites de la plaine côtière ne sont pas regroupés ensemble : les sites avec des rejets de lixiviats paraissent plus corrélés avec la présence de SF que les sites avec des rejets de déchets solides. Ceci permet de déterminer les types des activités et des rejets en corrélation avec chacune des deux familles de microorganismes et de classer les sites étudiés en quatre groupes en fonction des types de rejets et des activités : les sites avec les rejets des déchets solides, les sites avec des rejets des eaux usées résidentielles, les sites avec les rejets des lixiviats et les sites sans rejets directs d'eaux usées et de déchets solides.

Tableau 2. Matrice de corrélation entre les paramètres étudiés.

Paramètres	Température (°C)	pH	Conductivité (µS/cm)	TDS (mg/L)	MES (mg/L)	CTT (UFC/100mL)	SF (UFC/100mL)
Température (°C)	1.000						
pH	-.256	1.000					
Conductivité (µS/cm)	.638	.008	1.000				
TDS (mg/L)	.665	-.012	.999	1.000			
MES (mg/L)	.380	.080	.806	.797	1.000		
CTT (UFC/100mL)	.555	-.204	.451	.469	.286	1.000	
SF (UFC/100mL)	.170	-.088	.700	.691	.621	.560	1.000

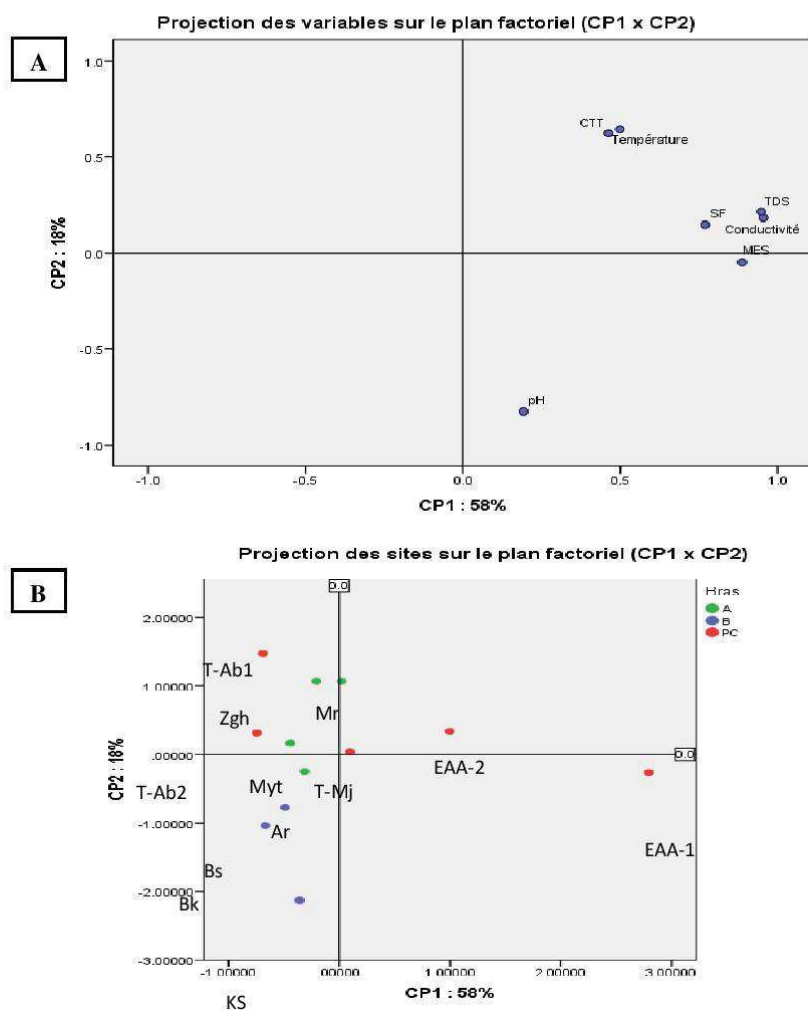


Figure 5. Analyse en composantes principales des paramètres physico-chimiques et bactériologiques au niveau des 12 sites de la rivière Kadicha (A). La projection des 12 sites sur le plan factoriel des 2 composantes principales (B).

La figure est construite par le logiciel SPSS.22.

La comparaison des teneurs en microorganismes avec celles trouvées au niveau des rivières, des eaux côtières et des eaux usées au Liban permet de déterminer la situation de pollution de la rivière Kadicha au niveau national. Pour cela les teneurs en CTT et en SF dans les eaux de rivière, les eaux côtières et les eaux usées au Liban sont reportées dans le tableau 3.

Les teneurs en CTT et en SF dans cette étude dépassent celles trouvées au niveaux des eaux de surface des rivières Ibrahim et Hasbani ((Bou Saab et al., 2007) (Badr et al., 2014)), et celles des eaux côtières à Ramlé Al Bayda, Sidon et Tyr ((Mouawad R et al., 2012). De même leurs concentrations sont plus élevées que celles des eaux usées brutes arrivant aux stations d'épuration à Bcheftéen et Mazraat Al-Chouf (Massoud et al., 2010). Les teneurs en CTT et en SF sont du même ordre de celles trouvées au niveau de la rivière El Kabir au nord du Liban (Hamze et al., 2005).

Une étude antérieure effectuée en 2006 par Massoud et al., permet de suivre l'évolution de la qualité bactériologique des eaux de la rivière Kadicha entre 2006 et 2017. Les valeurs de coliformes thermotolérants reportées par Massoud et al au niveau des 2 bras de la rivière passant par Koussba (1700 et 150000 MPN/100mL) et Tripoli (entre 1700 et 650000 MPN/100mL) sont inférieures à celles obtenues par la présente étude. Cette augmentation de contamination fécale peut être attribuée aux activités anthropiques plus importantes sur le bassin versant. Ceci pourrait être justifié par l'augmentation récente de la population suite à la crise syrienne (255194 réfugiés au nord du Liban enregistrés en 2016 (AEMS, 2017)) et à l'urbanisation plus importante durant la dernière décade surtout au niveau de la plaine côtière.

Tableau 3. Occurrence des coliformes thermotolérants et des streptocoques fécaux trouvés dans les eaux de rivières, les eaux côtières et les eaux usées au Liban.

Site d'étude	Contexte/rejets	CTT (UFC/100ml)	SF (UFC/100ml)	Références
Rivières				
Rivière El Kabir	Zone agricole, activités d'élevage-Rejets directs des eaux usées			(Hamze et al., 2005)
Septembre 2001		28.10 ² - 18,9.10 ⁵	20.10 ² - 56.10 ³	

Site d'étude	Contexte/rejets	CTT (UFC/100ml)	SF (UFC/100ml)	Références
Avril 2002		7-22.10 ⁴	0-25.10 ²	
Aout 2002		0-15,2.10 ⁴	0-20.10 ³	
Rivière Kadicha				(Massoud et al., 2006)
3 sites dans le sous bassin versant qui passe par Koussba	Zone agricole, résidentielle, élevage de porc	17.10 ² -15.10 ⁴	n.r	
5 sites de la ville de Tripoli	Zone urbaine, agricole	17.10 ² -65.10 ⁴	n.r	
Rivière Ibrahim	Zone agricole, élevage de bovins-Activités industrielles			(Bou Saab et al., 2007)
Novembre 2004 (valeurs approximatives)		0-15.10 ²	0-45.10 ²	
Décembre 2004 (valeurs approximatives)		10.10-13.10 ²	0-50.10 ²	
Rivière Hasbani	Activités récréatives (baignades)-rejets des effluents des pressoirs d'olives-activités agricoles.			(Badr et al., 2014)
Janvier 2013		18.10-90.10	n.r	
Aout 2013		24.10-90.10	n.r	
Novembre 2013		19.10-89.10	n.r	
Eaux côtières				(Mouawad R et al.,

Site d'étude	Contexte/rejets	CTT (UFC/100ml)	SF (UFC/100ml)	Références
				2012)
Ramlé Al Bayda	Activités récréatives-rejets directs des égouts	15-46.10 ²	26-13.10 ³	
Sidon	Proximité de zone de décharge de déchets	15-25.10 ²	30-15.10 ²	
Tyr	Activités agricoles	<1-35.10	<1-48	
Eaux usées				
Station de traitement d'eaux usées à Bchefteen, Caza Al Chouf				(Massoud et al., 2010)
Eaux usées brutes		27,1.10 ³	n.r	
Effluents de la station d'épuration		26,9.10 ³	n.r	
Station de traitement d'eaux usées à Mazraat Al-Chouf, Caza Al Chouf				(Massoud et al., 2010)
Eaux usées brutes		16.10 ³	n.r	
Effluents de la station d'épuration		74.10 ²	n.r	

n.r : non recherché

Au niveau de tous les sites, les concentrations en coliformes thermotolérants dépassent le seuil fixé par l'OMS pour un rejet direct des eaux usées dans l'environnement (10³ UFC/100mL) (Organisation mondiale de la santé, 2012). De même, ces concentrations dépassent, au niveau de tous les sites, le niveau recommandé par l'EPA (126 UFC/100mL) pour une utilisation récréative de l'eau (EPA 2012) et le niveau recommandé par l'OMS pour une utilisation d'eau destinée à l'irrigation des cultures (10³ UFC/100mL) (Organisation mondiale de la santé, 2012). Au niveau des sites Ar, Mr, Bs, T-Ab1, T-Ab2, T-Mj, EAA-1 et EAA-2, la teneur en SF dépasse le niveau recommandé par la directive cadre eau pour une utilisation récréative de l'eau (Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau; Grilles d'évaluation SEQ-EAU (Version 2), 2003).

Le tableau 4 présente les moyennes des paramètres étudiés sur chaque bras de la rivière répartis sur les 5 catégories de pollution selon la directive cadre eau (Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau; Grilles d'évaluation SEQ-EAU (Version 2), 2003). Ce tableau permet de classer le bassin versant de la rivière en fonction des valeurs obtenues. D'après ce tableau, il ressort que l'eau des bras A et B a une bonne qualité pour la majorité des paramètres étudiés. Cependant il est difficile de déterminer la qualité des eaux de la plaine côtière en se basant sur le système d'évaluation SEQ-EAU en raison du nombre limité de variables.

Tableau 4. Qualité des eaux de la rivière Kadicha évaluée par bras en se basant sur le système d'évaluation de la qualité des eaux littorales ("système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau; Grilles d'évaluation SEQ-EAU (Version 2)," 2003).

Qualité d'eau	Très bonne	Bonne	Moyenne	Mauvaise	Très mauvaise
Température (°C)	<20	20-21,5	21,5-25	25-28	>28
pH	<8	8-8,5	8,5-9	9-9,5	>9,5
Conductivité (µs/cm)	<2500	2500-3000	3000-3500	3500-4000	>4000
MES (mg/L)	<25 (bras B)	25-50	50-100 (bras A)	100-150	>150 (plaine côtière)
CTT (UFC/100mL)	<20	20-200	200-2000	2000-20000	>20000 (tous les bras)
SF (UFC/100mL)	<20	20-200	200-1000	1000-10000 (bras B)	>10000 (bras A et plaine côtière)

CONCLUSION

Le suivi des paramètres physico chimiques au niveau du bassin versant de la rivière Kadicha révèle une variation spatiale entre les différents sites. Cette variation est influencée par les activités anthropiques exercées (rejets directs des eaux usées domestiques, de lixiviats, et des effluents des huileries). L'analyse bactériologique indique la présence des coliformes thermotolérants à des niveaux indiquant une contamination sévère du bassin versant de la rivière. La contamination fécale dépasse les normes pour une utilisation d'eau à des fins récréatives et pour l'irrigation avec des

risques sanitaires pour la santé humaine. Les teneurs en coliformes thermotolérants et en streptocoques fécaux de cette étude sont comparables à celles trouvées au niveau de la rivière El-Kabir au nord du Liban.

Plus d'études sont recommandées sur une période plus longue accompagnée d'enquêtes sur la situation sanitaire auprès des résidents du bassin versant de la rivière afin de suivre l'état de pollution fécale de la rivière et son impact sur la santé publique.

En conclusion, la rivière Kadicha fait face à des activités anthropiques qui résultent en une mauvaise qualité bactériologique des eaux. L'état actuel de la rivière plaide pour le développement d'un plan d'assainissement tout au long du bassin versant pour pallier aux risques écologiques et sanitaires à travers la mise en fonction de stations d'épuration. Celles-ci permettraient de préserver la qualité de l'eau de la rivière utilisée pour l'irrigation et de protéger la zone côtière recevant ces eaux.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Professeur Fouad DABBOUSSI, membre du Laboratoire de Microbiologie Santé et Environnement de la Faculté de Santé Publique de l'Université Libanaise pour ses précieux conseils. Les auteurs remercient également le Conseil National de la Recherche Scientifique Libanais (CNRS-L) pour le financement de ce travail.

RÉFÉRENCES

- AEMS., 2017. The Impact of the Syrian Crisis on the Lebanese Power Sector and Priority Recommendations. FINAL REPORT February 2017. <http://www.aems-lb.com>
- AFNOR NF 90-414. Essais des eaux - Recherche et dénombrement des coliformes et des coliformes thermo tolérants. Méthode générale par filtration sur membrane, 1985. AFNOR, Paris.
- AFNOR EN 872:1996. Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre, <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-872/qualite-de-l-eau-dosage-des-matieres-en-suspension-methode-par-filtration-sur-filtre-en-fibres-de-verre/article/722523/fa135090>
- Amine, H., Gomez, E., Halwani, J., Casellas, C., Fenet, H., 2012. UV filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene and ethylhexyl dimethyl PABA from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones. *Marine Pollution Bulletin*. 64: 2435–2442.

- <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.07.051>
- Badr, R., Holail, H., Olama, Z., 2014. Water Quality Assessment of Hasbani River in South Lebanon: Microbiological and Chemical Characteristics and Their Impact on the Ecosystem. *Journal of Global Biosciences*. 3: 536–551.
- Banwart, S.A., Chorover, J., Gaillardet, J., Sparks, D., White, T., Anderson, S., Aufdenkampe, A., Bernasconi, S., Brantley, S.L., Chadwick, O., Dietrich, W.E., Duffy, C., Goldhaber, M., Lehnert, K., Nikolaidis, N.P., and Ragnarsdottir, K., 2013. Sustaining Earth's Critical Zone Basic Science and Interdisciplinary Solutions for Global Challenges. The University of Sheffield, United Kingdom.
- Barthe, C., Perron, J. et Perron, J.M.R. 1998. Guide d'interprétation des paramètres microbiologiques d'intérêt dans le domaine de l'eau potable. Document de travail (version préliminaire), ministère de l'Environnement du Québec, 155 p.
- Bengherbia A., Hamaidi F., Zahraoui R., Hamaidi M.S., Megateli S., 2014. Impact des rejets des eaux usées sur la qualité physico-chimique et bactériologique de l'Oued Beni Aza (Blida, Algérie). *Lebanese Science Journal*. 15: 39–51.
- Bou Saab, H., Nassif, N., El Samrani, A.G., Daoud, R., Medawar, S., Ouaini, N., 2007. Suivi de la qualité bactériologique des eaux de surface (rivière Nahr Ibrahim, Liban). *Revue des sciences de l'eau*. 20: 341–352. <https://doi.org/10.7202/016909ar>
- Borrego, A.F., Romero P. 1982. Study of the microbiological pollution of a Malaga littoral area II. Relationship between fecal coliforms and fecal streptococci. VI^{ème} Journée Étude Pollutions, Cannes, France, Pp 561-569.
- Brooks P.D., Chorover J., Fan Y., Godsey S.E., Maxwell R.M., Mc Namara J.P., T.C., 2015. Hydrological partitioning in the critical zone: Recent advances and opportunities for developing transferable understanding of water cycle dynamics. *Water Resources Research*. 6973–6987. <https://doi.org/10.1002/2015WR017039>. Received
- Collins, R., Rutherford, K., 2004. Modelling bacterial water quality in streams draining pastoral land. *Water Research*. 38: 700–712. <https://doi.org/10.1016/j.waters.2003.10.045>
- EPA, 2012. Recreational Water Quality Criteria. U. S. *Environmental Protection Agency*. 1–69. <https://doi.org/820-F-12-058>
- Hamze, M., Hassan, S., Thomas, R.L., Khawlie, M., Kawass, I., 2005. Bacterial indicators of faecal pollution in the waters of the El-Kabir River and Akkar watershed in Syria and Lebanon. *Lakes and Reservoirs: Research and Management*. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1770.2005.00265.x>
- Hébert, S., Légaré, S., 2000. Référence à citer. Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau, Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement, envirodoq no ENV-2001-0141, rapport n° QE-123, 24 p. et 3 annexes.

- INSPQ (Institut National de Santé Publique Québec). Centre d'expertise et de référence en santé publique <https://www.inspq.qc.ca/eau-potable/enterocoques>
- IPCC, 2013. Climate Change 2013 The Physical Science Basis. Working Group 1, contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK.
- Jiang, S.C., 2006. Human Adenoviruses in Water : Occurrence and Health Implications : A Critical Review. *Environmental Science & Technology* 40, 7132–7140.
- M. Blinda, 2007. Pollution tellurique du littoral nord-ouest du Maroc entre Tanger et Tétouan: Caractérisation, Impact sur l'Environnement et Proposition de Solutions. Thèse de doctorat 162.
- Massoud, M.A., El-Fadel, M., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2006. 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.079>
- Massoud, M.A., Tareen, J., Tarhini, A., Nasr, J., Jurdi, M., 2010. Effectiveness of wastewater management in rural areas of developing countries: a case of Al-Chouf Caza in Lebanon. *Environmental Monitoring and Assessment* 161, 61–69. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0727-2>
- MEDD & Agences de l'eau 2003. Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau; Grilles d'évaluation SEQ-EAU (Version 2), Paris, 40p.
- Mouawad R, Daou C, Khalaf G, Hage K, Lteif M, 2012. The study of meiofaunal communities on Lebanese sandy beaches and evaluation of water quality. *INOC-CNRS Land-Sea Interactions in the Coastal Zone, Jounieh-Lebanon*, 06-08 November – 2012, 107-116.
- National Research Council, 2001. Basic Research Opportunities in Earth Science. National Academy Press Washington, D.C. <https://doi.org/10.17226/9981>
- Organisation mondiale de la santé, 1994. Directives de qualité pour l'eau de boisson; volume 1 – recommandations. OMS, Genève, 2e édition, 202 p
- Organisation mondiale de la santé, 2000. Directives de qualité pour l'eau de boisson; volume 2 – critères d'hygiène et documentation à l'appui. OMS, Genève, 2e édition, 1050 p
- Organisation Mondiale de la Santé, 2012. Directives OMS pour l'utilisation sans risque des eaux usées, des excréta et des eaux ménagères. Volume II, Utilisation des eaux usées en agriculture. OMS, Genève.
- Osuolale, O., Okoh, A., 2017. Human enteric bacteria and viruses in five wastewater treatment plants in the Eastern Cape, South Africa. *Journal of Infection and Public Health* 10, 541–547. <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2016.11.012>
- Robertson, W. 1995. Utilités et limites des indicateurs microbiologiques de la qualité de l'eau potable. Dans : Air intérieur et Eau potable, sous la direction de Pierre Lajoie et Patrick Levallois, Presses de l'Université Laval, p. 179-193

- Segbeaya, K.N., 2012. Évaluation de l'impact des déchets ménagers de la ville de Kara (Togo) sur la qualité de la rivière Kara. Thèse de doctorat, Université de Lomé & Université de Limoges, 226p.
- Singh, C., Singh, J.S., Kumar, V., Chandra, R., Kumar, N., 2013. Screening out of coliform bacteria from different location of Gomti river in Lucknow. *African Journal of Microbiology Research* 7, 3762–3771. <https://doi.org/10.5897/AJMR12.1994>
- SOER (State of the Environment Report). The State and Trends of the Lebanese Environment, Ministry of Environment, Beirut. MoE/UNDP/ECODIT; 2010. 240 p
- UNEP, Rapid Environmental Assessment of The Urban Community of Al-Fayha', Lebanon, (2009). 74 pp.
- Youmbi, J.G.T., Feumba, R., Njitat, V.T., De Marsily, G., Ekodeck, G.E., 2013. Pollution de l'eau souterraine et risques sanitaires à Yaoundé au Cameroun. *Comptes Rendus - Biologies* 336: 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.crv.2013.04.013>

Chapitre 3. Matériels et méthodes

3.1. Echantillonnage et caractérisation des échantillons

Eau

Les prélèvements des eaux de surface ont été effectués en conformité avec les méthodes de l'AQUAREF (2017) à l'aide de bouteilles en verre de un litre préalablement lavées (acétone et dichlorométhane) et calcinées à 450 °C pendant 6 heures. Les prélèvements ont été effectués à pieds au niveau de la rive des 12 sites. Pour chaque point d'échantillonnage un prélèvement ponctuel des eaux de surface a été effectué à un instant t, 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 (estuaire), à mi-chemin entre la surface de l'eau et le fond du bassin. Ainsi, pour chaque point d'échantillonnage une bouteille d'un litre a été immergée (10-50 cm) dans le sens opposé à celui du courant et le prélèvement a été homogénéisé. Les prélèvements des eaux de surface ont été faits sur 2 campagnes d'échantillonnage pendant l'année 2017: une première campagne en fin de la saison sèche (fin septembre) et une deuxième au début de la saison humide (fin novembre).

Sédiments

Les prélèvements de sédiments sur les 12 sites ont été effectués en conformité avec les méthodes de l'AQUAREF (2016). Les prélèvements des sédiments ont été effectués au cours de 2 campagnes d'échantillonnage pendant l'année 2017: une première campagne pendant la saison humide (mois de février) et une deuxième vers la fin de la saison sèche (fin du mois de septembre). Sur chacun des 12 sites, 500-1000 g de sédiments de surface (0-20 cm) ont été prélevés par la technique de carottage. Chaque échantillon comporte 3 sous échantillons puisque plusieurs prélèvements couvrant une superficie de 1 mètre carré ont été réalisés à chaque site. Ces prélèvements, disposés dans des barquettes en aluminium, ont été homogénéisés, séchés à l'air à l'abri de la lumière solaire et tamisés. La fraction tamisée inférieure à 2mm a été lyophilisée à -70°C puis stockée dans des vials en verre à l'obscurité jusqu'à leur analyse.

Une fraction des sédiments lyophilisés a été utilisée pour l'analyse granulométrique. Les sédiments ont été analysés par un microgranulomètre laser au sein du laboratoire Ecolab à l'université Paul Sabatier à Toulouse. Après l'homogénéisation de l'échantillon, l'hexametaphosphate de sodium a été ajouté afin d'assurer la séparation des particules colmatées. Ensuite, ce mélange a été introduit dans l'analyseur de l'appareil LA950V2 avec 2 minutes

d'ultrason afin d'assurer la séparation complète de toutes les particules. L'ensemble des données est fournie par le logiciel LA950.

Une autre fraction des sédiments lyophilisés été utilisée pour l'analyse du Carbone Organique Total (COT). Cet analyse a été effectué au laboratoire du Cirad. Les résultats de l'analyse granulométrique et du carbone organique total sont présentés dans le tableau 19.

Tableau 19. Les pourcentages en carbone organique total (COT) et de la fraction inférieure à 63 μ m mesurés sur les 12 sites en février et septembre.

Site	février		septembre	
	COT (%)	Fraction <63 μ m (%)	COT (%)	Fraction <63 μ m (%)
Myt	2,89	44,02	2,49	26,33
Ar	4,62	40,43	7,14	42,99
Mr	2,23	18,08	5,72	40,65
Zgh	5,47	26,08	4,25	51,10
Ks	1,64	7,52	3,82	12,19
Bs	1,71	10,70	2,43	56,14
Bk			1,77	28,01
T-Ab1	3,29	35,56	2,53	46,71
T-Ab2	3,62	30,06	2,82	46,26
T-Mj	2,09	25,68	3,92	53,75
EAA-1	3,39	32,76	3,41	56,29
EAA-2	4,31	58,36	3,79	59,74

D'après le tableau 19, la teneur en COT varie entre 1,64% (site Ks pendant le mois de février) et 7,14% (site Ar pendant le mois de septembre). Pendant les 2 campagnes d'échantillonnage, les teneurs en COT les plus élevées sont observées au niveau des sites de l'amont urbain discontinu de la rivière alors que les teneurs les plus faibles se trouvent au niveau de l'amont rural. Les sites de l'aval urbain de la rivière présentent des teneurs en COT intermédiaires entre l'amont rural et l'amont urbain discontinu.

L'analyse microgranulométrique des sédiments révèle une teneur en fraction fine (<63 μ m) comprise entre 7,52% (site Ks en février) et 59,74% (site EAA-2 en septembre). Pendant les 2 campagnes d'échantillonnage, la teneur en matière organique la plus élevée est observée au

niveau de l'estuaire de la rivière. Cependant, la teneur en fraction fine la plus faible est observée au niveau du site Ks de l'amont rural au cours des 2 campagnes d'échantillonnage (tableau 19).

3.2. Analyse multirésidus POPs et émergents sur sédiments

3.2.1. Réactifs et matériels

Le développement de la méthode d'analyse a été fait pour 41 molécules organiques appartenant à 8 classes différentes : des filtres ultraviolets (filtres UV), des stabilisateurs ultraviolets (stabilisateurs UV), des muscs polycycliques, des pyréthrinoïdes, des alkylphénols, des biocides, des HAPs et des PCBs. Les 5 filtres ultraviolets (Filtres UV) sont : EHMC (2-éthyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate), OC (octocrylène), l'ODPABA (octyldimethyl p-amino benzoic acid) (fournis par Sigma-Aldrich Merck Fluka), 4-MBC (4-methylbenzylidène camphor) et EHS (2-éthylhexylsalicylate) (fourni par ChemCruz). Les 2 stabilisateurs UV sont : UV-326 (2-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol) et UV-P 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole) (fournis par Sigma-Aldrich, Merck, Fluka). Les 5 muscs polycycliques sont : galaxolide, célestolide, cashmeran, tonalide (fournis par Sigma-Aldrich, Merck, Fluka) et OTNE (fourni par Santa Cruz (USA)). Les pyréthrinoïdes sont : bifenthrine, cyperméthrine, deltaméthrine and perméthrine (fournis par Sigma-Aldrich (USA)). Les alkylphénols sont: 4n-NP (fourni par Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France)) et 4-t-OP (fourni par Cluzeau (Courbevoie, France)). Les 2 biocides sont: irgarol (fourni par chemCruz) and méthyl triclosan (MTCS) (fourni par Sigma-Aldrich). Les 16 HAPs sont : naphtalène, acénaphtylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(ghi)pérylène et indeno(1,2,3 cd)pyrène. Les HAP ont été obtenus sous forme d'une solution mixte dans le cyclohexane concentrée à 10 ng/μL fournie par Dr. Ehrenstorfer, GmbH. Les 5 PCBs sont: PCB52, PCB101, PCB153, PCB138 et PCB180. Ils ont été obtenus sous forme d'une solution mixte dans l'isooctane concentrée à 10 ng/μL fournie par Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Les molécules deutérées sont : acénaphtène d10, phénanthrène d10, chrysène d12 (fournis par Supelco), 4-MBC d4 et le 4n-NP-2,3,5,6-d4 OD (fournis par Cluzeau, Courbevoie, France). Le PCB30 utilisé comme étalon interne d'injection est fourni par Dr. Ehrenstorfer, GmbH. Les solvants heptane, méthanol et éthanol sont fournis

par Carlo Erba (Val de Reuil, France). Les diatomées utilisées comme agent de dispersion des sédiments et l'alumine utilisée pour la purification sont fournis par Sigma-Aldrich (St Louis, USA). Les filtres seringues PTFE (taille des pores 0,22 μm) utilisés pour la filtration des extraits ont été fournis par Sartorius Minisart.

3.2.2. Développement d'une méthode d'analyse multirésidus

Les molécules d'intérêts ont été analysées par un système de chromatographie gazeuse couplé à un détecteur de spectrométrie de masse équipé d'un triple quadripôle GC Ultra Trace TSQ Quantum GC XLS (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA). L'analyse a été réalisée sur une colonne fournie par Macherey-Nagel (longueur 30 m $\times$ diamètre 0,25 mm $\times$ épaisseur de film 0,25 μm), en maintenant le débit du gaz vecteur (hélium) à 1,7 mL/min, la ligne de transfert et la température de la source à 300°C et 250°C respectivement. La rampe de température de la colonne commence à 78°C pendant 0,1 min, continue à 13°C/min jusqu'à 140°C, puis de 8°C/min jusqu'à 180°C ensuite de 5°C/min jusqu'à 220°C et enfin de 3°C/min jusqu'à 300°C maintenue 10 minutes. Le volume d'injection était de 1 μL en mode splitless et le délai de solvant a été réglé à 5 minutes. Le détecteur de masse a été utilisé en mode de monitoring de réaction multiple (MRM) en utilisant une source d'ionisation électrique établie à 70 eV et argon en tant que gaz de collision (1,5 bar). Les paramètres MS / MS ont été optimisés en injectant des solutions standards renfermant les molécules appartenant à une même famille, en utilisant le mode de full scan (m/z 50-650) en première étape pour sélectionner les ions précurseurs (Q1) qui ont ensuite été fragmentés en ions fils (Q3) en testant différentes énergies de collisions (de 10 à 45 eV). Enfin, une méthode unique d'analyse multi résidus incluant tous ces composés a été élaborée en mode SRM (l'ion précurseur, le temps de rétention et deux transitions de quantification et confirmation ont été sélectionnées) afin de répondre aux critères de sensibilité et de sélectivité. Ces différents paramètres sont présentés dans le tableau 20. Toutes les données ont été traitées à l'aide du logiciel Xcalibur.

Tableau 20. Paramètres analytiques optimisés pour les molécules étudiées.

Classe	Molécule	Temps de rétention (min)	Ion précurseur (m/z)	Energie (ev)	SRM1 (m/z)	Energie (ev)	SRM2 (m/z)
Filtres UV	EHMC	21,93	178	15	177	15	161
	EHS	13,17	120	15	92	15	63
	OC	28,75	248	25	165	25	220
	ODPABA	21,00	165	15	164	15	118
	4-MBC	17,43	254	10	239	10	211
Stabilisateurs UV	UV-P	17,66	225	20	168	20	196
	UV-326	26,59	300	15	119	15	191
Muscs polycycliques	Galaxolide	13,84	243	15	213	15	171
	Céléstolide	11,74	229	15	173	15	131
	OTNE	11,13	191	15	121	15	93
	Tonalide	13,97	243	15	159	15	187
Pyréthroïdes	Cashmeran	11,13	191	15	135	15	107
	Bifenthrine	24,87	181	10	166	10	165
	Cyperméthrine	32,26 et 32,73	163	10	91	10	127
	Deltaméthrine	36,60 et 37,19	253	10	174	10	172
	Perméthrine	29,71 et 30,09	183	15	168	15	153
Alkylphénols	4n-NP	14,26	107	25	77	25	95
	4-t-OP	10,22	135	15	107	15	77
Biocides	Irgarol	17,52	253	15	196	15	182
	MTCS	18,43	302	20	252	20	217
HAPs	Naph	5,15	128	20	102	20	126
	Acy	8,43	152	28	150	28	126
	Ace	8,86	153	25	152	25	151
	Fluo	10,21	165	30	163	30	164
	Phen	13,15	178	30	176	30	152
	Ant	13,35	178	30	176	30	152
	Flt	17,71	202	30	200	30	201
	Pyr	18,63	202	35	200	35	201
	B(a)A	24,94	228	30	201	30	200
	Chr	25,17	228	30	226	25	202
	B(b)F	31,49	252	55	224	55	250
	B(k)F	31,66	252	55	224	55	250
	B(a)P	33,40	252	35	250	35	224
	DBA	40,04	278	40	276	40	250
	B(ghi)P	41,08	276	40	274	40	272
	Ind	39,79	276	45	274	45	272
PCBs	PCB52	15,53	292	20	222	20	257
	PCB101	18,38	326	20	256	20	291
	PCB153	21,59	360	22	290	22	325
	PCB138	22,69	360	20	290	20	325
	PCB180	25,69	394	22	324	22	359

^a Isomères cis et trans des composés cyperméthrine, déltaméthrine et perméthrine.

SRM1 : Transition de quantification. **SRM2**: Transition de confirmation.

La sensibilité a été étudiée en calculant les limites de détection et de quantification instrumentales. Ces paramètres ont été établies par l'injection d'une gamme en standard dans l'intervalle de concentration comprise entre 0 et 50 µg/L et le signal bruit sur hauteur de pic dans le blanc de solvant correspond à 3 pour les limites de détection et à 10 pour les limites de quantification. Les limites de détection et de quantification sont présentées dans le tableau 21.

Tableau 21. Performances de la méthode d'analyse multirésidus : les limites de détection et de quantification instrumentales (LODi et LOQi) exprimés en pg injecté, et de la méthode (LODm et LOQm) exprimés en ng/g de poids sec de sédiment.

Classe	Molécule	LODi (pg)	LOQi (pg)	LODm (ng/g)	LOQm (ng/g)
Filtres UV	EHMC	5,09	16,97	1,27	4,24
	EHS	6,01	20,03	1,50	5,01
	OC	7,94	26,47	1,99	6,62
	OD PABA	4,74	15,80	1,19	3,95
	4-MBC	1,15	3,83	0,29	0,96
Stabilisateurs UV	UV-P	1,89	6,30	0,47	1,58
	UV-326	2,95	9,83	0,74	2,46
Muscs	Galaxolide	2,00	6,67	0,50	1,67
	Céléstolide	3,80	12,67	0,95	3,17
	OTNE	10,65	35,50	2,66	8,88
	Tonalide	2,97	9,90	0,74	2,48
	Cashmeran	9,35	31,17	2,34	7,79
Pesticides	Bifenthrine	2,00	6,67	0,50	1,67
	Cyperméthrine	10,00	33,33	2,50	8,33
	Deltaméthrine	6,24	20,80	1,56	5,20
	Perméthrine	32,23	107,43	8,06	26,86
APs	4n-NP	6,20	20,67	1,55	5,17
	4-t-OP	1,50	5,00	0,38	1,25
Biocides	Irgarol	0,20	0,67	0,05	0,17
	MTCS	2,00	6,67	0,50	1,67
HAPs	Naph	0,84	2,80	0,21	0,70
	Acy	1,51	5,03	0,38	1,26
	Ace	0,43	1,43	0,11	0,36
	Flu	1,21	4,03	0,30	1,01
	Phen	2,00	6,67	0,50	1,67
	Ant	2,17	7,23	0,54	1,81
	Flt	1,53	5,10	0,38	1,28
	Pyr	2,00	6,67	0,50	1,67
	B(a)A	4,14	13,80	1,04	3,45
	Chr	2,64	8,80	0,66	2,20
	B(b)F	1,96	6,53	0,49	1,63
	B(k)F	1,41	4,70	0,35	1,18
	B(a)P	3,13	10,43	0,78	2,61
	DBA	2,16	7,20	0,54	1,80
	B(ghi)P	4,00	13,33	1,00	3,33
	Ind	2,00	6,67	0,50	1,67
PCBs	PCB52	0,88	2,93	0,22	0,73
	PCB101	0,80	2,67	0,20	0,67
	PCB153	0,54	1,80	0,14	0,45
	PCB138	0,87	2,90	0,22	0,73
	PCB180	0,40	1,33	0,10	0,33

La comparaison de ces valeurs avec celles trouvées par Pintado-Herrera et al., (2016) qui ont utilisés la même technique de détection (triple quadripôle avec MS-MS) indique des limites de détection instrumentales plus faibles avec notre méthode indiquant une meilleure sensibilité. La comparaison des limites de détection instrumentales est présentée dans le tableau 22.

Table 22. Comparaison des limites de détection avec une autre méthode d'analyse équivalente.

Classe	Molécule	LODi (pg) (présente étude)	LODi (pg) (Pintado herrera et al., 2016)
Filtres UV	EHMC	5,09	53
	EHS	6,01	32
	OC	7,94	66
	ODPABA	4,74	70
	4-MBC	1,15	1000
Stabilisateurs UV	UV-P	1,89	-
	UV-326	2,95	-
Muscs polycycliques	Galaxolide	2,00	95
	Céléstolide	3,80	67
	OTNE	10,65	350
	Tonalide	2,97	142
	Cashmeran	9,35	-
Pyréthrinoïdes	Bifenthrine	2,00	125
	Cyperméthrine	10,00	130
	Deltaméthrine	6,24	300
	Permethrine	32,23	586
Alkylphénols	4n-NP	6,20	-
	4-t-OP	1,50	-
Biocides	Irgarol	0,20	41
	MTCS	2,00	19
HAPs	Naph	0,84	75
	Acy	1,51	73
	Ace	0,43	78
	Fluo	1,21	183
	Phen	2,00	117
	Anth	2,17	242
	Flt	1,53	77
	Pyr	2,00	52
	B(a)A	4,14	36
	Chr	2,64	64
	B(b)F	1,96	49
	B(k)F	1,41	68
	B(a)P	3,13	86
	DBA	2,16	60
	B(ghi)P	4,00	22
PCBs	Ind	2,00	1000
	PCB52	0,88	29
	PCB101	0,80	14
	PCB153	0,54	77
	PCB138	0,87	11
	PCB180	0,40	10

Extraction des échantillons

L'extraction des analytes à partir des sédiments a été réalisée par extraction accélérée par solvant à l'aide d'un extracteur de solvant accéléré ASE 350 (Dionex). La purification des extraits a été effectuée en ajoutant dans les cellules d'extraction du cuivre activé et de l'oxyde d'aluminium. Les paramètres d'extraction utilisés dans cette étape sont aussi recommandés par l'US EPA SW-846 méthode 3545A pour l'extraction des HAPs et des PCBs à partir des matrices sol et moules. L'influence du solvant d'extraction a été évaluée en effectuant des expériences d'effets de matrice avec des échantillons de sédiments provenant de la rivière Kadicha et datant de 2011 dopés par les molécules d'intérêts. Une fois la méthode optimisée, elle consiste à placer un filtre en cellulose au fond d'une cellule ASE suivi de 0,5 g de cuivre activé par l'acide chlorhydrique (pour éliminer les résidus de soufre du sédiment), 1 g d'alumine activée et 2 g d'échantillons de sédiment préalablement homogénéisés avec 1,5 g de terre de diatomées (agent dispersant). Ces différentes couches dans la cellule ont été séparées par des filtres de cellulose.

Les molécules deutérées, acénaphène d10, phénanthrène d10, chrysène d12, 4-MBC d4 et le 4n-NP-2,3,5,6-d4 OD ont été ajoutés à une concentration de 50 ng/g dans les échantillons, 24 h avant l'extraction et ceci pour corriger les pertes possibles au cours de la procédure d'extraction. Ces deutérés sont utilisés comme étalons internes d'extraction. Le mélange acétone/heptane (1/1) a été choisi comme le meilleur solvant, en utilisant quatre cycles statiques d'extraction de 6 minutes chacun (temps de purge=300s, volume de rinçage = 60%), la température et la pression à 100°C et 1500 psi respectivement. Les extraits ont été évaporés à sec en utilisant un évaporateur multivap (Büchi, Suisse) puis concentrés dans 1 mL d'heptane renfermant le PCB 30 à 50 µg/L comme un étalon d'injection pour corriger les fluctuations de l'injection. L'injection en chromatographie gazeuse a été précédée par la filtration des extraits avec des filtres seringue PTFE.

3.2.3. Validation de la méthode d'extraction

La validation de la méthode d'analyse de molécules a été effectuée en testant les paramètres avec 2 solvants d'extraction acétone/heptane (1/1) et dichlorométhane avec la caractérisation de la linéarité, des effets de matrices et des rendements d'extraction. En effet, l'index de polarité du dichlorométhane inférieur à 3,5 peut produire une meilleure solubilité des analytes, par comparaison avec les solvants plus polaires (par exemple, le méthanol) qui affaiblissent les interactions analytes-matrice (Hawthorne et al., 1994). De même sa capacité de dissolution d'un large nombre de composés organiques ont fait de ce solvant le plus utilisé dans l'analyse organique (Ogawa and Curran, 1997). Cependant la toxicité du dichlorométhane, associée à son point d'ébullition bas (40 °C) peut poser un problème, surtout qu'il a été classé par l'IARC dans le groupe 2B des agents qui peuvent être cancérogènes pour l'homme (IARC, 1999). Pour cela, la préférence d'usage est pour le mélange de solvant acétone/heptane si les paramètres de la validation sont similaires.

La linéarité de la méthode a été étudiée en réalisant 2 gammes comprenant 5 niveaux de concentration compris entre 0 et 100 ng/mL pour les HAPs et entre 0 et 1000 ng/mL pour les autres molécules. Le coefficient de corrélation est supérieur à 0,97 pour toutes les molécules indiquant une linéarité des composés étudiés en matrice (tableau 24).

L'effet matrice a été calculé selon la relation suivante :

$$E.M \% = 100 * [1 - (\text{pente}_{\text{standard}} / \text{pente}_{\text{matrice}})] \text{ (Walorczyk, 2014).}$$

Avec le solvant acétone/heptane, 10 molécules ont des effets de matrice négligeables (entre -20 et 20%) contre 11 molécules avec le solvant DCM. De plus, 8 molécules ont des effets de matrice compris entre -40 et 40% avec le solvant acétone/heptane contre 6 molécules avec le solvant DCM. Les autres molécules représentent des effets de matrices supérieurs à 40% ou inférieur à -40% avec les 2 solvants (tableau 24). En raison des effets de matrice élevés, la quantification des composés recherchés au niveau des sédiments de la rivière Kadicha, sera réalisée par la méthode des ajouts dosés sur matrice en dopant les sédiments extraits par une gamme de 5 ajouts (2,5 ; 12,5 ; 25 ; 50 et 100 ng/g).

Les rendements d'extraction ont été calculés pour les 5 composés deutérés avec les 2 solvants acétone/heptane et dichlorométhane sur 5 réplicats pour chaque solvant testé. Les rendements d'extraction des deutérés obtenus avec le solvant acétone/heptane sont compris entre 112 et 126 % alors que ceux obtenus avec le dichlorométhane sont compris entre 71 et 142 %. Les coefficients de variations entre les 5 réplicats sont inférieurs à 20% pour les 2 solvants. Les rendements des deutérés sont présentés dans le tableau 23. Les résultats obtenus indiquent une similarité des paramètres effets de matrice et répétabilité entre les 2 solvants d'extraction. La préférence d'usage a été pour le mélange de solvant acétone/heptane dans les extractions des échantillons environnementaux.

Tableau 23. Rendements d'extraction des deutérées avec les 2 solvants d'extraction.

Molécule	Rendements avec DCM	Rendement avec le
	en %	solvant acétone/heptane en %
Acénaphène d10	137	126
Phénanthrène d10	113	118
Chrysène d12	81	115
4-MBC d4	71	116
4n-NP-2,3,5,6-d4, OD	142	114

Concernant la fidélité de la méthode, 5 extractions d'un même sédiment ont été effectuées dans des conditions identiques. **La répétabilité** a été déterminée à l'aide du coefficient de variation (CV). Le CV a été calculé en divisant l'écart type d'une série de 5 répétitions intra journalières par la moyenne des hauteurs de ces 5 répétitions. Les sédiments ont été dopés avec 50 ng/g de ces composés. Les coefficients de variation pour toutes les molécules étaient inférieurs à 25% sauf pour le célestolide (27%) (tableau 24).

Tableau 24. Effets de matrice et linéarité obtenus pour les solvants acétone/heptane et le dichlorométhane (DCM) et les répétabilités (%) pour chaque molécules.

Classe	Molécule/étalon interne	Linéarité (acétone/heptane)	Effet matrice (acétone/heptane)	Linéarité (DCM)	Effet matrice (DCM)	Répétabilité (%)
Flitres UV	EHMC/chrysène D12	1,000	-47	0,996	-37	14
	EHS/chrysène D12	0,989	-25	0,986	-9	4
	OC/chrysène D12	0,986	-76	0,998	-71	14
	ODPABA/4-MBC D4	0,984	21	0,964	10	22
	4-MBC/4-MBC D4	0,988	-46	0,995	-38	7
Stabilisateurs UV	UV-P/chrysène D12	0,985	123	0,992	122	18
	UV-326/chrysène D12	0,997	-75	0,999	-70	18
Muscs polycycliques	Galaxolide/chrysène D12	0,993	-79	0,976	-79	15
	Céléstolide/chrysène D12	0,998	-94	0,995	-90	27
	OTNE/chrysène D12	0,991	-100	0,990	-100	25
	Tonalide/chrysène D12	0,981	-81	0,981	-76	9
	Cashmeran/chrysène D12	0,991	-36	0,993	-36	25
Pyréthrinoides	Bifenthrine/acénaphène D10	1,000	-72	0,950	-70	19
	Cyperméthrine/acénaphène D10	0,989	-98	0,983	-70	8
	Deltaméthrine/acénaphène D10	0,991	-98	0,984	-65	11
	Permethrine/acénaphène D10	0,997	-98	0,991	-57	7
Alkylphénols	4n-NP/4n-NP-2,3,5,6-d4 OD	1,000	-14	0,998	-5	14
	4t-OP/4n-NP-2,3,5,6-d4 OD	0,976	-68	0,996	-77	9
Biocides	Irgarol/chrysène D12	0,998	-85	0,991	-82	15
	MTCS/chrysène D12	0,995	-78	0,984	3630	20
HAPs	Naph/Acénaphène D10	0,971	-22	0,931	16	21
	Acy/Acénaphène D10	0,988	16	0,978	27	7
	Ace/Acénaphène D10	0,983	-16	0,973	-2	5
	Fluo/phénanthrène D10	0,999	-32	0,982	-14	5
	Phen/phénanthrène D10	0,990	-4	0,988	8	4
	Anth/phénanthrène D10	0,991	-19	0,979	2	3
	Flt/chrysène D12	0,993	-26	0,977	-7	3
	Pyr/chrysène D12	0,988	-29	0,969	-13	12
	B(a)A/chrysène D12	0,992	8	0,960	28	5
	Chr/chrysène D12	0,991	12	0,947	27	2
	B(b)F/chrysène D12	0,994	-26	0,977	-51	7
	B(k)F/chrysène D12	0,993	-13	0,960	-42	11
	B(a)P/chrysène D12	0,997	-15	0,981	-53	4
	DBA/chrysène D12	0,995	191	0,930	-8	12
	B(ghi)P/chrysène D12	0,993	-59	0,984	-89	11
	Ind/chrysène D12	0,996	-17	0,961	-76	12
PCBs	PCB52/chrysène D12	0,991	-99	0,984	-79	7
	PCB101/chrysène D12	0,987	-99	0,980	-82	7
	PCB153/chrysène D12	0,989	-99	0,970	-82	23
	PCB138/chrysène D12	0,987	-99	0,969	-81	10
	PCB180/chrysène D12	0,981	-99	0,984	-81	7

3.3. Produits pharmaceutiques dans les eaux de surface

3.3.1. Réactifs et matériels

Quinze produits pharmaceutiques et 9 de leurs métabolites appartenant à 8 classes thérapeutiques (antiépileptiques, analgésiques, antibiotiques, benzodiazépines, antidépresseurs, hypolipémiants, bêta-bloquants et substituts d'opiacés) ont été sélectionnés pour la présente étude. Les composés carbamazépine, codéine, ibuprofène, carboxy-ibuprofène, acétaminophène, acide fénobrique, norbuprénorphine, norbuprénorphine glucuronide, venlafaxine, codéine 6 β D glucuronide et buprénorphine glucuronide sont fournis par Sigma-Aldrich. Les composés diclofenac, ofloxacine, sulfaméthoxazole, diazépam, 1-hydroxy-ibuprofène, lorazépam, pravastatine, atenolol, propranolol, oxazépam et oxazépam glucuronide sont fournis par LGC. Le kétroprofène est fourni par Santa Cruz Biotechnology.

Les molécules deutérées sont : carbamazépine D8, codéine D6, ibuprofène D3, oxazépam D5, acétaminophène D4, atenolol D7, norbuprénorphine D3, codéine 6 β D glucuronide D3 (fournis par Sigma-Aldrich), ofloxacine D3, diclofenac D4, sulfaméthoxazole D4, diazépam D5, oxazépam glucuronide D5 et venlafaxine D6 (fournis par LGC).

Le méthanol utilisé pour la préparation des solutions standards (100 mg/L) et des solutions filles (entre 5 et 500 ng/L) et l'acétonitrile utilisé dans l'injection en phase mobile sont fournis par Carlo Erba (Val de Reuil, France).

Les membranes filtres nylon (de porosité 0,22 μ m) utilisées pour la filtration des solvants avant leur injection sont fournies par NylafloTM, Michigan, USA. Les filtres de verre (GF/F de porosité 0,7 μ m) utilisés pour la filtration des échantillons d'eau sont fournis par Whatman. Les filtres centrifuge Nanosep MF (de porosité 0,22 μ m) utilisés pour la filtration des extraits d'eau avant leur injection sont fournis par (PALL Life Sciences Michigan, USA).

3.3.2. Extraction

Les échantillons d'eaux filtrés (500 mL) ont été dopés par une solution mixte des deutérés de médicaments pour arriver à une concentration finale de 100 ng/L. L'extraction des échantillons d'eau a été faite sur des cartouches Oasis HLB conditionnées préalablement par (2x5 mL) du méthanol suivi par (2x5 mL) de l'eau ultrapure. Le flux est maintenu approximativement à 5 mL/min. après le passage des échantillons, les cartouches ont été rincées par 5 mL d'eau

ultrapure puis séchées sous vide pour une heure. L'élution des analytes a été faite avec 10 mL de méthanol suivie par l'évaporation sous azote sec à 35°C. La reprise du volume a été faite avec 200 µL acétonitrile : eau ultrapure (2 : 98, v/v) puis filtré avant l'analyse.

3.3.3. Analyse LC-MS

L'analyse des médicaments a été faite selon la méthode de Branchet et al., (2019) sur une Exactive LC-HRMS (fournie par Thermo Fisher Scientific) à l'aide d'une pompe HPLC Accela 1250 et un dégazeur (fourni par Thermo Fisher Scientific, San José, États-Unis) équipé d'une colonne analytique (Kinetex Biphenyl, 100 x 2,1 mm; 2,6 µm de taille de particule, Phenomenex). L'acétonitrile et l'eau ont été utilisés comme phases mobiles et la séparation a été effectuée à un débit de 400 µL/min. La fragmentation ionique a été appliquée en mode MS / MS avec une cellule de dissociation par collision de haute énergie (HCD) définie sur 10 et 20 eV. Les résultats analytiques ont été exploités avec le logiciel Thermo Scientific Xcalibur. Chaque composé a été identifié selon: (1) le temps de rétention; (2) l'exactitude de masse (écart maximal de 5 ppm) de molécules protonées (M-H) + ou déprotonées (M-H) en mode MS / MS; (3) l'identification d'au moins un fragment d'ion avec une précision de masse <5 ppm en mode MS / MS et (4) le rapport d'ions satisfait entre le fragment d'ion et l'ion parent pour chaque molécule. Les types d'ionisation, les ions de quantification et de confirmation, les temps de rétention, les limites de détection et de quantification instrumentales et de la méthode et les rendements des molécules étudiées sont présentés dans le tableau 25.

Les limites de détection instrumentales des composés étudiés sont comprises entre 1 pg (lorazépam) et 50 pg (norbuprénorphine) avec la majorité des composés ayant des LODi inférieure à 10 pg (tableau 25). Les rendements d'extraction de la majorité des composés sont compris entre 80% et 112%. Cependant, 3 composés ont des rendements de l'ordre de 50% et un composé avec un rendement de 32% (tableau 25).

Tableau 25. Classes thérapeutiques, types d'ionisation, ions de quantification et de confirmation, temps de rétention, limites de détection et de quantification instrumentales et de la méthode et les rendements des molécules de produits pharmaceutiques (selon Branchet et al., (2019)).

Classe thérapeutique	Molécules/étalon internes	Type d'ionisation	Ion de quantification	Energie (ev)	Ion de confirmation	Energie (ev)	Temps de rétention (min)	LODi (pg)	LOQi (pg)	LODm (ng/L)	LOQm (ng/L)	Rendements (%)
Anti-épileptique	Carbamazép ine/carbamazép ine D8	+	2,371,022	10	1,940,962	20	9,30	10	30	5	10	112±15
Analgésiques/anti inflammatoires et leurs métabolites	Codéine/codéine D6	+	3,001,594	20	2,431,010	20	4,75	5	10	2	10	53±3
	Codéine 6ßD glucuronide/codéine 6ßD glucuronide D3	+	4,761,915	20	3,001,587	20	4,53	30	50	5	10	92±9
	Ibuprofène/ibuprofène D3	-	1,591,170	10	2,051,234	10	11,31	10	20	25	50	90±15
	1-hydroxy -ibuprofène/ibuprofène D3	-	1,571,010	10	2,211,183	10	6,80	10	20	10	25	94±9
	Carboxy-ibuprofène/ibuprofène D3	-	1,911,070	10	2,350,975	10	1,78	10	50	2	10	98±6
	Kétoprofène/oxazépam D5	-	1,970,600	10	2,530,870	10	8,83	10	20	5	10	92±17
	Diclofenac/diclofenac D4	-	2,500,190	10	2,520,160	10	10,72	10	20	10	15	80±15
	Acétaminophène/acétaminophène D4	-	1,500,560	10	1,070,360	20	2,96	10	20	5	10	88±12
Antibiotiques/anti-infectives	Ofloxacin/oxofloxacin D3	+	3,621,511	10	3,181,604	20	5,96	5	10	5	10	57±7
	Sulfaméthoxazole/sulfaméthoxazole D4	-	1,560,120	20	2,520,448	10	7,17	5	10	2	5	56±8
Benzodiazépines et leurs métabolites	Diazépam/diazépam D5	+	2,850,789	20	2,570,836	20	11,29	5	10	5	10	106±15
	Oxazépam/oxazépam D5	-	2,850,436	10	2,570,480	10	9,87	5	10	2	10	83±21
	Oxazépam glucuronide/oxazépam glucuronide D5	+	2,870,578	20	4,630,903	10	8,28	30	50	5	10	103±5
	Lorazépam/oxazépam D5	-	2,830,280	10	3,190,050	10	10,05	3	10	5	10	85±23
Antidépresseur	Venlafaxine/venlafaxine D6	+	2,782,114	10	2,602,003	10	7,45	5	10	5	10	95±8
Hypolipémiants et leurs métabolites	Pravastatine/ibuprofène D3	-	4,232,388	10	3,211,710	20	7,87	10	20	10	25	32±2
	Acide fénobrique/acétaminophène D4	-	2,310,210	20	2,330,180	20	8,20	10	20	2	5	87±14
Beta-bloqueurs	Atenolol/atenolol D7	+	2,671,703	10	1,900,861	20	3,42	5	10	<2	5	102±5
	Propanolol/atenolol D7	+	2,601,645	10	1,830,801	20	8,54	5	10	25	75	99±38
Substituts d'opiacés et leurs métabolites	Buprénorphine glucuronide/codéine 6ßD glucuronide D3	+	6,443,429	20	4,683,099	20	7,38	30	50	10	10	91±15
	Norbuprénorphine/norbuprénorphine D3	+	4,142,639	20	4,142,639	10	7,52	50	100	10	50	82±41
	Norbuprénorphine glucuronide/codéine 6ßD glucuronide D3	+	5,902,960	20	4,142,632	20	5,60	30	50	5	15	85±2

Chapitre 4. Résultats et Discussions

4.1. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of emerging and legacy contaminants in the Kadicha river in Lebanon

4.1.1. Objectifs et principaux résultats

L'objectif principal du travail présenté dans cet article est d'évaluer l'impact des activités anthropiques sur la rivière Kadicha au Nord du Liban à travers une étude comparative d'occurrence et des risques environnementaux potentiels entre des polluants organiques persistants (POPs) et des contaminants émergents. Les contaminants émergents sélectionnés pour cette étude sont des produits de soin personnels, insecticides, biocides et surfactants en raison, entre autre, de leur usage continu. Une liste de 41 molécules lipophiles appartenant aux groupes des POPs (hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et polychlorobiphényles (PCBs)) et des contaminants émergents (filtres et stabilisateurs ultraviolets, muscs polycycliques, pyréthrinoides, alkylphénols et biocides) a été recherchée dans les sédiments de la rivière.

Les hypothèses qui ont orienté ce travail sont :

- L'absence de traitements des eaux usées et leurs décharges directes au niveau du cours d'eau ainsi que l'absence de gestion des déchets solides et le déversement du lixiviat généré au niveau de l'estuaire sont à l'origine d'une contamination des sédiments de la rivière Kadicha par les composés sélectionnés,
- L'interdiction de production et d'usage de certains POPs comme les PCBs associées à une utilisation croissante et continue des produits de soins personnels génèrent des profils de contamination différents dont la toxicité reste à évaluer,
- Les teneurs en POPs et en contaminants émergents dans les sédiments peuvent atteindre des niveaux suffisants pour atteindre une toxicité potentielle pour les organismes aquatiques.

Pour cela, 2 campagnes d'échantillonnage sont effectuées sur 12 sites au niveau du bassin versant de la rivière Kadicha, répartis sur des zones impactées par des activités rurales, urbaines et des zones mixtes (résidentielle et agricole). Quatre zones d'échantillonnage sont distinguées: l'amont rural (RU), l'amont urbain discontinu (DUU) (zone résidentielle et agricole), l'aval urbain continu (UD) et l'estuaire (EST).

Les résultats montrent l'occurrence de la totalité des polluants recherchés avec une fréquence de détection qui varie en fonction de la campagne d'échantillonnage et de la zone étudiée. Les molécules les plus fréquemment détectées sont les HAPs, PCBs, 4-t-OP (alkylphénol) et 4-MBC (filtre UV) (fréquence de détection de 100%). Cependant, les 2 pyréthrénoïdes bifenthrine (BIF) et deltaméthrine (DELT) sont les molécules avec les fréquences de détection les plus faibles (65% et 47% pour BIF et DELT respectivement). Les plus fortes concentrations sont retrouvées pour les HAPs et les muscs polycycliques avec des concentrations atteignant 270 ng/g p.s et 169 ng/g p.s respectivement.

La distribution spatiale sur les 4 zones d'échantillonnage est similaire pour les différentes classes de contaminants étudiées: l'amont urbain discontinu (DUU) et l'estuaire (EST) ont présenté les concentrations les plus élevées ; l'amont rural (RU) présente les niveaux de contamination les plus faibles alors que l'aval urbain (UD) a des concentrations intermédiaires entre l'amont urbain discontinu et l'estuaire. Des sources anthropiques de contamination par les composés étudiés sont identifiées: la contamination par les filtres et les stabilisateurs ultraviolets et par les muscs polycycliques peut être attribuée aux rejets directs des eaux usées domestiques. La contamination par les pyréthrénoïdes provient principalement des dépôts atmosphériques secs résultant de leur usage par les résidents en tant qu'insecticides pendant la saison estivale. La contamination par les alkylphénols provient principalement de la dégradation des alkylphenols polyéthoxylé qui atteignent la rivière suite aux dépôts atmosphériques humides pendant la saison humide. Les HAPs de sources pyrolytiques associés au trafic de véhicules autour du bassin versant, atteignent les sédiments riverains de la présente étude suite aux dépôts atmosphériques secs et humides.

Les résultats montrent une contamination plus importante en milieu urbain qu'en milieu rural. Les teneurs de certains contaminants (la perméthrine, le galaxolide, l'UV-326 et les HAPs) présentent une corrélation significative avec la densité de la population. Ceci permet de sélectionner ces molécules comme des marqueurs d'activité d'urbanisation.

La comparaison entre les 2 groupes de contaminants étudiés a révélé une contamination plus importante par les polluants organiques persistants avec une concentration en HAPs supérieure à 300 ng/g de poids sec de sédiments.

Une évaluation du risque potentiel pour les espèces benthiques est effectuée en se basant sur la valeur du quotient risque (HQ). Les HQ sont calculés pour les composés avec les données écotoxicologiques disponibles, selon l'agence de protection environnementale (USEPA) en divisant la concentration environnementale mesurée (MEC) obtenue par la présente étude pour chaque site d'échantillonnage par la concentration estimée sans effet (PNEC) obtenue à partir de la littérature. L'interprétation des HQ est suivie conformément aux recommandations de Wentsel et al. (1996) comme suit: $HQ < 1$ indique que le composé ne présente aucun risque pour l'environnement; $1 \leq HQ < 10$ indique un faible risque potentiel; $10 \leq HQ < 100$ indique des effets indésirables potentiels importants et $HQ \geq 100$ indique des effets indésirables. Un risque plus élevé pour les espèces benthiques est identifié pour les polluants organiques persistants par rapport aux contaminants émergents. Les HAPs à faible poids moléculaire et les PCBs ($HQ > 10$ pour la majorité des sites étudiés) ont le potentiel de poser des risques significatifs pour les espèces benthiques alors que seulement deux contaminants émergents soit les 2 filtres ultraviolets, EHMC et 4-MBC (HQ atteignant 11,3 et 7,1 pour EHMC et 4-MBC respectivement) peuvent poser de faibles risques environnementaux. Il est également important de noter que l'estuaire de la rivière présente le risque environnemental le plus important par rapport aux autres zones étudiées.

En conclusion, l'ubiquité des 2 groupes de polluants étudiés est confirmée au niveau de la rivière Kadicha avec une contamination bien plus marquée au niveau de l'estuaire et de l'amont urbain discontinu soumis à des pressions anthropiques plus importantes (décharge de lixiviats et des eaux usées brutes). Les polluants organiques persistants et en particulier les HAPs à faibles poids moléculaires et certains PCBs qui posent des risques significatifs pour les espèces benthiques ainsi que les produits de soin personnels étudiés devraient être inclus dans des futurs programmes de surveillance au niveau du bassin versant de la rivière Kadicha. L'implémentation de systèmes de traitements des eaux usées et une gestion des lixiviats de la décharge seraient indispensables au niveau du bassin versant pour améliorer la qualité de la rivière Kadicha sur le plan chimique et de fait sur le plan microbiologique.

4.1.2. Article

Abstract

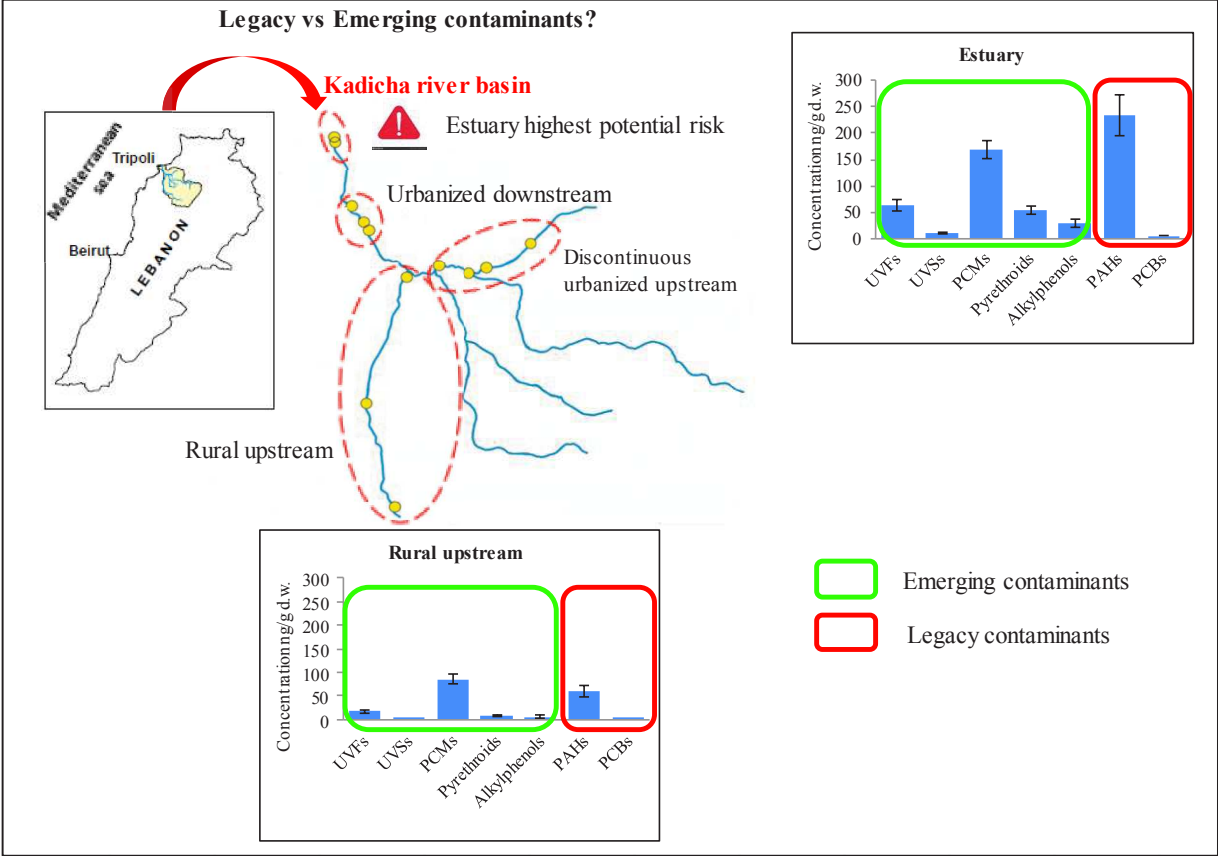
The pollution of aquatic systems with legacy and emerging contaminants has raised increasing concern especially about their impact on ecosystems and human health. The Kadicha river basin in Northern Lebanon is an illustrative example of multiple pressures encountered in the South Mediterranean: it is a small coastal river affected by disorganized and rapid urbanization, a population growth drastically impacted by the influx of Syrian refugees and a chronic default of sewage collection and wastewater treatment. In this context, multiple class of contaminants are supposed to attain the river accumulating in sediment, however very little information is available on the contamination status in such contexts (small river, high anthropic pressure, absence of treatment and mitigation measures). This study proposed a first contamination evaluation of a small Mediterranean river submitted to cited multiple pressures. Two sediment sampling campaigns along sites impacted by urban, rural and mixture land uses (residential and agricultural zones) within the Kadicha river basin were performed in order to determine and compare the occurrence and the environmental toxic risks of both emerging and legacy contaminants. All the 41 studied contaminants were detected. The most frequently detected compounds were polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyles (PCBs), 4-MBC (ultraviolet filter) and 4-t-OP (alkylphénol). PAHs and polycyclic musks (cashmeran and galaxolide) showed the highest concentrations (up to 311.79, 94.22 and 81.13 ng/g of dry weight respectively). The highest concentrations of contaminants were observed in the discontinuous urbanized upstream area and the estuary of the river basin. Contamination with ultraviolet filters and stabilizers and polycyclic musks were linked to direct discharge of raw wastewaters and leachates in the water body. An environmental risk assessment showed that PCBs had the highest hazard quotient (HQ) values (up to 31.1). Two UV filters (EHMC and 4-MBC) also posed a significant threat to benthic species ($HQ > 1$). Further research through the realization of monitoring campaigns and implementation of wastewater treatment plant are encouraged as the anthropogenic pressure on small Mediterranean river will increase over the year.

Keywords: Mediterranean river, Emerging contaminants, UV filters, PAHs, PCBs, Sediments, Urbanization, Environmental risk assessment.

Highlights:

- A comparative study between legacy and emerging contaminants in terms of occurrence and potential risks was assessed for the first time in Lebanon.
- Polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic musks (cashmeran and galaxolide) were detected at the highest concentrations in sediments.
- Anthropogenic activities were the major sources of inputs of legacy and emerging contaminants (e.g., discharge of wastewaters and leachates, vehicle transport).
- The risk assessment indicates that legacy contaminants pose higher potential risks for benthic species compared to emerging contaminants.

Graphical abstract



1. Introduction

The Mediterranean basin region has been affected for millennia by human activities. Today, the Mediterranean basin suffers from disturbances derived from agriculture, livestock, industrial practices and human population growth. Anthropogenic activities within the Mediterranean rivers' watersheds have resulted in changes of fluvial geomorphology, organic matter dynamics and increases in pollution and salinity (Cooper et al., 2013). The large rivers constitute the major contributors to pollution input into the sea ((Ludwig and Probst, 1998), (Roy et al., 1999), (Abril et al., 2002)). However, small Mediterranean rivers contribute to the pollution especially where population density is high, by bringing to the sea the contamination occurring in the coastal area ((Kolpin et al., 2004), (Nicolau et al., 2012)). The Kadicha river in north Lebanon also known as "Abou Ali" is a small Mediterranean river affected by rapid urbanization and population growth. The Kadicha river is characterized by a Mediterranean climate with a moderately warm and dry summer and autumn, and moderately cold, windy, and wet winters with almost 80–90% of total precipitation occurring between November and March (Massoud et al., 2006). The river land use watershed is representative of modern anthropization in most of the Mediterranean rivers: mixing urban, discontinuous urban and rural areas with agricultural, recreational activities and small industrial facilities. The residential wastewaters are discharged directly to the flood channel without prior treatment (Naja and Volesky, 2013). In addition, an open area dumpsite at the estuary of the river receiving urban solid waste releases approximately 24 000 metric tons of leachate per year in the estuary (or the lower part) of the river (Naja and Volesky, 2013). Recently, the downstream of this watershed have shown a population growth after the arrival of Syrian refugees (AEMS, 2017) which may lead to an increase in anthropogenic pressure. All these anthropogenic activities within watersheds were associated with the releasing of different pollutants, persistent organic pollutants (POPs) and emerging pollutants.

POPs (e.g. polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs)) have been monitored and regulated in most parts of the world for the last decades, that's why they are referred as "legacy contaminants" ((Jones and De Voogt, 1999), (Lohmann et al., 2007)). Other contaminants are still little or not regulated and not included in routine monitoring programs (Pintado-Herrera et al., 2016). These contaminants referred as "emerging contaminants" include personal care products (PCP) (e.g. ultraviolet filters and stabilizers and

fragrances), insecticides (pyrethroids), biocides and surfactants (alkylphenols). However, some emerging contaminants are regulated for future prioritization exercises: The watch list of the European Union Decision 2015/495/ EU identifies an organic ultraviolet filter "EHMC" among priority substances, the Directive 2013/39 / EU includes a pyrethroid Cypermethrin as a priority substance and the water framework directive of the European Parliament 2008/105 / EC establishing environmental quality standards in the field of water policy identifies alkylphenols (nonylphenols and octylphenols) as hazardous substances considered as priority substances.

PAHs and PCBs can enter aquatic environment through industrial wastewater discharge, urban runoff and atmospheric deposition ((Barbosa et al., 2012), (Liu et al., 2015), (Totten et al., 2006), (Maher and Aislabie, 1992)). Emerging substances such as ultraviolet filters and stabilizers, fragrances (polycyclic musks), antimicrobials and alkylphenols can enter surface waters through domestic wastewater effluents and landfill leachates ((Giokas et al., 2007), (García-Jares et al., 2002), (Wang and Kelly, 2017), (Ying et al., 2002)). Moreover, polycyclic musks are semi-volatile compounds that can enter surface waters after long-term atmospheric transport (Peck and Hornbuckle, 2004 ; Peck et al., 2006). Besides, pyrethroids in insecticides used for agricultural and residential pest control can enter the aquatic environment through dry and wet deposition processes, residential and agricultural runoff ((Majewski et al., 1998), (Chalányová et al., 2006), (Weston et al., 2009)). Thus, the Kadicha river may be subject to contamination with these micropollutants.

Once released into the river environment, legacy and emerging contaminants such as ultraviolet filters and stabilizers (UVFs and UVSs), polycyclic musks (PCMs), pyrethroids, biocides and alkylphenols can accumulate into the sediment considered as a sink for these pollutants due to their low solubility and high octanol-water partition coefficient (log Kow) ((Goswami et al., 2016), (Zhao et al., 2010), (Li et al., 2014)). Accumulation of legacy and emerging contaminants in sediment may pose risks for wildlife especially for benthic species because these chemicals can be bio-accumulative in organisms and even be bio-transferable in food chains (Jones and De Voogt, 1999), (Peng et al., 2017)). In addition, PAHs and PCBs present a risk to human health and the ecosystems due to their carcinogenic potential (Sindermann, 2005). Some emerging contaminants (ultraviolet filters EHMC and 4-MBC) are endocrine disruptors with antiandrogenic and antiestrogenic effects (Balázs et al., 2016).

Several studies have been conducted on the occurrence of POPs in Lebanese sediments ((Manneh et al., 2016), (Merhaby et al., 2015), (Thomas et al., 2005), (Amine et al., 2018a)). While only few studies were conducted recently on the occurrence of emerging contaminants in lebanese sediments ((Amine et al., 2012), (Amine et al., 2018b)). Comparatives studies between occurrence of PAHs, ultraviolet filters and alkylphenols within transition zones of small mediterranean rivers in Northern Lebanon, El Kebir, El Bared and Kadicha rivers, pointed out that the highest levels of the studied contaminants were within the Kadicha river (Amine et al., 2012), (Amine et al., 2018a), (Amine et al., 2018b)). The presence of such contamination shows that the Kadicha river presents the most significant anthropogenic pressure compared to the other two rivers.

While some legacy contaminants have been banned from production, the usage of emerging contaminants has increased significantly in recent years. This has led to an emerging scientific problem on how emerging contaminants contribute to the pollution of aquatic environments and the evolution of toxicity for living organisms compared to legacy contaminants. Moreover to the best of our knowledge, there isn't any comparative study between legacy and emerging contaminants in terms of occurrence and potential risks in Lebanon. Furthermore, emerging contaminants are not part of monitoring programs and surveys in Lebanon. Thus occurrence data for these contaminants in this country are lacking. In this context, the objectives of the present study were: i) to determine the distribution, composition, sources and pollution levels of selected emerging and legacy contaminants in the Kadicha river basin, and ii) to discuss their potential toxicological impacts on local environment.

2. Materials and methods

2.1. Reagents and standards

The compounds selected for the study were 41 organic pollutants belonging to eight different classes: Pyrethroids, UV filters (UVFs), UV stabilizers (UVSs), polycyclic musks (PCMs), biocides, alkylphenols (APs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs). The pyrethroids were: bifenthrine (BIF), cypermethrine (CYP), deltamethrine (DELT) and perméthrine (PER) (purchased from Sigma-Aldrich (USA)). The 5 UVFs were: 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC), octocrylene (OC), octyldimethyl p-amino benzoic acid (ODPABA), 4-methylbenzylidene camphor (4-MBC) (purchased from Sigma-Aldrich

Merck Fluka) and 2-ethylhexylsalicylate (EHS) (purchased from ChemCruz). The UVSs were: 2-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol (UV-326) and 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole (UV-P) (purchased from Sigma-Aldrich, Merck, Fluka). The PCMs were: galaxolide (HHCB), celestolide (ADBI), cashmeran (DPMI), tonalide (AHTN) (purchased from Sigma-Aldrich, Merck, Fluka) and tetramethyl acetyloctahydronaphthalene (OTNE) (obtained from Santa Cruz (USA)). The APs were: 4n-nonylphenol (4n-NP) (purchased from Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France)) and 4-tert-octylphenol (4-t-OP) (purchased from Cluzeau (Courbevoie, France)). The 2 biocides, irgarol (purchased from chemCruz) and methyl triclosan (MTCS) (purchased from Sigma-Aldrich). The 16 PAHs set as priority pollutants by the United States Environmental Protection Agency (United States Environmental Protection Agency (EPA), 2001) were: naphthalene (Naph), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Flu), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flt), pyrene (Pyr), benzo[a]anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), indeno[1,2,3-cd]pyrene (Ind), dibenz[a,h]anthracene (DahA), and benzo[g,h,i]perylene (BghiP). PAHs were obtained as a set of mixed standard solution in cyclohexane at 10 ng/ μ L from Dr. Ehrenstorfer, GmbH. The PCBs were: PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 138 and PCB 180. They were obtained as a set of mixed solution in isooctane at 10 ng/ μ L from Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France). In addition the following substances were used as surrogate standards: Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10, Chrysene-d12 (purchased from Supelco), 4-MBC-d4 and 4-n-NP-2,3,5,6-D4-OD (purchased from Cluzeau, Courbevoie, France). PCB 30, purchased from Dr. Ehrenstorfer, GmbH, was used as an internal standard. All the molecules were purchased at analytical level (purity > 90%). Analytical grade heptane, ethanol and methanol were supplied by Carlo Erba (Val de Reuil, France).

Standard solutions of individual compounds were prepared at a concentration of 1mg/mL in methanol or ethanol. All standard solutions were stocked at -20°C. Working solutions were prepared by appropriate dilution of the stock solution in heptane.

Diatomaceous earth used as a dispersing agent and neutral alumina and copper used as sorbents for sample clean-up were all purchased from Sigma-Aldrich (St Louis, USA). Gloves were worn during all the sampling preparation to avoid contamination at low levels.

2.2. Study area and sampling

The Kadicha river flows into the Mediterranean Sea, with a basin draining a total of 484 km² (SOER, 2001). The river basin has a length of 44.5 km and an average annual discharge of 262 million m³ (SOER, 2001). The sampling sites are presented in figure 1. The land use of the river basin was mapped out using the QGIS software. The upstream of the river is dominated by agricultural surfaces with some discontinuous urban tissues while the downstream is mainly urbanized. The river's waters are mainly used for domestic supply, hydroelectric production, irrigation and recreational activities. Groundwater is the main source of drinking water for residents within the basin.

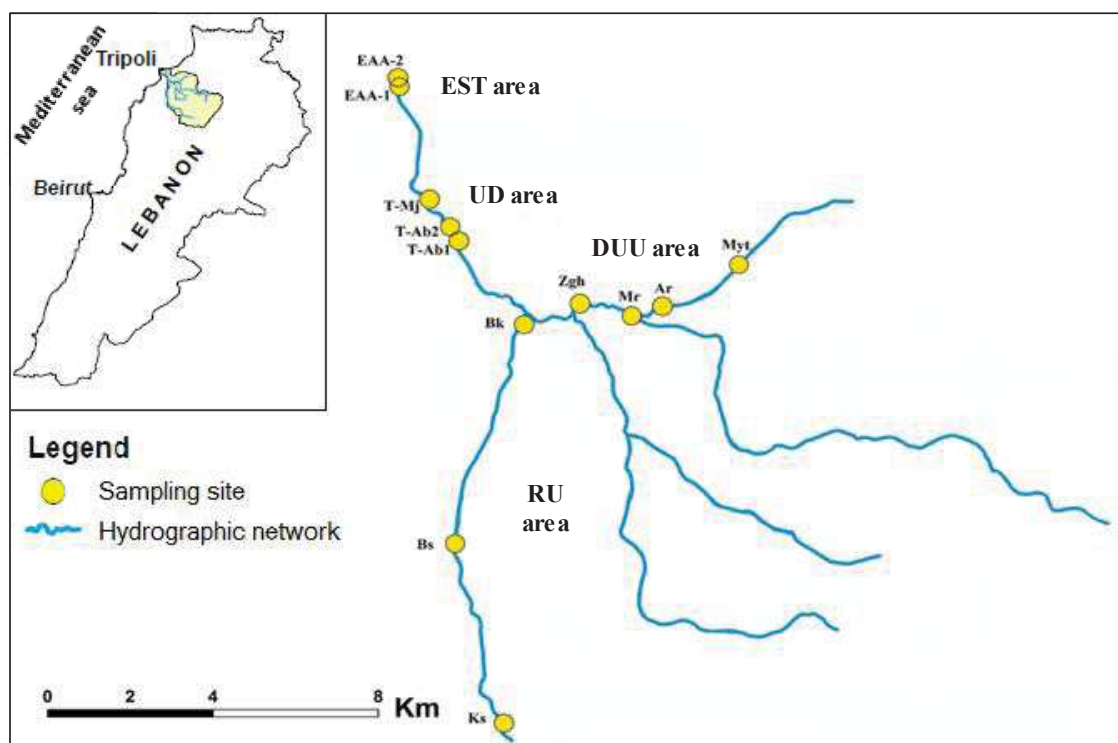


Figure 1. Location of the sampling sites in Kadicha river basin. The sites are presented by their code: Ks for Koussba, Bs for Bshennine and Bk for Bkeftine in the rural upstream area (RU), Myt for Meryata, Ar for Ardeh, Mr for Al Merdechyeh and Zgh for Zgharta in the discontinuous urbanized upstream area (DUU), T-Ab 1 and 2 for Abou Samra and T-Mj for Al Marjeh in the urbanized downstream area (UD), EAA-1 and 2 for the estuary in the estuary area (EST).

Twelve sampling sites were selected to realize the possible compromise between representativeness of potential polluted sites and operational feasibility. The selected sites are described in Table 1 in terms of geographic location and anthropogenic pressures. Three sites

(Koussba (Ks), Bshennine (Bs) and Bkeftine (Bk)) in the rural upstream area designated RU. Four sites (Meryata (Myt), Ardeh (Ar), Al Merdechyeh (Mr) and Zgharta (Zgh)) were in the discontinuous urbanized upstream area designated DUU. These 2 areas are influenced by agricultural activities with DUU area gathering a higher density of population than RU area (table 1). Five sites were in the coastal plain occupied by the city of Tripoli: 3 sites (Abou Samra (T-Ab1 and T-Ab2) and Al Marjeh (T-Mj)) in the urbanized downstream area designated UD and 2 sites (EAA-1 and EAA-2) in the estuary designated EST. Tripoli is highly urbanized within a population estimated to 500 000 inhabitants (UNEP, 2009). This population has increased after the Syrian crisis. According to UNHCR, the number of Syrian refugees in Tripoli registered as of 30 June 2016, including 7 per cent of non-registered displaced Syrians living in informal settlements, reached 52350 (or 13644 families) (AEMS, 2017). The sewage of Tripoli city is discharged into surface water streams or directly through short sea outfalls without prior treatment (Naja and Volesky, 2013).

Table 1. Characteristics and land use context of the 12 sampling sites RU Rural upstream,. DUU Discontinuous urbanized upstream, UD Urbanized downstream and EST Estuary.

Site	Code	Zone GPS coordinates	Anthropogenic activities	Population density (inhab/Km ²) Urban pressure
Koussba	Ks	RU 34°18'22.72''N 35°51'50.09''E	agricultural and recreational activities - no direct discharge	100 - 250 No pressure
Bshennine	Bs	RU 34°20'25.69''N 35°51'18.24''E	agricultural and farm activities - direct discharge of waste of a pig farm	100 - 250 No pressure
Bkeftine	Bk	RU 34°23'58.03''N 35°52'20.57''E	agricultural activities - open area dumpsite	250 - 500 No pressure
Meryata	Myt	DUU 34°24'43.33''N 35°55'46.31''E	agricultural activities - direct discharge of collected olive mill effluent and sewers	500 -1000 Low
Ardeh	Ar	DUU 34°24'10.21''N 35°54'32.56''E	direct discharge of collected sewers from villages upstream: Ardeh, HarfArdeh, Hewarah and Echech	500 - 1000 Low
Al Merdechyeh	Mr	DUU 34°24'2.8''N 35°54'3.28''E	recreational activities - direct discharge from restaurants	500 - 1000 Low
Zgharta	Zgh	DUU 34°24'14.21''N 35°53'14.23''E	agricultural activities - direct discharge of residential wastewater	1000 - 2500 High
Tripoli Abou Samra	T-Ab2	UD 34°25'9.81''N 35°51'21.25''E	direct discharge of wastewater of the residents	1000 – 2500* High

Tripoli Al Marjeh	T-Mj	UD 34°25'46''N 35°50'55.17''E	direct discharge of wastewater of the residents	1000 – 2500* High
Estuary	EAA-1	EST 34°27'21.26''N 35°50'29.6''E	direct discharge of leachate generated by the open dump area	2500 - 5000 Very high
Estuary	EAA-2	EST 34°27'28'.67''N 35°50'28.29''E	direct discharge of leachate generated by the open dump area	2500 - 5000 Very high

*The density of population in Tripoli has increased after the arrival of refugees. The density of population obtained from Population Data.net: <https://www.populationdata.net/cartes/liban-densite-2004/>

Surface sediments (0-20 cm) were collected during 3 days in February 2017 (the mid of the wet season) and September 2017 (the end of the dry season) in accordance with the Aquaref methods (AQUAREF, 2016). Stainless steel cylindrical shovel, previously rinsed with dichloromethane and acetone was used to collect sediments placed in aluminum containers. Sediments were homogenized, air dried and sieved to collect the fraction below 2mm. Then sediments (< 2mm) were lyophilized and stored in dark environment until analysis. Particle size distribution analysis was performed by a LA950V2 with 2 minutes of ultrasound to ensure complete separation of all particles. All data is provided by the LA950 software. Total Organic Carbon (TOC) was analysed in sediments with a HighTOC II analyzer.

2.3.Sediment extraction

Extraction of analytes from sediment samples was achieved by pressurized liquid extraction (PLE) using an accelerated solvent extractor ASE 350 unit from Dionex equipped with 22 mL stainless-steel cells. A mass of 2 g of sediments previously homogenized with 1.5 g of diatomaceous earth were extracted. Purification of the extracts was performed simultaneously to the extraction (in-cell clean-up) by placing sorbents inside the cell (activated alumina and copper) as the procedures reported by Pintado-Herrera et al., (2016). Surrogates acenaphthene d10, phenanthrene d10, chrysene d12, 4-MBC d4 and 4n-NP-2,3,5,6-d4,OD were spiked at 50 ng/g to sediment samples 24 h before extraction to account for losses during the extraction procedure. A mixture of 1:1 acetone and heptane was selected as the extraction solvent, using four static extraction cycles of 6 minutes each (purge time = 300 s, flush volume = 60%), 125°C and 1500 psi. These parameters are reported by US EPA (US EPA, 2007). PLE extracts (80 mL) were evaporated to dryness using a Multivap (Büchi, Switzerland) and redissolved in 1 mL of

heptane which was filtered through PTFE centrifuge filters (0.22 μm pore size). The internal standard PCB 30 was added at 50 ng/mL to correct possible fluctuations during GC-MS/MS analysis.

2.4.GC-MS/MS analysis

The separation, identification and quantification of the 41 molecules were performed using gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. Capillary gas chromatography analysis was carried out on a Macherey-Nagel column (30 m $\times$ 0.25 mm i.d. $\times$ 0.25 m film thickness), keeping the carrier gas flow (helium) at 1.7 mL.min⁻¹, and the transfer line and the temperature of the source at 300 and 250 °C respectively. The column temperature ramp was as follows: 78 °C for 0.1 min, increased at 13°C/min to 140 °C, then at 8°C/min to 180°C then increased at 5°C/min to 220°C and then at 3°C/min to 300°C held for 10 minutes. Injection volume was 2 μL in splitless mode and the solvent delay was set to 5 minutes. The mass detector was operated in multiple reaction monitoring (MRM) mode using an electron ionization (EI) source set at 70 eV and argon as collision gas (1.5 bar). MS/MS parameters were optimized by injecting standard solutions, using full scan mode (m/z 50–650) on a first step to select precursor ions (Q1) that were later fragmented into product ions (Q3) testing different collision energies (CE) (from 10 to 30 eV). All the data were processed using the Xcalibur software. The noise type selected was root mean square (RMS). The parameters of the multiresidue method are shown in table 2.

Table 2. Molecules, precursor, quantification and confirmation ions, the collision energy (CE) and retention times. 2 isomers of the compounds CYP, DELT and PER.

Class	Molecule	Retention time (min)	Precursor ion (m/z)	CE (ev)	Quantification ion (m/z)	CE (ev)	Confirmation ion (m/z)
UV Filters	EHMC	21.93	178	15	177	15	161
	EHS	13.17	120	15	92	15	63
	OC	28.75	248	25	165	25	220
	ODPABA	21.00	165	15	164	15	118
	4-MBC	17.43	254	10	239	10	211
UV stabilizers	UV-P	17.66	225	20	168	20	196
	UV-326	26.59	300	15	119	15	191
PCMs	HHCB	13.84	243	15	213	15	171
	ADBI	11.74	229	15	173	15	131
	OTNE	11.13	191	15	121	15	93
	AHTN	13.97	243	15	159	15	187
	DPMI	11.13	191	15	135	15	107
Pyrethroids	BIF	24.87	181	10	166	10	165
	CYP	32.26 ; 32.73	163	10	91	10	127
	Delt	36.60 ; 37.19	253	10	174	10	172
	PER	29.71 ; 30.09	183	15	168	15	153
Biocides	Irgarol	17.52	253	15	196	15	182
	MTCS	18.43	302	20	252	20	217
Alkylphenols	4n-NP	14.26	107	25	77	25	95
	4-t-OP	10.22	135	15	107	15	77
PAHs	Naph	5.15	128	20	102	20	126
	Acy	8.43	152	28	150	28	126
	Ace	8.86	153	25	152	25	151
	Flu	10.21	165	30	163	30	164
	Phe	13.15	178	30	176	30	152
	Ant	13.35	178	30	176	30	152
	Flt	17.71	202	30	200	30	201
	Pyr	18.63	202	35	200	35	201
	BaA	24.94	228	30	201	30	200
	Chr	25.17	228	30	226	25	202
	BbF	31.49	252	55	224	55	250
	BkF	31.66	252	55	224	55	250
	BaP	33.40	252	35	250	35	224
	Ind	39.79	276	45	274	45	272
	BghiP	41.08	276	40	274	40	272
	DahA	40.04	278	40	276	40	250
PCBs	PCB52	15.53	292	20	222	20	257
	PCB101	18.38	326	20	256	20	291
	PCB153	21.59	360	22	290	22	325
	PCB138	22.69	360	20	290	20	325
	PCB180	25.69	394	22	324	22	359

2.5. Quality assurance/quality control

Quality assurance/quality control procedures were applied to ensure that results are reliable. Method blanks (solvent) were extracted and analyzed as a control in the same way as the samples and no target compounds were detected in the blanks. A standard solution of target compounds was analyzed at the beginning and after each sample sequence to monitor the instrumental and potential contamination during GC-MS/MS detection.

Calibration curves were constructed in heptane for each compound in the range of 0-1000 ng/mL for PAHs and 0-100 ng/mL for the other compounds. Instrumental limits of detection (iLOD) and quantitation (iLOQ) for each target compound were calculated based on the signal to noise ratio of 3 (iLOD) and a signal-to-noise ratio of 10 (iLOQs) near the target peak by using calibration curve solutions in the range of 0-50 ng/mL. The method limits of detection (MLD) were estimated by multiplying the iLOD by the volume of the final extract of sediment (1mL) and then dividing it by the mass of extracted sediments (2 g). The method limits of quantification (MLQ) were estimated by multiplying the MLDs with a factor of 10/3. These parameters are reported in table 3.

The repeatability of the analysis method was studied by calculating the coefficients of variation obtained for 5 simultaneous extractions of the same sediment in identical conditions. The coefficients of variation for all the molecules were below 25% except for the (ADBI) (27%). The recoveries of acenaphthene d10, phenanthrene d10, chrysene d12, 4-MBC d4 and 4n-NP-2,3,5,6-D4-OD were 126, 118, 115, 116 and 114 % respectively.

The calculation of the matrix effects is essential to quantify molecules at trace levels in environmental matrix. The matrix effects of the analytical method were evaluated using solvent and matrix matched calibration curves. The matrix effects were negligible (between -20 and 20%) for 11 compounds. However, the other molecules presented a high matrix effect (between -100 and 191%). Due to this high matrix effects, the quantification of all analytes was done with matrix-matched calibration curves using five orders of magnitude (2.5, 12.5, 25, 50 and 100 ng/g and up to 1000 for PAHs).

Table 3. Instrumental (pg) and method (ng/g dry weight) limits of detection and quantification of the target compounds.

Class	Molecule	iLOD (pg)	iLOQ (pg)	MDL(ng/g)	MQL(ng/g)
UV filters	EHMC	5.09	16.97	1.27	4.24
	EHS	6.01	20.03	1.50	5.01
	OC	7.94	26.47	1.99	6.62
	OD PABA	4.74	15.80	1.19	3.95
	4-MBC	1.15	3.83	0.29	0.96
UV stabilizers	UV-P	1.89	6.30	0.47	1.58
	UV-326	2.95	9.83	0.74	2.46
Polycyclic muscs	HHCB	2.00	6.67	0.50	1.67
	ADBI	3.80	12.67	0.95	3.17
	OTNE	10.65	35.50	2.66	8.88
	AHTN	2.97	9.90	0.74	2.48
	DPMI	9.35	31.17	2.34	7.79
Pyrethroids	BIF	2.00	6.67	0.50	1.67
	CYP	10.00	33.33	2.50	8.33
	DELT	6.24	20.80	1.56	5.20
	PER	32.23	107.43	8.06	26.86
Biocides	Irgarol	0.20	0.67	0.05	0.17
	MTCS	2.00	6.67	0.50	1.67
APs	4n-NP	6.20	20.67	1.55	5.17
	4-t-OP	1.50	5.00	0.38	1.25
PAHs	Naph	0.84	2.80	0.21	0.70
	Acy	1.51	5.03	0.38	1.26
	Ace	0.43	1.43	0.11	0.36
	Flu	1.21	4.03	0.30	1.01
	Phe	2.00	6.67	0.50	1.67
	Ant	2.17	7.23	0.54	1.81
	Flt	1.53	5.10	0.38	1.28
	Pyr	2.00	6.67	0.50	1.67
	BaA	4.14	13.80	1.04	3.45
	Chr	2.64	8.80	0.66	2.20
	BbF	1.96	6.53	0.49	1.63
	BkF	1.41	4.70	0.35	1.18
	BaP	3.13	10.43	0.78	2.61
	Ind	2.00	6.67	0.50	1.67
	DahA	2.16	7.20	0.54	1.80
	BghiP	4.00	13.33	1.00	3.33
PCBs	PCB 52	0.88	2.93	0.22	0.73
	PCB 101	0.80	2.67	0.20	0.67
	PCB 153	0.54	1.80	0.14	0.45
	PCB 138	0.87	2.90	0.22	0.73

2.6. Data treatment, statistics and risk assessment

Each sediment was extracted into two replicates then injected twice. Concentration values lower than MDL were treated as zero and concentrations values lower than MQL were replaced with the intermediate value between MDL and MQL.

All statistical analyses were done with the software package SPSS (Statistical Package for Social Sciences) version 22.0. To assemble sites into homogeneous groups (DUU, RU, UD and EST) based on the obtained concentrations of each class of contaminants, one-way analysis of variance ANOVA followed by a Tuckey's HSD and fishers LSD multiple comparison test (MCT) were conducted. To test for significant levels of differences between one sampling group of sites to another, one way ANOVA test was used. Independent samples T-test was used to investigate differences between the two months surveys (February and September). Differences were considered significant at $p\text{-value} < 0.05$. Pearson correlation test was performed to evaluate correlation between concentrations of each contaminant and total organic carbon (TOC) and fine particle size as well as among contaminants. Correlations between contaminants contents and TOC content in sediments were investigated in order to reveal if both legacy and emerging contaminants tend to accumulate in sediments of higher TOC content due to their lipophilic properties. Moreover pearson correlation test was performed to evaluate correlation between contaminant concentrations and population density for all the studied sites, in order to select molecules as markers of urbanization activities. The population density reported in table 1 was used for pearson correlation tests. Correlations were considered significant at $p\text{-value} < 0.05$.

For identifying PAHs sources in the environment different ratio plots such as anthracene and phenanthrene ($\text{Ant}/\text{Ant} + \text{Phe}$), fluoranthene and pyrene ($\text{Flt}/\text{Flt} + \text{Pyr}$) and indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[g,h,i]perylene ($\text{Ind}/\text{Ind} + \text{BghiP}$) (Yunker et al., 2002) were calculated when these molecules were found. The ratio of HHCB/AHTN as proposed by (Zeng et al., 2008) was calculated as an indicator of differences in application and use in specific regions and as a tracer of their degradation and transformation during transport in aquatic systems.

The evaluation of the potential risk was performed based on the hazard quotients (HQ). HQ were calculated for measured compounds with available ecotoxicological data, according to the United States Environmental Protection Agency (USEPA) by dividing the measured environmental concentration (MEC) obtained from this study for each sampling site by the predicted no effect concentration (PNEC) obtained from the literature. The references of PNEC values used for this manuscript are those reported by Pintado-Herrera et al., (2017a). The interpretation of the The hazard quotients was followed as recommended by Wentsel et al., (1996): $HQ < 1$ indicates that the compound has no ecological risk; $1 \leq HQ < 10$ indicates small potential risk; $10 \leq HQ < 100$ indicates significant potential adverse effects and $HQ \geq 100$ indicates adverse effects.

3. Results

3.1. Occurrence and distribution of contaminants

Frequencies of detection and concentration ranges of the studied compounds are presented in table 4. All the compounds were detected from 100 % for PAHs and PCB to higher than 70% except for two pyrethroids BIF 65% and DELT 47%. Concentrations of emerging contaminants varied from not detected to 94.22 ng/g d.w. (DPMI). The total PAHs concentration calculated as the addition of the 16 studied PAHs ranged from 53.49 to 311.79 ng/g d.w. and the total PCBs concentration calculated as the addition of PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 138 and PCB 180 ranged from 0,91 ng/g to 11,11 ng/g d.w.

Table 4. Concentration profiles (range, mean $\pm$ standard deviation (SD) and detection frequencies (d.f %)) of the studied compounds in sediment samples of the Kadicha river. Range concentrations are in ng of dry weight (d.w.)

Class	Compound	Range (ng/g)	Mean $\pm$ SD	d.f %
UVFs	EHMC	< MDL-42.67	13.38 $\pm$ 5.22	95%
	EHS	<MDL-14.42	7.87 $\pm$ 5.00	91%
	OC	<MDL-75.70	23.11 $\pm$ 5.78	95%
	OD PABA	<MQL-21.29	<MQL	71%
	4-MBC	<MQL-21.29	9.49 $\pm$ 3.89	100%
UVSs	UV-P	<MDL-4.56	<MQL	96%
	UV-326	<MDL-30.52	8.34 $\pm$ 3.29	91%
PCMs	HHCB	<MDL-81.13	25.09 $\pm$ 7.02	94%
	ADBI	<MDL-4.35	<MQL	70%
	OTNE	<MDL-74.09	41.61 $\pm$ 12.01	94%
	AHTN	<MDL-64.58	19.77 $\pm$ 7.40	96%
	DPMI	<MDL-94.22	47.54 $\pm$ 13.42	94%
Pyrethroids	BIF	<MDL-18.86	3.08 $\pm$ 1.77	65%
	CYP	<MDL-44.75	15.44 $\pm$ 5.54	94%
	DELT	<MDL-13.38	<MQL	47%
	PER	<MDL-42.22	<MQL	73%
Biocides	Irgarol	<MDL-1.75	0.66 $\pm$ 0.52	96%
	MTCS	<MDL-43.63	6.17 $\pm$ 1.67	86%
APs	4n-NP	<MDL-9.26	4.28 $\pm$ 3.4	90%
	4-t-OP	2-27.91	12.40 $\pm$ 5.25	100%
PAHs	Σ 16 PAHs	53.49-311.79	139.69 $\pm$ 41.5	100%
PCBs	Σ 5 PCBs	0.91-11.11	3.49 $\pm$ 1.58	100%

* <MDL: concentration lower than the method detection limit and <MQL: concentration lower than method quantification.

The nature of contaminant occurring in the different areas (RU, DUU, UD and EST) is shown in Figure 2 for the month of February. The profile is similar in September except for pesticides. UV filters and stabilizers showed a quite homogenous distribution within DUU, UD and EST areas, with OC accounting for almost 40% of the total substances whereas 4-MBC accounted for almost 38% onto the RU area. Among PCMs, DPMI showed the highest percentages, accounting for 34% on the studied areas except for DUU, where AHTN was found at the highest concentration.

The distribution pattern of pesticides in February showed a strong contrast between the DUU and RU areas. where PER and CYP showed the highest percent, respectively. CYP account for 90% in RU area. PER account 87% in DUU area. These two pesticides showed equivalent concentration downstream of the river (UD and EST). In September, PER et CYP were the

pesticides found at the highest concentration for the four areas. CYP account from 21% in UD area to 40% in DUU area. PER account from 36% in DUU area to 66% in UD area. The contribution of irgarol to the total pesticides was low ($\leq$ 10%).

Based on their chemical composition, PAHs were divided into 2 groups including low molecular weight compounds (LPAHs) with 2 or 3 aromatic rings and high molecular weights compounds (HPAHs) with 4, 5 or 6 aromatic rings (García-Falcón et al., 2006). HPAHs with 4 aromatic rings (Flt, Pyr, BaA, and Chr) were dominant in the entire study area accounting for almost 37%.

Among PCBs, congeners of 4, 5, 6 and 7 chlorine are ubiquitous in the Kadicha river basin.

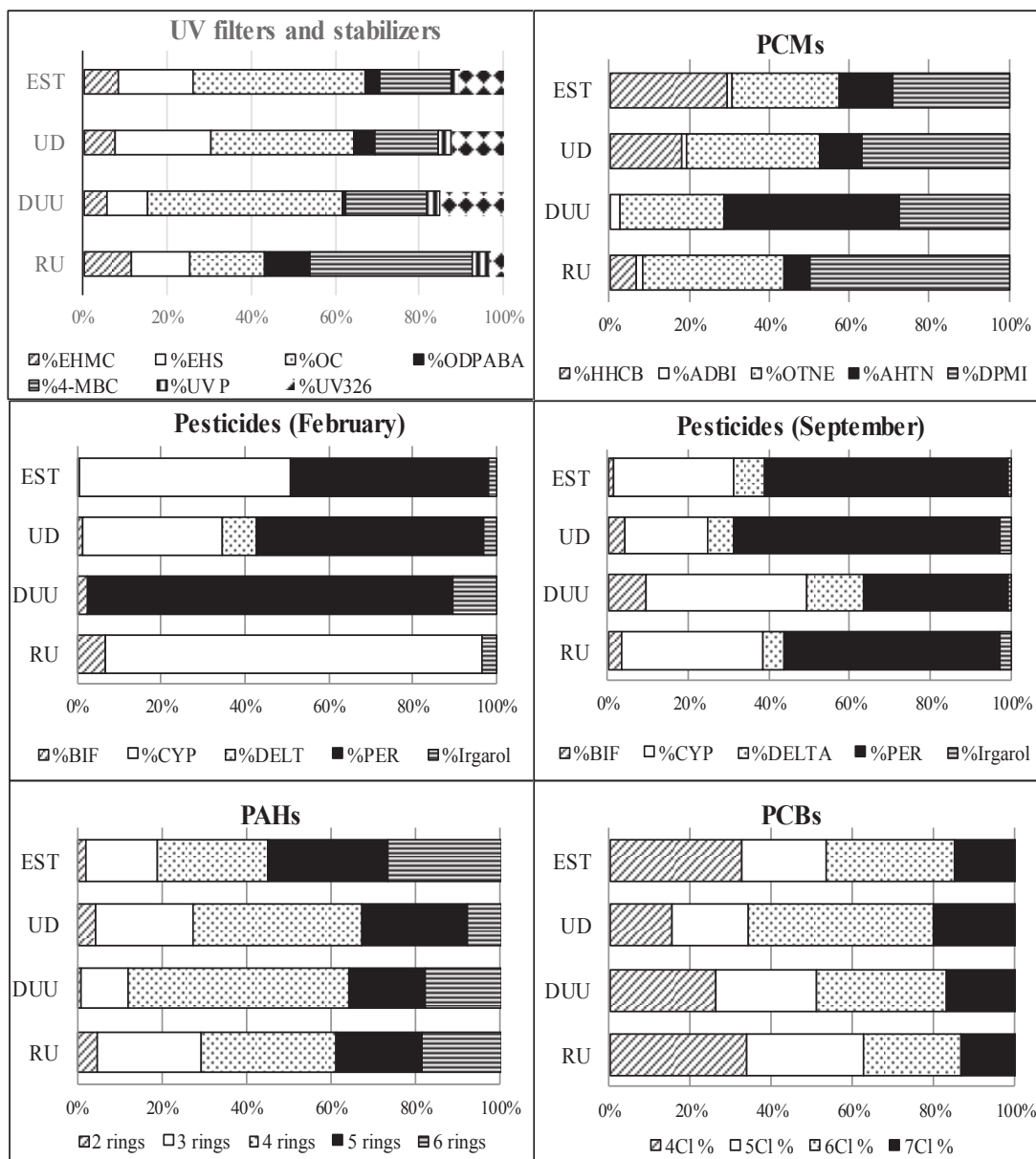


Figure 2. Distribution patterns of contaminants shown in mass percentage for each class within the 4 studied areas: rural upstream (RU), discontinuous urbanized upstream (DUU), urbanized downstream (UD) and estuary (EST). The pyrethroids show a seasonal variation between the 2 surveys.

The total concentrations of contaminants for each class within the four studied areas are presented in figure 3. PAHs and PCMs exhibited the highest concentrations with concentrations up to 270 ng/g d.w. and 169 ng/g d.w. respectively.

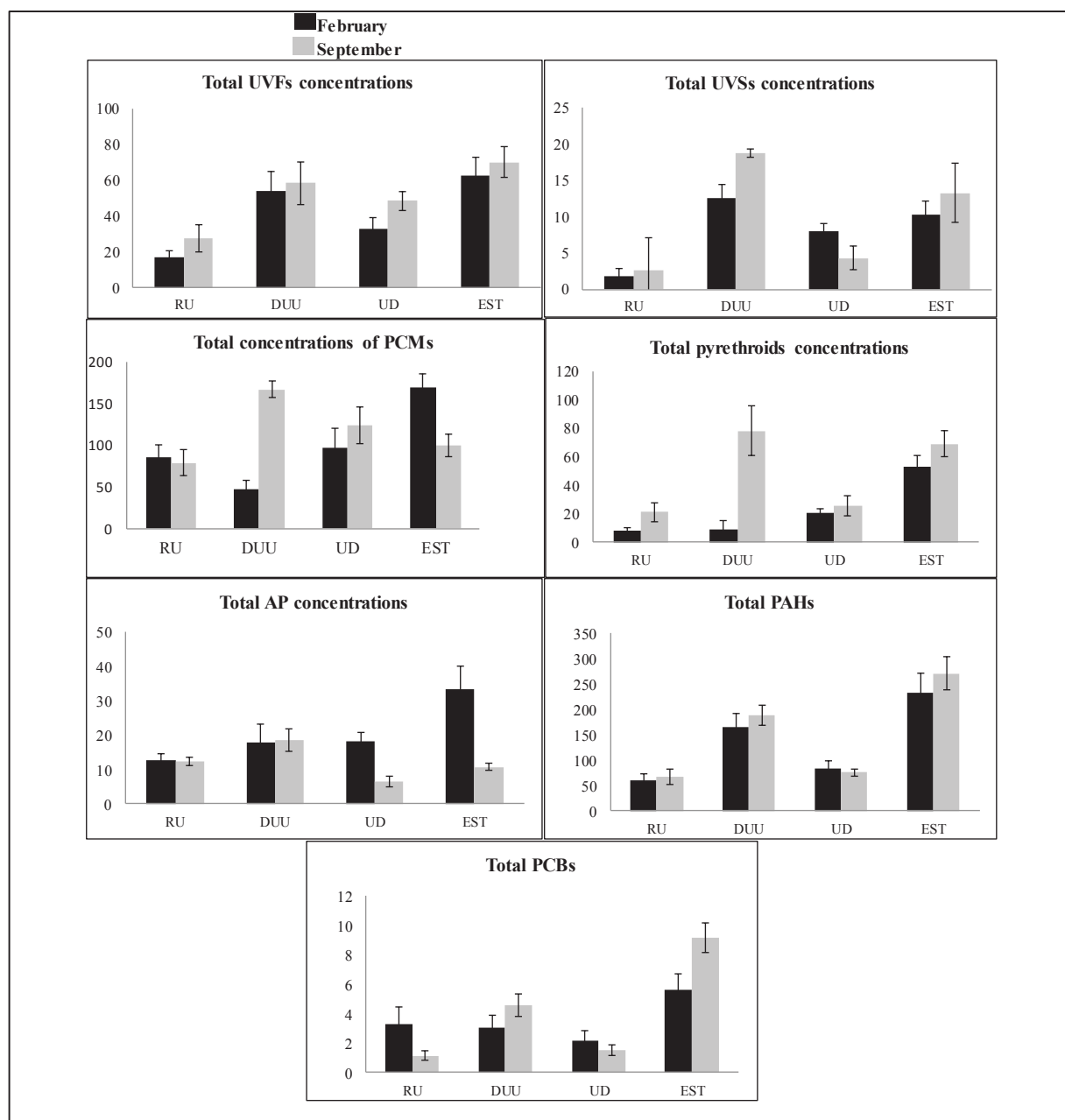


Figure 3. Total concentrations of contaminants for each class within the four studied areas: rural upstream (RU), discontinuous urbanized upstream (DUU), urbanized downstream (UD) and estuary (EST). Concentrations are in ng/g d.w.

Differences between levels of concentrations were observed within the different areas RU, DUU, UD and EST depending on the class of contaminants.

For UV filters, the lowest concentration was observed in the RU area while the highest concentrations were measured in the DUU and EST areas. OC concentrations are presented in figure 4.A. No significant differences were observed for UV filters concentrations between the 4 studied areas for the month of February. However, significant difference was observed between the areas RU and EST during the month of September.

For UV stabilizers, the lowest concentration was observed in the rural upstream sites while the highest concentration was measured in the DUU and EST area. UV-326 concentrations are presented in figure 4.B. Similarly to UV filters, no statistical differences were observed for UV stabilizers concentrations within the 4 studied areas during the month of February. However, statistical differences were observed between DUU area and RU area and between DUU area and UD area during the month of September.

For PCMs, the highest concentrations were measured in DDU area in September and in the EST area in February. AHTN concentrations are presented in figure 4.C. Significant differences were observed for PCMs concentration levels within the DUU and RU areas and between DUU and EST areas during the month of September while no significant differences were observed between the studied areas for the survey of February. The ratio of HHCB/AHTN ranged from 0.61 to 3.63 (with a mean of 2.08). In all sampling sites, the ratio is higher than 1, except for the site Ks during the wet season (0.61) indicating a higher concentrations of HHCB in sediments.

For Pyrethroids, a concentration gradient was observed between RU and EST areas for the survey of February with significant differences observed between DUU and EST areas and between RU and EST areas. The highest concentrations were measured within DUU and EST areas for the month of September with significant differences observed between DUU and RU areas and between DUU and UD areas. Moreover, significant differences were observed between EST and RU areas and between EST and UD areas. Permethrin concentrations are presented in figure 4.D.

For APs a concentration gradient was observed between RU and EST areas for the survey of February with no statistical differences between the studied areas. However, for the survey of September this gradient was not observed with the highest concentrations measured within DUU

area. Moreover, significant differences were observed between DUU and UD areas. 4-t-OP concentrations are presented in figure 4.E.

For PCBs, the highest concentrations were measured within the EST area for the 2 season's surveys. Significant differences were observed between EST and UD areas for the 2 surveys. Moreover, significant differences were observed between EST and DUU areas for the survey of February and between EST and RU areas for the survey of September. PCB 153 concentrations are presented in figure 4.F.

For PAHs, the highest concentrations were measured within The EST area for the 2 season's surveys. Significant differences were observed between EST and RU areas and between EST and UD areas for the 2 season's surveys. Moreover, significant differences were observed between DUU and RU areas and between DUU and UD areas for the survey of September. BaA concentrations are presented in figure 4.G.

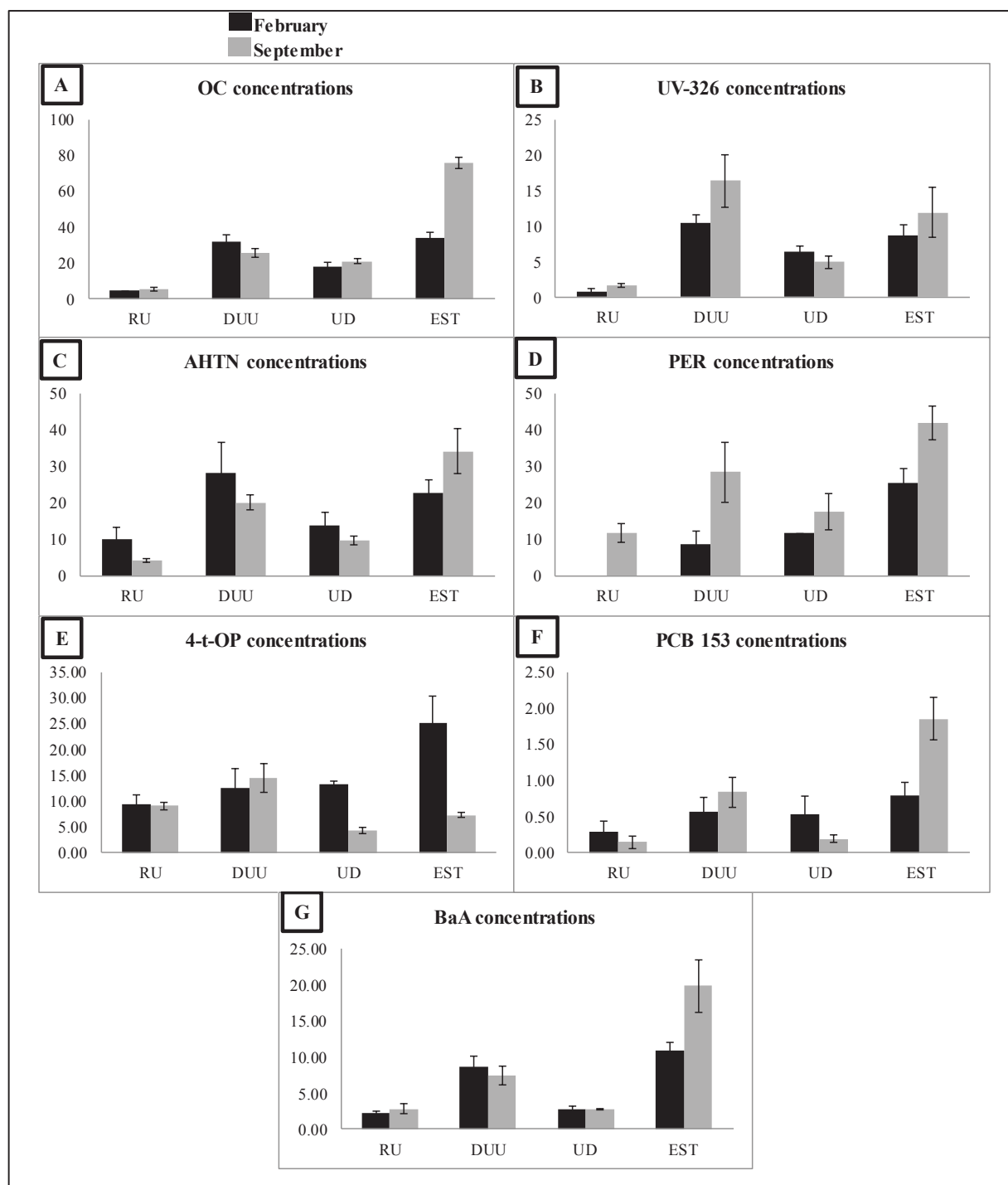


Figure 4. Concentrations of contaminants among each class for the two months surveys (February and September) within the four studied areas: rural upstream (RU), discontinuous urbanized upstream (DUU), urbanized downstream (UD) and estuary (EST). A: concentrations of OC; B: concentrations of UV-326; C: Concentrations of tonalide (AHTN); D: concentrations of PER (permethrin); E: concentrations of 4-t-OP; F: concentrations of PCB 153; G: concentrations of BaA (benzo[a]anthracene) Concentrations are in ng/g d.w.

PAH ratios (Figure 5) showed the majority of the samples were in the petroleum combustion region indicating pyrolytic sources of PAHs.

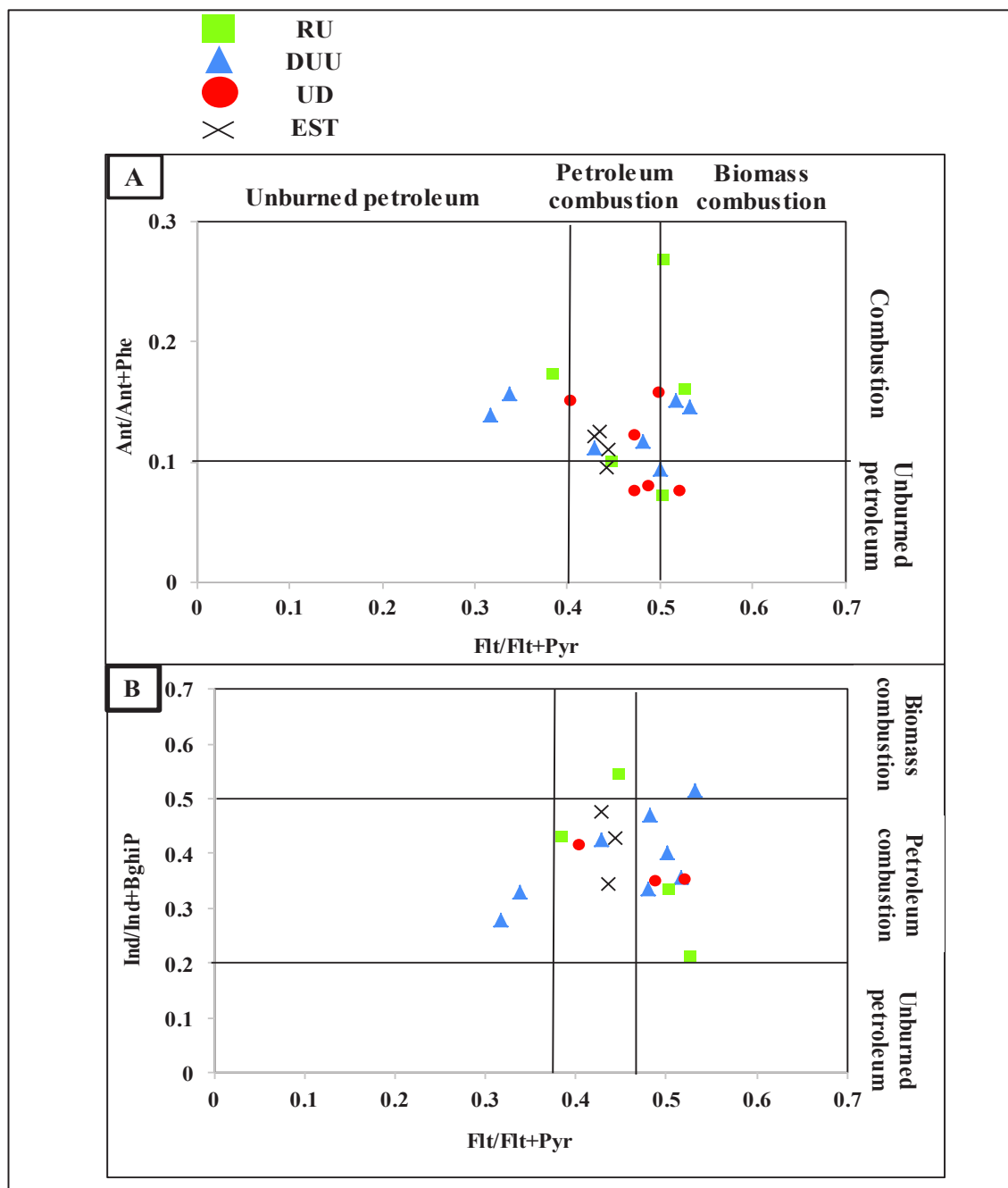


Figure 5. Different PAHs ratio plots for identifying PAHs sources. A: Ratio anthracene/anthracene+phenanthrene versus fluoranthene/fluoranthene+pyrene; B: Indeno[1,2,3-cd]pyrene / indeno[1,2,3-cd]pyrene + benzo[g,h,i]perylene versus fluoranthene/fluoranthene+pyrene.

The correlation between population density and the levels of occurrence of each class of contaminants was studied to understand whether these contaminants can be selected as urbanization markers in watersheds. The results show a significant correlation between PER ($r^2=0.772$; $p\text{-value}=0.025$), HHCB ($r^2=0.689$; $p\text{-value}=0.009$), UV326 ($r^2=0.592$; $p\text{-value}=0.033$) and the total PAHs ($r^2=0.515$; $p\text{-value}=0.012$) with the population density, but no significant correlation appear for any other compound.

Total organic carbon (TOC) content in sediment samples ranged from 1.64 to 5.47 % during the wet season survey and from 1.77 to 7.14 % during the dry season survey. Percentage of fine particles ($<63\mu\text{m}$) and TOC content in sediments of the studied sites for the 2 studied campaigns are shown in table 5. It is interesting to note that Pearson correlation analysis showed no correlation between concentrations of the UVFs, UVSs, PCMs, APs and PCBs and the TOC content in the analyzed sediments. Among emerging contaminants, only BIF ($r^2=0.871$; $p\text{-value}=0.05$), DELT ($r^2=0.727$; $p\text{-value}=0.041$) and MTCS ($r^2=0.729$; $p\text{-value}=0.040$) showed significant correlation with TOC content. Among legacy contaminants the total PAHs showed significant correlations with TOC content in sediments ($r^2=0.423$; $p\text{-value}=0.044$). Differences between the presence and the absence of TOC correlation with bifenthrine and tonalide are presented in figure 6.

Table 5. Percentage of total organic carbon content (TOC) and fine particles ($<63\mu\text{m}$) in sediments from the studied sites for the 2 studied campaigns (February and September).

Site	February		September	
	TOC (%)	Fraction $<63\mu\text{m}$ (%)	TOC(%)	Fraction $<63\mu\text{m}$ (%)
Myt	2.89	44.02	2.49	26.33
Ar	4.62	40.43	7.14	42.99
Mr	2.23	18.08	5.72	40.65
Zgh	5.47	26.08	4.25	51.10
Ks	1.64	7.52	3.82	12.19
Bs	1.71	10.70	2.43	56.14
Bk			1.77	28.01
T-Ab1	3.29	35.56	2.53	46.71
T-Ab2	3.62	30.06	2.82	46.26
T-Mj	2.09	25.68	3.92	53.75
EAA-1	3.39	32.76	3.41	56.29
EAA-2	4,31	58,36	3,79	59,74

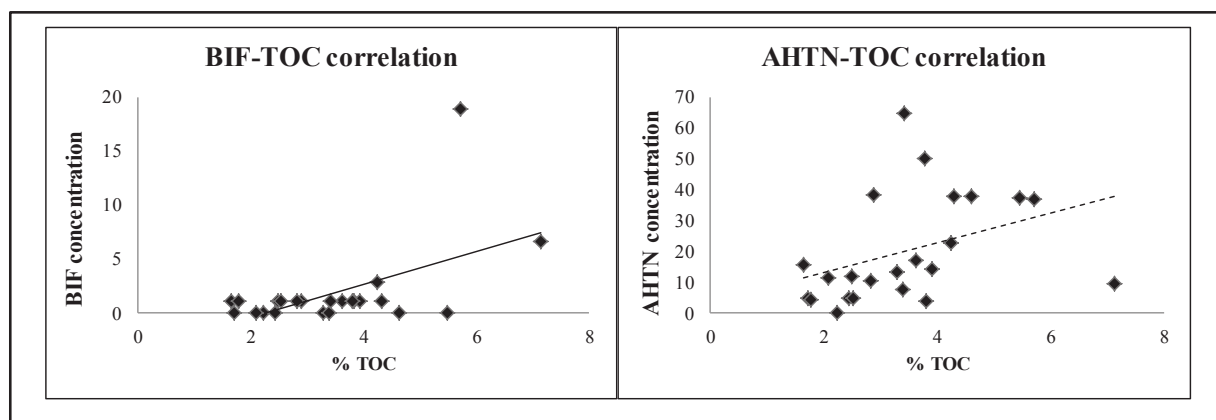


Figure 6. Relationship between TOC content and BIF (bifenthrin) concentrations in sediments and AHTN (tonalide) concentrations in sediments. The lines represent the results of the linear regression (black; solid for significant linear trend with BIF, dashed for not significant with AHTN).

3.2. Risk assessment

The hazard quotients (HQ) were calculated for compounds with available ecotoxicology data on benthic species (8 emerging contaminants and all legacy contaminants). T-tests were conducted to investigate differences between the HQ values calculated for the two months surveys (February and September). Differences between the two months surveys were not significant, thus HQ values corresponding for the month of February were interpreted. The values of HQs for individual compounds at every sampling site are shown in table 6.

For emerging contaminants, HQ values for EHMC and 4-MBC were higher than 1 for the majority of the studied sites exhibiting values up to 11.3 (within the site EAA-2) and 7.1 within the site Ar) respectively. However, HQ values for the other emerging contaminants were lower than 1 within all the studied sites.

For legacy contaminants, the hazard quotient was calculated for the sum of PCBs, the sum of PAHs with low molecular weight (LPAHs) and the sum of PAHs with high molecular weight (HPAHs). HQs for Legacy contaminants were found to be higher than 1 at all sampling sites: HQs for LPAHs were the highest on the majority of the studied sites (>10) followed by PCBs achieving maximum values at site EAA-2 (31.1) in the estuary area.

Table 6. Hazard quotients obtained for the campaign of February for emerging and legacy compounds on each sampling site within the 4 studied areas: rural upstream (RU), discontinuous urbanized upstream (DUU), urbanized downstream (UD) and estuary (EST). The values in blue indicate for no ecological risk, in green indicate for small potential risk and in red for significant potential adverse effects.

Site	Area	EHMC	EHS	OC	4-MBC	galaxolide	OTNE	tonalide	4n-NP	LPAHs	HPAHs	PCBs
Ks	RU	3.4		0	5.3	0	0.2	0	0.1	11.3	2.7	14.8
Bs	RU		0.1		0.8	0		0		5.1	4.3	21.9
Myt	DUU		0.1	0.3	4.1			0	0.2	9.5	13	25.7
Ar	DUU	9.5	0.1	0.2	7.1		0.1	0	0.2	14.4	9.7	18.5
Mr	DUU	0	0	0	1.5	0		0	0	9.7	8	7.9
Zgh	DUU		0.2	0.3	5.3			0	0.1	28.7	17.1	14.4
T-Ab1	UD	6.3		0.1	0.7	0	0.1	0	0.2	12.4	4.7	8.2
T-Ab2	UD	3.4		0.1	4.3	0		0	0.1	13.7	4.4	17.8
T-Mj	UD		0.2	0.1	2.8	0	0.1	0	0.1	10.8	4.9	9.5
EAA-1	EST	5.5		0.1	3.4	0	0.1	0	0.2	16.5	11.7	30.8
EAA-2	EST	11.4	0.2	0.3	5.9	0	0.2	0		25.3	23.2	31.1

The spatial distribution of Σ HQs of legacy and emerging contaminants in the Kadicha river basin, are shown in figure 7. The distribution of HQs among the four different areas is similar to the distribution of the concentration of most of legacy and emerging contaminants in sediment. It is clear that HQs for legacy contaminants is significantly higher than for emerging contaminants. Regardless the group of contaminants, the estuary area shows the highest Σ HQs, while the rural upstream area shows the lowest Σ HQs. This suggests that the estuary present the highest potential risks while the rural upstream area the lowest potential risks for benthic species.

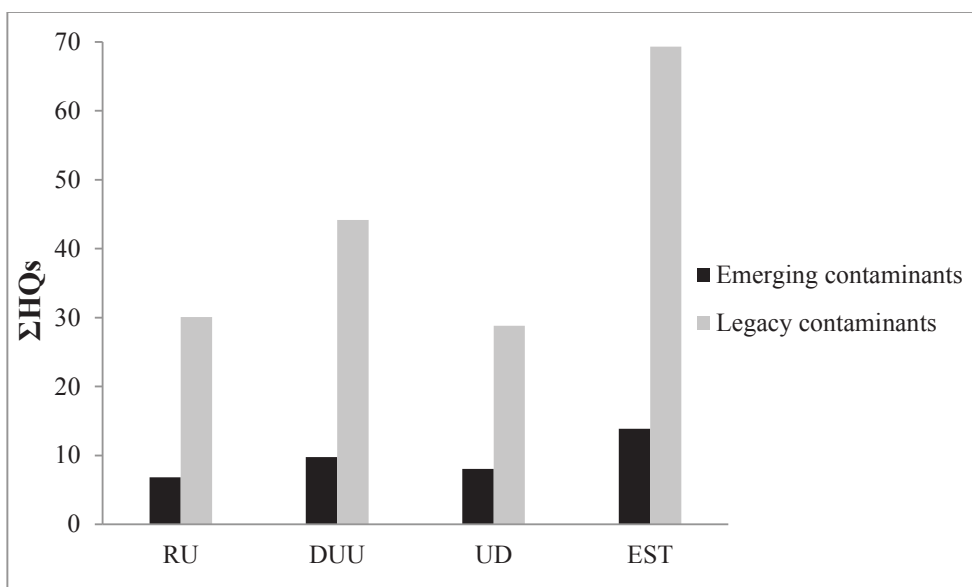


Figure 7. Spatial distribution of Σ HQs for emerging and legacy compounds within the four studied areas: rural upstream (RU), discontinuous urbanized upstream (DUU), urbanized downstream (UD) and estuary (EST).

4. Discussions

4.1. Occurrence, distribution and sources of legacy and emerging contaminants

The anthropogenic pressures currently exerted within the Mediterranean river watersheds are well represented in the Kadicha river with higher human pressure along the river. The discontinuous dwelling place observed in the mountainous rural areas become more and more dense in the downstream part of the river with densely urbanized area in the estuaries. Higher anthropogenic pressure is reflected in higher sediment contamination in more densely populated

areas. The discharge of leachates and non-treated wastewater effluents from urban areas contributed to the highest concentrations of UVFs, UVSs and PCMs obtained in the estuary and also within DUU independently of the season. HHCB and UV 236 then appeared correlated significantly with population density and could be used as markers of human activities in the future studies within the watershed. The ratio HHCB/AHTN in this study is comparable to those in sediment samples from the Pearl River estuary (0.72-4.33 (Hu et al., 2011) and 1.02-2.71 (Huang et al., 2016)), the Hun river (0.189-2.05 (Q. Zeng et al., 2018)) in China and the Hudson river (0.13-3.43 (Reiner and Kannan, 2011)) in the USA. However this level is dissimilar to those in Singapore (with an average of 6.02 ± 1.37 (Wang and Kelly, 2017)) and the Ontario lake (ratio higher than 16.7 (Peck et al., 2006)). These differences can be due to the variation of their usage in different countries. The value of this ratio higher than 1, can indicate a higher level of sediment contamination with HHCB. However, it has been reported that AHTN is adsorbed into the organic matter of sediments more than HHCB (Wang et al., 2010). Our findings can be explained by the fact of the continuous supply of HHCB into the Kadicha river basin which contributed to the highest amount of HHCB in sediment.

Among the anthropogenic pressures, pesticides are used in general as markers of agricultural activities. We selected pyrethroids instead of other pesticides groups because their important use in mosquito control by residential of the urban area during the summer season. Consequently, concentrations of pyrethrinoids during September's survey were higher than during February's survey. Moreover, contamination of sediments from the discontinuous urbanized upstream were higher than the other groups of sites. These findings suggest that the mixture land use (agricultural, urban and residential zones) can be considered as the prominent source of insecticide contamination in the Kadicha river basin. Irgarol belongs to the triazine group of compounds and is used as a booster biocide added to antifouling paints to enhance their performance by inhibiting algae growth on boat hulls (Kevin V. Thomas et al., 2002). The low levels of concentrations of irgarol measured in the river sediments can be explained by the absence of boats activity within the river.

Alkylphenols are products of degradation of polyethoxylated alkylphenols (Giger et al., 1984) used in industrial products and pesticides mixtures. The occurrence of these compounds is already studied in Lebanon with concentrations ranging from 145 to 2022 ng/g d.w. within the

downstream of the Kadicha river (Amine et al., 2018b). The concentrations of AP found in the present study were significantly lower than those reported by Amine et al., (2018b). PAHs and PCBs are markers of anthropogenic activities trapped in sediments. The increase of concentrations of PAHs and PCBs within the estuary zone observed in the two campaigns can be explained by the deposition of the fine grain particles at the river-sea boundary zone due to the mixing process of fresh and saline water (Pintado-Herrera et al., 2017b) (Chen et al., 2006) and the increase of anthropogenic pressure in the downstream part of the river. Indeed, the percentage of fine particles in the estuary zone with diameter lower than 63 μm is higher than the other groups of sites (table 5).

In general, LPAHs are derived from oil and fuel spills while high molecular weight compounds are generated from combustion processes (Souza et al., 2018). The predominance of HPAHs can indicate the presence of combustion products from pyrolytic sources (coal, biomass combustion, or traffic) (Yunker et al., 2002) in the Kadicha river basin. The water solubility and lower stability of LPAHs towards biodegradation ((Zhang et al., 2016), (Nguyen et al., 2014) and (Quantin et al., 2005)) may be an additional cause for predominance of HPAHs in this watershed. Moreover, the ratio plots of PAHs congeners indicate a pyrolytic source of PAHs. These findings indicate that the Kadicha river basin is mainly affected by continental activities which may be associated with vehicle traffic around the studied areas.

4.2.Fate in the aquatic environment: legacy vs. emerging contaminants

The presence and concentration of the legacy and emerging contaminants in the Kadicha river is due to anthropogenic pressures discussed previously and depends on the fate of these contaminants in sediment. Some half-lives of legacy and emerging contaminants reported from the literature are summerized in table 7. The half-lives of the studied PAHs in anaerobic soil reported from the literature range between 124 (Phe) and 455 days (BghiP) (table 6) (Except for Naph, Ace and Flu with half-lives < 65 days). After their deposition in sediments, PAHs are less subjected to photochemical or biological oxidation, especially in anoxic sediment (Nemr et al., 2007). Thus, sedimentary PAHs tend to be persistent and may accumulate at high concentrations in sediments (Witt, 1995). This can explain their correlation with TOC content in the studied sediments. The biodegradation of PCBs was reported to be very slow in sediments with half-lives between 3650 days (PCB 52) and 13750 days (PCB 180) (Beurskens et al. (1993), Magar et

al. (2005), (Sinkkonen and Paasivirta, 2000)). In this study, PCBs concentrations did show correlation with TOC content in sediments. Our findings are in concordance with the study of (Vane et al., 2007). The correlation PCBs-COT can be discriminated by other geochemical processes such as sediment composition of organic matter that may play a greater role than TOC (Landrum and Faust, 1991, Vane and al., 2007). The half-lives of studied emerging contaminants were shorter and ranged between 1.9 (tonalide) and 141 days (UV 326) with the exception of BIF (425 days), PER (197 days) and MTC (443 days). This suggests that biodegradation processes for the majority of emerging contaminants except the aforementioned compounds can occur in sediments more easily than for legacy contaminants such as PCB.

However, the biodegradation processes should be interpreted with caution as the half-lives of contaminants can differ from a matrix to another.

While biodegradation of legacy contaminants have been studied for decades, there is a lack of studies on biodegradation of emerging contaminants in soils and sediments, and these molecules need to be more studied to understand their fate in the environment.

Table 7. Half-lives ($T_{1/2}$ in days) of emerging and legacy compounds in different types of matrix reported from the literature.

Class	Compound	$T_{1/2}$ in aerobic soil	$T_{1/2}$ in anaerobic soil	$T_{1/2}$ aerobic aquifer (mixture of ground water and sediments)	$T_{1/2}$ anaerobic aquifer (mixture of ground water and sediments)	$T_{1/2}$ in aerobic activated sludge	Reference
Pyrethroids	bifenthrin	96.3	425				(Laskowski, 2002)
	cypermethrin	27.6	55				(Laskowski, 2002)
	permethrin	39.5	197				(Laskowski, 2002)
Biocide	MTCS		443				(Lozano et al., 2012)
UVFs	OC			10.3	22		(Y.-S. Liu et al., 2013)
	4-MBC			33	75		(Y.-S. Liu et al., 2013)
UVSs	UVP	75-113					(Lai et al., 2014)
	UV326	104-141		52 ^a	72 ^a		(Lai et al., 2014)
PCMs	galaxolide					3.8	(Artola-Garicano et al., 2003)
	tonalide					1.9	(Artola-Garicano et al., 2003)

APs	4n-NP	8.2±1.1	(Staples et al., 2001)
	4-t-OP	12.4	(Staples et al., 2001)
PAHs	Naphthalene	28±16	(Wild and Jones, 1993)
	Acenaphthene	65±14.3	(Wild and Jones, 1993)
	Fluorene	65±14.3	(Wild and Jones, 1993)
	Phenanthrene	124±47.8	(Wild and Jones, 1993)
	Anthracene	141±77.9	(Wild and Jones, 1993)
	Fluoranthene	137±35.1	(Wild and Jones, 1993)
	Pyrene	225±92.4	(Wild and Jones, 1993)
	Chrysene	215±86.3	(Wild and Jones, 1993)
	Benzo(b)fluoranthene	202±90.8	(Wild and Jones, 1993)
	Benzo(k)fluoranthene	301±105.2	(Wild and Jones, 1993)
	Benzo(a)pyrene	211±68.7	(Wild and Jones, 1993)
	Benzo(ghi)perylene	455±69.6	(Wild and Jones, 1993)
PCBs	PCB 52	3650	(Sinkkonen and Paasivirta, 2000)
	PCB 101	3650	(Sinkkonen and Paasivirta, 2000)
	PCB 153	6875	(Sinkkonen and Paasivirta, 2000)
	PCB 138	6875	(Sinkkonen and Paasivirta, 2000)
	PCB 180	13750	(Sinkkonen and Paasivirta, 2000)

^a: (Y.-S. Liu et al., 2013)

4.3.Evaluation of potential risk

The lipophilicity of the studied compounds enhance their accumulation in sediments and as a consequence their accumulation in benthic species (Vimalkumar et al., 2018). It has been reported that the ecological risk of highly lipophilic chemicals ($Kow > 5$) tend to be amplified through bioaccumulation and trophic transfer (Tang et al., 2018). Indeed, chemicals (EHMC, 4-MBC, PCBs and HPAHs) that have shown potential risks in this study ($HQ > 1$) have an octanol water partition coefficient higher than five. Thus they may pose adverse effects on aquatic species through the diet. It has been reported that ultraviolet filters can alter growth of different species such as the dipteran *Chironomus riparius* (Campos et al., 2017), the sea urchin *Paracentrotus lividus* (Paredes et al., 2014) and the crustacean *Daphnia magna* (Sieratowicz et al., 2011). Moreover, these compounds are endocrine disruptors that can alter estrogenic and hormonal activity in fish ((Kunz and Fent, 2006), (Kunz et al., 2006), (Wang et al., 2016)) and in invertebrates (Campos et al., 2017). Exposure to EHMC can decrease length of *Daphnia magna* species and cause a toxic effect on reproduction of snails *Potamopyrgus antipodarum* and *Melanoides tuberculata* ((Sieratowicz et al., 2011), (Kaiser et al., 2012)). Exposure to 4-MBC

have been shown to cause deleterious effects in freshwater organisms (Brausch and Rand, 2011). It can influence the neurotransmission process mediated by acetylcholine through the inhibition of acetylcholinesterase in zebrafish (Torres, 2013).

The main adverse effect of PAHs to invertebrates is narcosis that can be responsible of the cell membrane function alteration causing mild toxic effects or mortality ((Burgess, 2009), (Maletić et al., 2019)). Toxicity of PAHs to aquatic organisms can be affected by its metabolism and photooxidation (Abdel-Shafy and Mansour, 2016). Parental compounds and their metabolic breakdown in tissues of aquatic organisms can be toxic (Logan, 2007). They are more toxic in the presence of ultraviolet light (Abdel-Shafy and Mansour, 2016). Adverse effects of PAHs to exposed fish are widely reported in the literature ((Vignet et al., 2014), (Sun et al., 2015), (Corrales et al., 2014)). The main adverse effects are narcosis, mortality, decrease in growth, lower condition factor, and damage to immune systems (Logan, 2007). Toxicity of PCBs to shrimps and amphipods have been proven (Ho et al., 1997). Zeng et al., (2003) found that contaminated sediments with PCBs inhibited sea urchin growth. Therefore, the exposed ecosystem of the Kadicha river basin may be affected by the presence of these pollutants even at trace levels.

4.4. Local and international context

In Lebanon, if there is some data on legacy contaminants, there is a lack of research on emerging contaminants (Tables 8). Only one study has been conducted on the occurrence of UV filters (EHMC, OC and ODPABA) in river sediments (Amine et al., 2012) and two studies on the occurrence of bifenthrin in riverine surface water samples, ground water and drinking water ((Youssef et al., 2015) and (Kouzayha et al., 2013)). Among UV filters, the concentrations of EHMC and OC were in the same range of the previous study of Amine et al., (2012) conducted on the estuary of the Kadicha river (table 8.A). Whereas the concentration of ODPABA was slightly lower in the present study. Moreover, the ubiquity of OC in the present study is in accordance with the study of (Amine et al., 2012) which is probably due to its wide usage in personal care products and cosmetics (ECHA, 2019). The predominance of OC in the estuary area can also be explained by its multiple sources: OC can occur due to direct discharge of the leachates in the estuary. In addition to its point source, OC is highly stable to photo degradation

(Rodil and Moeder, 2008) and can undergo long range transport (Tsui et al., 2014) from the upstream areas.

No studies were conducted on the occurrence of fragrances neither the UV stabilizers in Lebanese river systems. However there are numerous studies conducted in Lebanon on legacy contaminants. The levels of PAHs found in this study were in the same range of concentration of those found in riverine sediments (Amine et al., 2018a) and coastal sediments (Manneh et al., 2016) (table 8.D). However, they were lower than in coastal sediments from Tripoli harbour (Merhaby et al., 2015) and soil collected from different cities (Soukariéh et al., 2018). The levels of PCBs found in the present study were higher than those found in El-Kabir river (Thomas et al., 2005) but lower than those found in sediments from Tripoli harbour (Merhaby et al., 2015) (table 8.E).

The Kadicha river, with its Mediterranean characteristics and anthropogenic pressure, showed or did not show specific profiles of contamination. The concentrations of EHMC and OC were similar to those reported in the Pearl river and its estuary, China ((Pintado-Herrera et al., 2017b), (Peng et al., 2017)) but higher than those in Tangxi, Nanfei, Banqiao, Dianbu and Paihe rivers in China, heavily polluted rivers in Japan and Biobio river in Chile ((Tang et al., 2018), (Kameda et al., 2011), (Barón et al., 2013)). The concentrations of ODPABA was in the same range of those found in the Pearl river and its estuary, heavily polluted rivers in Japan, Tangxi, Nanfei, Banqiao, Dianbu and Paihe rivers, and Ebro river in Spain ((Peng et al., 2017), (Kameda et al., 2011), (Tang et al., 2018), (Gago-Ferrero et al., 2011)). Few studies report the concentrations of EHS in freshwater sediments. Levels of EHS and 4-MBC in the present study were in the same range of the Pearl river estuary in China. Few studies report the concentration of UV stabilizers in freshwater surface sediments. UV-P and UV-326 were in the same level of heavily polluted rivers in Japan (Kameda et al., 2011). While UV-P in this study was lower than concentrations in the pearl river and its estuary (Peng et al., 2017), UV-326 was in the same level. Few studies reported UVFs and UVSs at higher levels from the present study: OC and UV-P were detected at higher concentrations within Ebro river basin and Pearl river and its estuary respectively ((Gago-Ferrero et al., 2011), (Peng et al., 2017)). In general, UVFs levels are similar to those in Pearl river estuary in China (Pintado-Herrera et al., 2017b) influenced by urban activities.

Among polycyclic musks, HHCB and AHTN were the most studied in riverine sediments probably because they represent 95% of the Europe market of polycyclic musks and nitromusks (OSPAR Commission, 2004). Thus they are incremented to be present at elevated levels in sediments. Fewer studies have analyzed ADBI, OTNE and DPMI in riverine sediments. The ubiquity of DPMI in the present study is not consistent with these reported by (Q. Zeng et al., 2018) who quantified DPMI in sediments from one sampling site on the downstream of Hun river in the northeast of China while AHTN and HHCB were the most prominent fragrances. Neither with the study of (Pintado-Herrera et al., 2017b) where the mean concentrations of HHCB, AHTN and DPMI was in the same level, while the mean concentration of the OTNE exhibited the highest mean concentration among the studied fragrances in sediments from the Pearl river estuary in China. Or with the study of (Pintado-Herrera et al., 2017a) who found that DPMI and ADBI were the fragrances with the lowest concentrations among 5 studied compounds (HHCB, ADBI, OTNE, AHTN and DPMI) in coastal sediments from the Cadiz Bay in Spain while the galaxolide was the predominant contaminant. This difference can be due to the preference of usage of fragrances by country.

The levels of HHCB and AHTN in this study were higher than those reported in Huelva estuary, Spain (Pintado-Herrera et al., 2017a), but lower than concentrations detected in Pearl river delta, China (X. Zeng et al., 2018) and in Hudson river, USA (Reiner and Kannan, 2011) (table 7). ADBI was detected at lower concentrations than in Malgora river, Italy (Villa et al., 2012). OTNE was detected at lower concentrations in Huelva estuary in Spain (Pintado-Herrera et al., 2017a). DPMI was found at lower concentrations in Pearl river delta (X. Zeng et al., 2018). The levels of PCMs found in the present study were more similar to those reported in Pearl river estuary (Pintado-Herrera et al., 2017b) and in Singapore (Wang and Kelly, 2017) when they were analyzed. Sites dominated with urban land uses were the most similar to our results. In addition the studied PCMs were in the same range of concentrations found in the literature.

The majority of the studies on pyrethroids were conducted in USA and China. Thus there is a lack of studies conducted within the Mediterranean basin region concerning these contaminants. This is a novelty for the present study. Among pyrethroids, the levels of BIF and PER found in this study were more similar to those found in urban wetlands in Australia (Allinson et al., 2015) (table 8). The concentrations of CYP were similar to those found in sediments from Ebro river in

Spain (Feo et al., 2010) and from Ballona creek in California (Chinen et al., 2016). While the levels of DELT were more similar to those found in sediments from rivers in Brazil (Miranda et al., 2008), creeks in California (Chinen et al., 2016), and Denmark (Kronvang et al., 2003). Higher concentrations of pyrethroids were found in Vietnam (Duong et al., 2014), United States (Phillips et al., 2012) and in China (Yi et al., 2015). However, the levels of PER found in this study were higher than those reported in Brazil (Miranda et al., 2008) (table 8.C). Mixture land uses with industrial activities seems to show higher concentrations than solely urban or agricultural land uses. Moreover, the ubiquity of CYP is in accordance with the study of Li et al., (2011) where the cypermethrin was the predominant pyrethroid among nine studied pyrethroids (bifenthrin, cyfluthrin, lambda-cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, esfenvalerate, fenpropathrin, permethrin and tefluthrin) accounting for more than 70% of the total pyrethroid concentrations within the Pearl River Delta in China.

The global comparison of emerging contaminants can suggest that our results are in the range of concentrations found in the literature and the most similar to urbanized areas.

The global comparison of PAHs levels show lower concentration found in this study than rivers in China ((Xu et al., 2016) and (Huang et al., 2017)), Malaysia (Keshavarzifard et al., 2014), Taiwan (Tu et al., 2018), France ((Net et al., 2015) and (Kanzari et al., 2014)), Spain (Navarro et al., 2010), Germany (Y. Liu et al., 2013) and Australia (Liu et al., 2017). The levels found in the Amazon river in Brazil (dos Santos Rodrigues et al., 2018) were in the same range of PAHs from the present study. This suggests that highly urbanized and industrialized areas show higher levels of PAHs contamination. For PCBs, lower concentrations found in this study from levels found in Haihe, Kaifang, Dagu and Yongdingxin rivers, China (Liu et al., 2007), Huveaune river, France (Kanzari et al., 2014) and Niagara river, United States (Samara et al., 2006). However similar levels of contamination were found in estuaries from Pearl river, China (Pintado-Herrera et al., 2017b) and Mersey river, U.K (Vane et al., 2007).

Table 8.A. Concentration levels of UVFs and UVSs found in sediments worldwide (ng/g d.w.).

	This study	(Amine et al., 2012)	(Pintado-Herrera et al., 2017b)	(Peng et al., 2017)	(Kameda et al., 2011)	(Tang et al., 2018)	(Barón et al., 2013)	(Gago-Ferrero et al., 2011)	(Vimalkumar et al., 2018b)		
Site	Lebanon, Kadicha river	Lebanon, estuary of Kadicha river (Maximal concentration)	China, Pearl river estuary	China, Pearl river and pearl river estuary	Japan, 6 heavily polluted rivers	Japan, 12 moderately polluted rivers	China, 5 rivers (Tangxi, Nanfei, Banqiao, Dianbu and Paihe) (Mean concentrations)	Chile, Biobio river	Colombia, Magdalena river	Spain, Ebro river basin	India, 3 rivers Kaveri, Vellar and Thamiraparani
circumstances		Urbanized and industrial area, receives untreated wastewaters	Urbanized area, receives wastewaters	Sites within urbanized and rural areas	Domestic and industrial wastewaters	Anthropogenic compounds from STPE, domestic wastewaters and agricultural runoff	Domestic and industrial wastewater	Zone urbaine, Activités chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, mécaniques, agrochimiques et de pêche ; port fluvial	Description site not detailed Receives effluent from STEP, highly residential area, industrial activities	Description site not detailed	
EHMC	ND-42.67	35.8	ND-30.1	ND-22.4	2.2-9.6	3.8-30	1.27±0.61	ND	ND-47.1	ND-42	NA
EHS	ND-14.42	NA	ND-13.7	NA	NA	NA	2.22±2.50	NA	NA	NA	NA
OC	ND-75.70	100 (approximative concentration)	<MDL-105.2	0.05-91.70	2.7-50	0.4-8.1	8.76±7.07	NA	NA	ND-24.10 ²	NA
ODPABA	<MQL	12 (approximative concentration)	NA	ND-1.32	ND	ND	0.68±1.52	NA	NA	ND-5.2	NA
4-MBC	<MQL-21.29	NA	ND-25.4	NA	ND	ND	2.39±2.94	ND	ND	ND	NA
UVP	ND-4.56	NA	NA	0.36-14.59	2.6-4.4	0.5-3.3	NA	NA	NA	NA	ND-2.1
UV326	ND-30.52	NA	NA	0.32-46.08	0.9-45	1.0-5.0	1.38±1.01	NA	NA	NA	ND-4.6

NA: not analysed; ND: not detected and MQL: lower than the method quantitation limit

Table 8.B. Concentration levels of PCMs found in sediments worldwide (ng/g d.w.).

	This study	(Pintado-Herrera et al., 2017b)	(X. Zeng et al., 2018)	(Wang and Kelly, 2017)*	(Villa et al., 2012)	(Reiner and Kannan, 2011)	(Pintado-Herrera et al., 2017a)		
Site	Lebanon, Kadicha river	China, Pearl River Estuary	China, Pearl river Delta	Singapore, urban catchment	Italy, river	Molgora	USA, Hudson river	Spain, Huelva estuary (mean concentrations)	Spain, Cadiz bay (mean concentrations)
Circumstances		Urbanized area, receives wastewaters	Receives treated and non treated wastewaters from industrial, and domestic activities	Urbanized, residential, industrial, traffic and commercial areas	Receives effluents from STPE	receives effluents from STPE	receives effluents from STPE, Mining, industrial and agricultural activities	Receives effluent from STPE, recreational and industrial activities	
Galaxolide	ND-81.13	ND-56	MQL-547	10.98-108	<0.7.10 ⁻⁴ -17.993	72.8-388	6.5	55.7	
Celestolide	ND-4.35	NA	ND-6.41	1.45-12.5	<3.5.10 ⁻⁴ -249	NA	NA	4.9	
OTNE	ND-74.09	18-86	NA	NA	NA	NA	6.1	22.1	
Tonalide	ND-64.58	ND-24	20.3-439	3.5-27.3	<3.5.10 ⁻⁴ -4321	113-544	2.4	11	
Cashmeran	ND-94.22	ND-28	ND	NA	NA	NA	NA	5.3	

NA: not analysed; ND: not detected

*Bottom sediments were collected from Singapore.

Table 8.C. Concentration levels of pyrethroids found worldwide in riverine sediments (ng/g d.w.).

	This study	(Li et al., 2011)	(Yi et al., 2015)	(Duong et al., 2014)	(Pintado-Herrera et al., 2017a)	(Feo et al., 2010)	(Kronvang et al., 2003)	(Miranda et al., 2008)	(Phillips et al., 2012)	(Chinen et al., 2016)*	(Allinson et al., 2015)
Site	Lebanon, Kadicha river	China, Pearl river estuary	China, Guangzhou, urban streams	Vietnam, Nhue and Lich rivers	Spain, Huelva estuary	Spain, Ebro river	Denmark, Jutland and Zealand, 30 small streams	Brazil, Pantaland, 17 rivers	United states, California, Santa Maria river and Oso Flako Creek	United states, California, Ballona creek watershed	Australia, Melbourne, urban wetlands
Circumstances		Urbanized area with industrial and agricultural activities, discharge of domestic sewage and industrial waste	highly urbanized area with agricultural, industrial, and residential activities	Urbanized area with industrial activities, discharge of poor or no treated domestic and industrial wastewaters	receives effluents from STPE, Mining, industrial and agricultural activities	Agricultural area	Agricultural area	Agricultural activities, wetlands not disturbed by human activities	Agricultural and urban landuses, Receives agricultural and urban runoff	Urban area, urban discharges	Urbanized area
Bifenthrine	ND-18.86	ND-134	0.63-3.48	NA	3.1 (mean concentration)	Data detailed not	NA	NA	ND-375	ND-113.49	ND-59
Cypermethrine	ND-44.75	1.44-219	18.0-130	NA	NA	8.27-71.9	Data detailed not	NA	ND-499	ND-92.67	NA
Deltamethrine	ND-13.38	ND-5.28	ND-227	ND-59714	NA	Data detailed not	ND-50	ND-20.0	NA	ND-34.68	NA
Permethrine	ND-42.22	ND-91.4	20.4-132	ND-7854	NA	Data detailed not	Data detailed not	ND-7.0	ND-1279	ND-1254.29	ND-34

*Suspended sediments; ND: not detected; NA: not analysed

Table 8.D. Concentration levels of the sum of 16 priority PAHs found in Lebanon and worldwide (ng/g d.w.)

Site	Matrix	Circumstances	Concentrations (ng/g d.w.)	Reference
Lebanon				
Kadicha river	Riverine sediments	Mixed watershed: urbanized and agricultural area	53.49-311.79	This study
El Kebir, El Bared and Abou Ali rivers (coastal environment excluded)	Riverine sediments	Urbanized and agricultural area, discharges of leachates	112-463	(Amine et al., 2018a)
Tripoli harbour	Coastal sediments	Urbanized area, discharges of leahates and wastewaters	243 - 2965	(Merhaby et al., 2015)
Coast of cities: Tripoli, Jounieh, Dora and Tyr	Coastal sediments	Urbanized area with industrialized and recreational activities	1.22-731.93	(Manneh et al., 2016)
Cities : Beirut, Bekaa, Mount of Lebanon, North of Lebanon, Nabatyeh and South of Lebanon	Surface soil	Urbanized area- and agricultural activities	33.47-4062.89 ^a	(Soukarieh et al., 2018)
China				
Beigang and Lianjiang rivers	Riverine sediments	Biggest city of e-waste which are burned in open areas	181-3034	(Xu et al., 2016)
Huangpu river, Shanghai city	Riverine sediments	Urbanized area, discharges of improperly treated and unhandled sanitary sewage, industrial effluent and livestock wastewaters	140.07-38541.61	(Huang et al., 2017)
Malaysia				(Keshavarzifard et al., 2014)
Prai river	Riverine sediments	Urbanized area,	1102-7938	(Tu et al., 2018)
Malakka river	Riverine sediments	industrialized and recreational activities	716-1210	
Taiwan				
Ho-Jin river	Riverine sediments	Urbanized area, discharges	160.3-1486	(Tu et al., 2018)
Love river	Riverine sediments	of wastewaters	303.3-2160.6	
France				
Deûle and Scarpe rivers and Sensée canal	Riverine sediments	Highly industrialized area	6100-33700	(Net et al., 2015)
Huveaune river	Riverine sediments	Urbanized area with agricultural and industrialized activities, discharges of non treated wastewaters during rainy periods	571.7-4234.9	(Kanzari et al., 2014)

Spain , Ebro river	Riverine sediments	Urbanized area with industrialized, agricultural and mining activities	10.22-17558.11	(Navarro et al., 2010)
Germany , Ammer river	Riverine sediments	Farmlands, small industries, railway, discharges of the wastewaters effluents	112-22900	(Y. Liu et al., 2013)
Australia , Brisbane river	Riverine sediments	Intensive urban, agricultural with natural environment	160- 50200	(Liu et al., 2017)
Brazil , Amazon river	Riverine sediments	Urbanized area, agricultural, livestock, vessel traffic and industrialized area, discharges of urban and industrial of poor treated wastewaters	22.2-158.9	(dos Santos Rodrigues et al., 2018)

^a15 PAHs (dibenzo(ah)anthracene excluded from analyse) in addition 2-Methylnaphthalene (2 Me Nap) and 1-Methylnaphthalene (1 MeNaph).

Table 8.E. Concentration levels of PCBs found in Lebanon and worldwide (ng/g d.w.).

	This study	(Thomas et al., 2005)	(Merhaby et al., 2015)^a	(Liu et al., 2007)	(Pintado-Herrera et al., 2017b)	(Kanzari et al., 2014)	(Vane et al., 2007)^b	(Samara et al., 2006)
Site	Lebanon, Kadicha river basin	Lebanon, El-Kabir river	Lebanon, Tripoli Harbour	China, Haihe, Kaifaqu, Dagou and Yongdingxin Rivers	China, Pearl river estuary	France, Huveaune river	U.K, estuary of Mersey river	United states, Niagara river
Circumstances		Agricultural plain	Urbanized area, shipping activities, discharge of leachates and wastewaters	Chemical industry zone	Urbanized area, receives wastewaters	Urbanized area with agricultural and industrialized activities, discharges of non-treated wastewaters during rainy periods	Urbanized area with a heavily industrialized drainage basin, one of the most polluted estuaries in Europe	Recreational activities, discharges of municipal and industrial wastewaters, surrounding waste disposal sites
PCB 52	<MQL-1.85	ND	ND-18.5	0.011-1.465	NA	0.2-19.3	1.30-2.07	ND-25.00±14.00
PCB 101	<MQL-1.24	ND	1.7-25.4	0.01-4.466	ND-1.2	0.2-53.7	1.22-2.39	ND-20.00±20.00
PCB 153	<MQL-1.23	ND	0.8-28.3	0.0067-3.104	NA	0.0-112.2	1.30-1.83	0.07-14.00±17.00
PCB 138	ND -1.21	ND	1-31.1	0.0045-1.828	ND-1.2	0.0-116.6	2.23-2.50	0.50±0.10-28.00±13.00
PCB 180	<MQL-1.05	ND	0.6-12.9	0.0065-2.024	ND-0.7	0.0-75.4	0.84-1.19	ND-22.00±3.00

^a: Coastal sediments; ^b: concentrations found in the first 10 cm of the samples cores; ND: not detected; NA: not analysed; <MQL: detected but not quantified.

5. Conclusions

The present work is the first study to assess the distribution of both legacy and emerging contaminants in a Lebanese river. Both groups of contaminants showed an increase of concentrations from the upstream to the downstream of the river associated with greater anthropogenic pressures. Different anthropogenic sources of contamination could be identified: contamination with UVF, UVSs and PCMs were linked to direct discharge of raw wastewaters and leachates in the water body while contamination with pyrethroids and PAHs were related to pest control and vehicle traffic respectively. Moreover several molecules were identified as urbanization markers due to their correlation with population density (PAHs, PER, HHCB, UV-326).

The most elevated potential risk for benthic species was observed within the estuary area. Anthropogenic activity in this highly urbanized area contributed to the observed levels of contamination, combined with the lack of actual treatment of the wastewater produced.

Significant efforts should be made to collect and treat wastewater in this watershed in order to improve the situation for health and the environment.

References

- Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S.M., 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- Abril, G., Nogueira, M., Etcheber, H., Cabeçadas, G., Lemaire, E., Brogueira, M.J., 2002. Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, 241–262. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0844>
- AEMS, 2017. The impact of The syrian crisis on the lebanese power sector and priority recommendations.
- Allinson, G., Zhang, P., Bui, A.D., Allinson, M., Rose, G., Marshall, S., Pettigrove, V., 2015. Pesticide and trace metal occurrence and aquatic benchmark exceedances in surface waters and sediments of urban wetlands and retention ponds in Melbourne, Australia. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 10214–10226. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4206-3>
- Amine, H., Gomez, E., Halwani, J., Casellas, C., Fenet, H., 2012. UV filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene and ethylhexyl dimethyl PABA from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones. *Marine Pollution Bulletin* 64, 2435–2442. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.07.051>
- Amine, H., Halwani, J., Gomez, E., Merhabi, F., 2018a. Etude de la contamination en hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sédiments et les eaux au nord du Liban: Rivières, zones de

transition et sites portuaires. *Lebanese Science Journal* 19, 343–372. <https://doi.org/10.22453/LSJ-019.3.343372>

- Amine, H., Merhabi, F., Halwani, J., Rosain, D., Casellas, C., Fenet, H., Gomez, E., 2018b. Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates levels in a Mediterranean developing country context: contamination of rivers and coastal sediments. *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences* 6, 21–33.
- AQUAREF, 2016. Opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental (cours d'eau et plan d'eau) dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques.
- Artola-Garicano, E., Hermens, J.L.M., Vaes, W.H.J., 2003. Evaluation of Simple Treat 3.0 for two hydrophobic and slowly biodegradable chemicals: Polycyclic musks HHCB and AHTN. *Water Research* 37, 4377–4384. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00434-2)
- Balázs, A., Krifaton, C., Orosz, I., Szoboszlai, S., Kovács, R., Csenki, Z., Urbányi, B., Kriszt, B., 2016. Hormonal activity, cytotoxicity and developmental toxicity of UV filters. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 131, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.04.037>
- Barbosa, A.E., Fernandes, J.N., David, L.M., 2012. Key issues for sustainable urban stormwater management. *Water Research* 46, 6787–6798. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.029>
- Barón, E., Gago-Ferrero, P., Gorga, M., Rudolph, I., Mendoza, G., Zapata, A.M., Díaz-Cruz, S., Barra, R., Ocampo-Duque, W., Páez, M., Darbra, R.M., Eljarrat, E., Barceló, D., 2013. Occurrence of hydrophobic organic pollutants (BFRs and UV-filters) in sediments from South America. *Chemosphere* 92, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.032>
- Brausch, J.M., Rand, G.M., 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.018>
- Burgess, R.M., 2009. EVALUATING ECOLOGICAL RISK TO INVERTEBRATE RECEPTORS FROM PAHS IN SEDIMENTS AT HAZARDOUS WASTE SITES.
- Campos, D., Gravato, C., Fedorova, G., Burkina, V., Soares, A.M.V.M., Pestana, J.L.T., 2017. Ecotoxicity of two organic UV-filters to the freshwater caddisfly *Sericostoma vittatum*. *Environmental Pollution* 228, 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.021>
- Chalányová, M., Paulechová, M., Hutta, M., 2006. Method of analysis of a selected group of pyrethroids in soil samples using off-line flow-through extraction and on-column direct large-volume injection in reversed phase high performance liquid chromatography. *Journal of Separation Science* 29, 2149–2157. <https://doi.org/10.1002/jssc.200600013>
- Chen, S.J., Luo, X.J., Mai, B.X., Sheng, G.Y., Fu, J.M., Zeng, E.Y., 2006. Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the pearl river estuary and the northern South China Sea. *Environmental Science and Technology* 40, 709–714. <https://doi.org/10.1021/es052060g>
- Chinen, K., Lau, S.L., Nonezyan, M., McElroy, E., Wolfe, B., Suffet, I.H., Stenstrom, M.K., 2016. Predicting runoff induced mass loads in urban watersheds: Linking land use and pyrethroid contamination. *Water Research* 102, 607–618. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.040>

- Cooper, S.D., Lake, P.S., Sabater, S., Melack, J.M., Sabo, J.L., 2013. The effects of land use changes on streams and rivers in mediterranean climates. *Hydrobiologia*. <https://doi.org/10.1007/s10750-012-1333-4>
- Corrales, J., Thornton, C., White, M., Willett, K.L., 2014. Multigenerational effects of benzo[a]pyrene exposure on survival and developmental deformities in zebrafish larvae. *Aquatic Toxicology* 148, 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.12.028>
- dos Santos Rodrigues, C.C., Santos, L.G.G.V., Santos, E., Damasceno, F.C., Corrêa, J.A.M., 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Amazon River Estuary (Amapá, Northern Brazil): Distribution, sources and potential ecological risk. *Marine Pollution Bulletin*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.053>
- Duong, H.T., Kadokami, K., Pan, S., Matsuura, N., Nguyen, T.Q., 2014. Screening and analysis of 940 organic micro-pollutants in river sediments in Vietnam using an automated identification and quantification database system for GC-MS. *Chemosphere* 107, 462–472. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.064>
- ECHA, 2019. <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.025.683>
- Feo, M.L., Ginebreda, A., Eljarrat, E., Barceló, D., 2010. Presence of pyrethroid pesticides in water and sediments of Ebro River Delta. *Journal of Hydrology* 393, 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.08.012>
- 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. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4951-1>
- García-Falcón, M.S., Soto-González, B., Simal-Gándara, J., 2006. Evolution of the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in burnt woodland soils. *Environmental Science and Technology* 40, 759–763. <https://doi.org/10.1021/es051803v>
- García-Jares, C., Llompart, M., Polo, M., Salgado, C., Macías, S., Cela, R., 2002. Optimisation of a solid-phase microextraction method for synthetic musk compounds in water, in: *Journal of Chromatography A*. pp. 277–285. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00649-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00649-0)
- Giokas, D.L., Salvador, A., Chisvert, A., 2007. UV filters: From sunscreens to human body and the environment. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 26, 360–374. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.02.012>
- Goswami, P., Ohura, T., Guruge, K.S., Yoshioka, M., Yamanaka, N., Akiba, M., Munuswamy, N., 2016. Spatio-temporal distribution, source, and genotoxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine and riverine sediments from southern India. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 130, 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.04.016>
- Ho, K.T., McKinney, R.A., Kuhn, A., Pelletier, M.C., Burgess, R.M., 1997. IDENTIFICATION OF ACUTE TOXICANTS IN NEW BEDFORD HARBOR SEDIMENTS, *Environmental Toxicology and Chemistry*.
- Hu, Z., Shi, Y., Cai, Y., 2011. Concentrations, distribution, and bioaccumulation of synthetic musks in the Haihe River of China. *Chemosphere* 85, 262–267.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.002>

- Huang, W., Xie, Z., Yan, W., Mi, W., Xu, W., 2016. Occurrence and distribution of synthetic musks and organic UV filters. *marine pollution bulletin* 111, 153–159.
- Huang, Y., Liu, M., Wang, R., Khan, S.K., Gao, D., Zhang, Y., 2017. Characterization and source apportionment of PAHs from a highly urbanized river sediments based on land use analysis. *Chemosphere* 184, 1334–1345. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.117>
- Jones, K.C., De Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental pollution* 100, 209–221.
- Kaiser, D., Sieratowicz, A., Zielke, H., Oetken, M., Hollert, H., Oehlmann, J., 2012. Ecotoxicological effect characterisation of widely used organic UV filters. *Environmental Pollution* 163, 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.014>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.055>
- Kanzari, F., Syakti, A.D., Asia, L., Malleret, L., Piram, A., Mille, G., Doumenq, P., 2014. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. *Science of the Total Environment* 478, 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.065>
- Keshavarzifard, M., Zakaria, M.P., Shau Hwai, T., Mohamat Yusuff, F.F., Mustafa, S., Vaezzadeh, V., Magam, S.M., Masood, N., Alkhadher, S.A.A., Abootalebi-Jahromi, F., 2014. Baseline distributions and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments from the Prai and Malacca Rivers, Peninsular Malaysia. *Marine Pollution Bulletin* 88, 366–372. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.014>
- Kevin V.Thomas, Mathew McHugh, Mike Waldock, 2002. Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: inputs, occurrence and environmental fate. *science of the total environment* 293, 117–127. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01153-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01153-6)
- Kolpin, D.W., Skopec, M., Meyer, M.T., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., 2004. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment* 328, 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.01.015>
- Kouzayha, A., Al Ashi, A., Al Akoum, R., Al Iskandarani, M., Budzinski, H., Jaber, F., 2013. Occurrence of pesticide residues in lebanon's water resources. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 91, 503–509. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1071-y>
- Kronvang, B., Laubel, A., Larsen, S.E., Friberg, & N., 2003. Pesticides and heavy metals in Danish streambed sediment, *Hydrobiologia*.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2006.06.016>
- Kunz, P.Y., Gries, T., Fent, K., 2006. The ultraviolet filter 3-benzylidene camphor adversely affects

- reproduction in fathead minnow (*pimephales promelas*). *Toxicological Sciences* 93, 311–321. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfl070>
- Lai, H.J., Ying, G.G., Ma, Y.B., Chen, Z.F., Chen, F., Liu, Y.S., 2014. Occurrence and dissipation of benzotriazoles and benzotriazole ultraviolet stabilizers in biosolid-amended soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 33, 761–767. <https://doi.org/10.1002/etc.2498>
- Laskowski, D.A., 2002. Physical and Chemical Properties of Pyrethroids. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 174, 49–170.
- Li, H., Tyler Mehler, W., Lydy, M.J., You, J., 2011. Occurrence and distribution of sediment-associated insecticides in urban waterways in the Pearl River Delta, China. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.074>
- Li, H., Wei, Y., Lydy, M.J., You, J., 2014. Inter-compartmental transport of organophosphate and pyrethroid pesticides in South China: Implications for a regional risk assessment. *Environmental Pollution* 190, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.03.013>
- Liu, A., Duodu, G.O., Mummullage, S., Ayoko, G.A., Goonetilleke, A., 2017. Hierarchy of factors which influence polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) distribution in river sediments. *Environmental Pollution* 223, 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.034>
- Liu, H., Zhang, Q., Wang, Y., Cai, Z., Jiang, G., 2007. Occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls pollution in sediments from the Haihe River and Dagu Drainage River in Tianjin City, China. *Chemosphere* 68, 1772–1778. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.061>
- Liu, R., Tan, R., Li, B., Song, Y., Zeng, P., Li, Z., 2015. Overview of POPs and heavy metals in Liao River Basin. *Environmental Earth Sciences* 73, 5007–5017. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4317-7>
- Liu, Y.-S., Ying, G.-G., Shareef, A., Kookana, R., 2013. Degradation of six selected ultraviolet filters in aquifer materials under various redox conditions. *Groundwater Monitoring and Remediation* 33, 79–88. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12027>
- Liu, Y., Beckingham, B., Ruegner, H., Li, Z., Ma, L., Schwientek, M., Xie, H., Zhao, J., Grathwohl, P., 2013. Comparison of sedimentary PAHs in the rivers of ammer (Germany) and liangtan (China): Differences between early-and newly-industrialized countries. *Environmental Science and Technology* 47, 701–709. <https://doi.org/10.1021/es3031566>
- Logan, D.T., 2007. Perspective on ecotoxicology of PAHs to fish. *Human and Ecological Risk Assessment*. <https://doi.org/10.1080/10807030701226749>
- Lohmann, R., Breivik, K., Dachs, J., Muir, D., 2007. Global fate of POPs: Current and future research directions. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.051>
- Lozano, N., Rice, C.P., Ramirez, M., Torrents, A., 2012. Fate of Triclosan and Methyltriclosan in soil from biosolids application. *Environmental Pollution* 160, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.09.020>
- Ludwig, W., Probst, J., 1998. River sediment discharge to the oceans: Present-day controls and global budgets. *American journal of science* 298, 265–295.

- Maher, W.A., Aislabie, J., 1992. Polycyclic aromatic hydrocarbons in nearshore marine sediments of Australia. *Science of the Total Environment* 112, 143–164. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90184-T](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90184-T)
- Majewski, M.S., Foreman, W.T., Goolsbys, D.A., Nakagaki, N., 1998. Airborne pesticide residues along the Mississippi River. *Environmental Science and Technology* 32, 3689–3698. <https://doi.org/10.1021/es9802403>
- Maletić, S.P., Beljin, J.M., Rončević, S.D., Grgić, M.G., Dalmacija, B.D., 2019. State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.020>
- Manneh, R., Abi Ghanem, C., Khalaf, G., Najjar, E., El Khoury, B., Iaaly, A., El Zakhem, H., 2016. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lebanese surficial sediments: A focus on the regions of Tripoli, Jounieh, Dora, and Tyre. *Marine Pollution Bulletin*.
- Massoud, M.A., El-Fadel, M., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2006. 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.079>
- Merhaby, D., Net, S., Halwani, J., Ouddane, B., 2015. Organic pollution in surficial sediments of Tripoli harbour, Lebanon. *Marine Pollution Bulletin*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.004>
- Miranda, K., Cunha, M.L.F., Dores, E.F.G.C., Calheiros, D.F., 2008. Pesticide residues in river sediments from the Pantanal Wetland, Brazil. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 43, 717–722. <https://doi.org/10.1080/03601230802388843>
- Naja, G.M., Volesky, B., 2013. Sewage of Tripoli: a review of the current situation and of the future planning. *International Journal of Environmental Technology and Management* 16, 312. <https://doi.org/10.1504/ijetm.2013.054879>
- Navarro, A., Tauler, R., Lacorte, S., Barceló, D., 2010. Occurrence and transport of pesticides and alkylphenols in water samples along the Ebro River Basin. *Journal of Hydrology* 383, 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.06.039>
- Nemr, A. El, Said, T.O., Khaled, A., El-Sikaily, A., Abd-Allah, A.M.A., 2007. The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments along the Egyptian Mediterranean coast. *Environmental Monitoring and Assessment* 124, 343–359. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9231-8>
- Net, S., El-Osmari, R., Prygiel, E., Rabodonirina, S., Dumoulin, D., Ouddane, B., 2015. Overview of persistent organic pollution (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in freshwater sediments from Northern France. *Journal of Geochemical Exploration*. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.09.008>
- Nguyen, T.C., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Slee, D., Stevenson, G., Naidu, R., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in road-deposited sediments, water sediments, and soils in Sydney, Australia: Comparisons of concentration distribution, sources and potential toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 104, 339–348.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.03.010>

- Nicolau, R., Lucas, Y., Merdy, P., Raynaud, M., 2012. Base flow and stormwater net fluxes of carbon and trace metals to the Mediterranean sea by an urbanized small river. *Water Research* 46, 6625–6637. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.031>
- OSPAR Commission, 2004. OSPAR background document on musk xylene and other musks.
- Paredes, E., Perez, S., Rodil, R., Quintana, J.B., Beiras, R., 2014. Ecotoxicological evaluation of four UV filters using marine organisms from different trophic levels *Isochrysis galbana*, *Mytilus galloprovincialis*, *Paracentrotus lividus*, and *Siriella armata*. *Chemosphere* 104, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.053>
- Peck, A.M., Hornbuckle, K.C., 2004. Synthetic Musk Fragrances in Lake Michigan. *Environmental Science and Technology* 38, 367–372. <https://doi.org/10.1021/es034769y>
- Peck, A.M., Linebaugh, E.K., Hornbuckle, K.C., 2006. Synthetic musk fragrances in Lake Erie and Lake Ontario sediment cores. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es060134y>
- Peng, X., Xiong, S., Ou, W., Wang, Z., Tan, J., Jin, J., Tang, C., Liu, J., Fan, Y., 2017. Persistence, temporal and spatial profiles of ultraviolet absorbents and phenolic personal care products in riverine and estuarine sediment of the Pearl River catchment, China. *Journal of Hazardous Materials* 323, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.020>
- Phillips, B.M., Anderson, B.S., Hunt, J.W., Siegler, K., Voorhees, J.P., Tjeerdema, R.S., McNeill, K., 2012. Pyrethroid and organophosphate pesticide-associated toxicity in two coastal watersheds (California, USA). *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 1595–1603. <https://doi.org/10.1002/etc.1860>
- Pintado-Herrera, M.G., Combi, T., Corada-Fernández, C., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A., 2017a. Occurrence and spatial distribution of legacy and emerging organic pollutants in marine sediments from the Atlantic coast (Andalusia, SW Spain). *Science of the Total Environment* 605–606, 980–994. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.055>
- Pintado-Herrera, M.G., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A., 2016. In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. *Journal of Chromatography A* 1429, 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.040>
- Pintado-Herrera, M.G., Wang, C., Lu, J., Chang, Y.P., Chen, W., Li, X., Lara-Martín, P.A., 2017b. Distribution, mass inventories, and ecological risk assessment of legacy and emerging contaminants in sediments from the Pearl River Estuary in China. *Journal of Hazardous Materials* 323, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.046>
- Quantin, C., Joner, E.J., Portal, J.M., Berthelin, J., 2005. PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions. *Environmental Pollution* 134, 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.07.022>
- Reiner, J.L., Kannan, K., 2011. Polycyclic musks in water, sediment, and fishes from the upper Hudson River, New York, USA. *Water, Air, and Soil Pollution* 214, 335–342. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0427-8>

- Rodil, R., Moeder, M., 2008. Development of a simultaneous pressurised-liquid extraction and clean-up procedure for the determination of UV filters in sediments. *Analytica Chimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.030>
- Roy, S., Gaillardet, J., Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1277–1292.
- Samara, F., Tsai, C.W., Aga, D.S., 2006. Determination of potential sources of PCBs and PBDEs in sediments of the Niagara River. *Environmental Pollution* 139, 489–497. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.06.001>
- Sieratowicz, A., Kaiser, D., Behr, M., Oetken, M., Oehlmann, J., 2011. Acute and chronic toxicity of four frequently used UV filter substances for *Desmodesmus subspicatus* and *Daphnia magna*. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 46, 1311–1319. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.602936>
- Sindermann, C., 2005. Coastal Pollution Effects on Living Resources and Humans. Boca Raton, USA. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781420036411>
- Sinkkonen, S., Paasivirta, J., 2000. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere* 40, 943–949. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00337-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00337-9)
- SOER (State of the Environment Report), 2001. Ministry of environment and the Lebanese environment and development observatory. ECODIT, 240 pp.
- Soukarieh, B., El Hawari, K., El Hussein, M., Budzinski, H., Jaber, F., 2018. Impact of Lebanese practices in industry, agriculture and urbanization on soil toxicity. Evaluation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) levels in soil. *Chemosphere* 210, 85–92.
- Souza, M.R.R., Santos, E., Suzarte, J.S., Carmo, L.O., Frena, M., Damasceno, F.C., Alexandre, M.R., 2018. Concentration, distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Poxim River sediments, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 127, 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.045>
- 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. <https://doi.org/10.1002/etc.5620201108>
- Sun, L., Zuo, Z., Chen, M., Chen, Y., Wang, C., 2015. Reproductive and transgenerational toxicities of phenanthrene on female marine medaka (*Oryzias melastigma*). *Aquatic Toxicology* 162, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.03.013>
- Tang, Z., Han, X., Li, G., Tian, S., Yang, Y., Zhong, F., Han, Y., Yang, J., 2018. Occurrence, distribution and ecological risk of ultraviolet absorbents in water and sediment from Lake Chaohu and its inflowing rivers, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 164, 540–547. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.045>
- Thomas, R.L., Shaban, A., Khawlie, M., Kawass, I., Nsouli, B., 2005. Geochemistry of the sediments of the El-Kabir River and Akkar watershed in Syria and Lebanon. *Lakes and Reservoirs: Research and Management* 10, 127–134. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1770.2005.00267.x>

- Torres, T., 2013. Contribution to the toxicological risk assessment of Simvastatin, Sertraline, 4-MBC, Propylparaben and Triclocarban, under single and combined exposure, using zebrafish and sea urchin embryo bioassays.
- Totten, L.A., Panangadan, M., Eisenreich, S.J., Cavallo, G.J., Fikslin, T.J., 2006. Direct and indirect atmospheric deposition of PCBs to the Delaware River watershed. *Environmental Science and Technology* 40, 2171–2176. <https://doi.org/10.1021/es052149m>
- Tsui, M.M.P., Leung, H.W., Wai, T.C., Yamashita, N., Taniyasu, S., Liu, W., Lam, P.K.S., Murphy, M.B., 2014. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in surface waters from different countries. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.013>
- Tu, Y.T., Ou, J.H., Tsang, D.C.W., Dong, C.D., Chen, C.W., Kao, C.M., 2018. Source identification and ecological impact evaluation of PAHs in urban river sediments: A case study in Taiwan. *Chemosphere* 194, 666–674. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.008>
- UNEP, 2009. Rapid Environmental Assessment of The Urban Community of Al-Fayha', Lebanon.
- United States Environmental Protection Agency (EPA), 2001. EMERGENCY PLANNING AND COMMUNITY RIGHT-TO-KNOW ACT - SECTION 313: Guidance for Reporting Toxic Chemicals: Polycyclic Aromatic Compounds Category. Office of Environmental Information Washington, DC 20460.
- US EPA, 2007. Method 3545A Pressurized fluid extraction.
- 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, 112–126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.036>
- Vignet, C., Devier, M.H., Le Menach, K., Lyphout, L., Potier, J., Cachot, J., Budzinski, H., Bégout, M.L., Cousin, X., 2014. Long-term disruption of growth, reproduction, and behavior after embryonic exposure of zebrafish to PAH-spiked sediment. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 13877–13887. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2585-5>
- Villa, S., Assi, L., Ippolito, A., Bonfanti, P., Finizio, A., 2012. First evidences of the occurrence of polycyclic synthetic musk fragrances in surface water systems in Italy: Spatial and temporal trends in the Molgora River (Lombardia Region, Northern Italy). *Science of the Total Environment* 416, 137–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.027>
- Vimalkumar, K., Arun, E., Krishna-Kumar, S., Poopal, R.K., Nikhil, N.P., Subramanian, A., Babu-Rajendran, R., 2018a. Occurrence of triclocarban and benzotriazole ultraviolet stabilizers in water, sediment, and fish from Indian rivers. *Science of the Total Environment* 625, 1351–1360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.042>
- Vimalkumar, K., Arun, E., Krishna-Kumar, S., Poopal, R.K., Nikhil, N.P., Subramanian, A., Babu-Rajendran, R., 2018b. Occurrence of triclocarban and benzotriazole ultraviolet stabilizers in water, sediment, and fish from Indian rivers. *Science of The Total Environment* 625, 1351–1360. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.01.042>
- Wang, F., Zhou, Y., Guo, Y., Zou, L., Zhang, X., Zeng, X., 2010. Spatial and temporal distribution characteristics of synthetic musk in Suzhou Creek. *Journal of Shanghai University* 14, 306–311.

<https://doi.org/10.1007/s11741-010-0649-3>

- Wang, J., Pan, L., Wu, S., Lu, L., Xu, Y., Zhu, Y., Guo, M., Zhuang, S., 2016. Recent advances on endocrine disrupting effects of UV filters. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. <https://doi.org/10.3390/ijerph13080782>
- Wang, Q., Kelly, B.C., 2017. Occurrence and distribution of synthetic musks, triclosan and methyl triclosan in a tropical urban catchment: Influence of land-use proximity, rainfall and physicochemical properties. *Science of the Total Environment* 574, 1439–1447. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.091>
- Wentsel, R.S., Lapoint, T.W., Simini, M., Checkai, R.T., Ludwig, D., 1996. Tri service procedural guidelines for ecological risk assessment. Aberdeen Proving Ground, MDUS Army Edgewood Research, Development, and Engineering Center.
- Weston, D.P., Holmes, R.W., Lydy, M.J., 2009. Residential runoff as a source of pyrethroid pesticides to urban creeks. *Environmental Pollution* 157, 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.06.037>
- Wild, S.R., Jones, K.C., 1993. Biological and abiotic losses of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) from soils freshly amended with sewage sludge. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12, 5–12. <https://doi.org/10.1002/etc.5620120103>
- Xu, P., Tao, B., Ye, Z., Zhao, H., Ren, Y., Zhang, T., Huang, Y., Chen, J., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations, compositions, sources, and associated carcinogenic risks to humans in farmland soils and riverine sediments from Guiyu, China. *Journal of Environmental Sciences (China)* 48, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.11.035>
- Yi, X., Li, H., Ma, P., You, J., 2015. Identifying the causes of sediment-associated toxicity in urban waterways in South China: Incorporating bioavailability-based measurements into whole-sediment toxicity identification evaluation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 34, 1744–1750. <https://doi.org/10.1002/etc.2970>
- Ying, G.G., Williams, B., Kookana, R., 2002. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - A review. *Environment International* 28, 215–226. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00017-X](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00017-X)
- Youssef, L., Younes, G., Kouzayha, A., Jaber, F., 2015. Occurrence and levels of pesticides in South Lebanon water. *Chemical Speciation and Bioavailability*. <https://doi.org/10.1080/09542299.2015.1023092>
- 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, 489–515.
- Zeng, E.Y., Bay, S.M., Greenstein, D., Vista, C., Yu, C., Ritter, K., 2003. TOXIC EFFECTS OF POLYCHLORINATED BIPHENYL BIOACCUMULATION IN SEA URCHINS EXPOSED TO CONTAMINATED SEDIMENTS, *Environmental Toxicology and Chemistry*.
- Zeng, Q., Jeppesen, E., Gu, X., Mao, Z., Chen, H., 2018. Distribution, fate and risk assessment of PAHs in water and sediments from an aquaculture- and shipping-impacted subtropical lake, China. *Chemosphere* 201, 612–620. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.031>

- Zeng, X., Mai, B., Sheng, G., Lou, X., Shao, W., An, T., Fu, J., 2008. Distribution of polycyclic musks in surface sediments from the Pearl River Delta and Macao coastal region, South China. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 18–23. <https://doi.org/10.1897/07-106.1>
- Zeng, X., Xu, L., Liu, J., Wu, Y., Yu, Z., 2018. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants/plasticizers and synthetic musks in sediments from source water in the Pearl River Delta, China. *Environmental Toxicology and Chemistry* 37, 975–982. <https://doi.org/10.1002/etc.4040>
- Zhang, A., Zhao, S., Wang, L., Yang, X., Zhao, Q., Fan, J., Yuan, X., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China. *Marine Pollution Bulletin* 113, 592–599. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.005>
- Zhao, L., Hou, H., Zhou, Y.Y., Xue, N.D., Li, H.Y., Li, F.S., 2010. Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Area, China. *Chemosphere* 78, 1285–1293. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.007>

4.2.Occurrence and ecological risk assessment of pharmaceutical products in the Kadicha river in Lebanon

4.2.1. Objectifs et principaux résultats

L'article est centré sur le diagnostic de la contamination des eaux de surface du bassin versant de la rivière Kadicha par les produits pharmaceutiques et l'évaluation du risque environnemental potentiel associé à leur présence. Les arguments qui ont justifié la recherche de ce groupe de contaminants au niveau des eaux de la rivière Kadicha sont :

- L'absence de gestion des médicaments périmés au Liban et leur décharge principalement via les flux de déchets solides domestiques (Massoud et al., 2016),
- La croissance démographique au Nord du Liban suite à l'arrivée des réfugiés syriens (AEMS, 2017) qui peut conduire à une augmentation des usages de médicaments,
- Les décharges des eaux usées municipales (source potentielle de résidus pharmaceutiques) directement dans le cours d'eau de la rivière sans traitement préalable.

Afin d'étudier la présence de résidus de médicaments dans les eaux de la rivière Kadicha, 15 produits pharmaceutiques et 9 de leurs métabolites appartenant aux classes thérapeutiques les plus utilisées dans le monde (antiépileptiques, analgésiques, antibiotiques, benzodiazépines, antidépresseurs, hypolipémiants, bêta-bloquants et substituts d'opiacés) ont été recherchés dans les eaux de surface. Deux campagnes d'échantillonnage ont été effectuées couvrant 12 sites au niveau du bassin versant de la rivière Kadicha, répartis sur des zones impactées par des activités rurales, urbaines et des zones mixtes (résidentielle et agricole).

Six médicaments, un anti-épileptique (carbamazépine), deux analgésiques (acétaminophène et diclofenac), deux antibiotiques (sulfaméthoxazole et ofloxacine) et un bêta-bloquant (atenolol) ont été détectés. La carbamazépine est détectée avec la fréquence la plus élevée. La présence de la carbamazépine, l'ofloxacine et l'atenolol est attribuée aux rejets des eaux usées brutes dans le cours d'eau alors que la présence de la sulfaméthoxazole est associée avec son usage comme médicament vétérinaire au niveau des sites spécifiques. Les niveaux de contamination par les produits pharmaceutiques ont montré une variation spatiale : les concentrations les plus élevées sont observées au niveau de l'aval urbain alors que les niveaux les plus faibles sont mesurées dans l'amont rural. Le risque environnemental potentiel associé à la présence de ces contaminants apparaît plus élevé au

niveau de l'aval urbain. Parmi les médicaments quantifiés dans les eaux, un risque potentiel élevé pour les espèces aquatiques a été identifié pour l'ofloxacine.

Les concentrations de résidus pharmaceutiques de la présente étude sont du même ordre de grandeur que celles retrouvées dans d'autres sites dans des systèmes riverains dans le monde. Les niveaux de contamination par la carbamazépine, le diclofenac et l'acétaminophène sont du même ordre que celles retrouvées dans des études sur des rivières recevant directement des eaux usées brutes (Osorio et al., 2012, Nakada et al., 2007, Campanha et al., 2015). Les niveaux de contamination par le sulfamethoxazole, l'ofloxacine et l'atenolol sont comparables à ceux observés dans des rivières recevant des effluents de STEP (Gros et al., 2007, Yoon et al., 2010).

En conclusion, cet article souligne la nécessité de collecter et de traiter les eaux usées de ce bassin versant afin d'améliorer la situation de l'environnement. Les produits pharmaceutiques détectés mériteraient d'être inclus dans de futurs programmes de surveillance au niveau des eaux de rivières au Liban pour mieux comprendre la situation la situation de la pollution et définir les futures politiques publiques sur la qualité de l'eau au Liban.

4.2.2. Article

Abstract

Contamination of aquatic systems with pharmaceuticals represents a rising concern. The Kadicha river in Northern Lebanon is an illustrative example of a small mediterranean river affected by rapid urbanization and population growth. This paper reports the first study on occurrence and ecological risk assessments on selected pharmaceuticals and their metabolites within the Kadicha river. For this purpose, surface water samples were collected over two sampling campaigns with twelve sites impacted by urban, rural and mixture land uses (residential and agricultural zones) within the Kadicha river basin. Among the studied pharmaceuticals, six compounds (carbamazepine, diclofenac, acetaminophen, sulfamethoxazole, ofloxacin and atenolol) were detected at detection frequency that varies according to the sampling sites. Carbamazepine was the most frequently detected compound and showed the highest concentrations (not detected to 290.70 ng/L). The presence of pharmaceuticals carbamazepine, ofloxacin (not detected to 190 ng/L) and atenolol (not detected to 93.22 ng/L) was related to raw wastewater inputs in water body while the presence of sulfamethoxazole (not detected to 23.03 ng/L) was associated with its usage in specific sites with livestock activity. The highest concentrations were observed in the urbanized downstream area while the lowest concentrations were within the rural upstream area. Thus the urbanized downstream area present the highest potential risks for aquatic species. Moreover, ofloxacin may pose high ecotoxicological risks in this watershed. The levels of contamination with pharmaceuticals was in the same range than those reported in the literature. The levels of carbamazepine, diclofenac and acetaminophen were similar to concentrations found in sites receiving raw wastewaters while the concentrations of sulfamethoxazole, ofloxacin and atenolol were similar to concentrations noticed in sites receiving treated wastewaters. This paper highlights the need to collect and treat wastewater in this watershed in order to improve the situation for health and the environment. Monitoring programs on pharmaceutical compounds in Lebanese river waters are needed to better understand the pollution situation and to make future public policies on water quality in Lebanon.

Keywords: Kadicha river, pharmaceuticals, wastewaters, environmental risk assessment, urbanization.

1. Introduction

Pharmaceutical products constitutes a group of compounds of emerging concern to aquatic systems due to their increasing and continuous use, and to their known and unknown adverse effects for aquatic species exposed to a cocktail of contaminants including pharmaceuticals ((Osorio et al., 2012), (Madureira et al., 2012), (Deblonde and Hartemann, 2013), (Petersen et al., 2014)). The continuous synthesis of new drugs and the growth of elderly population are major reasons for high pharmaceutical consumption (European Community, 2013). The main route of entry of pharmaceutical compounds into the aquatic environment is through wastewater treatment plant effluents due to their incomplete elimination with conventional treatment methods (Conley et al., 2008). Some pharmaceuticals (atenolol, diclofenac, ibuprofen and carbamazepine) are considered by the Global Water Research Coalition of high priority compounds for studies about their occurrence and risk assessment (Global Water Research Coalition, 2008). Hence, the occurrence of pharmaceuticals in surface waters have been widely studied in many countries ((Nakada et al., 2007), (Vieno et al., 2007), (Gros et al., 2007), (Yoon et al., 2010), (Osorio et al., 2012), (Campanha et al., 2015), (Matongo et al., 2015), (Branchet et al., 2019)). However, their occurrence information is very scarce in Lebanon (Mokh et al., 2017).

A previous study regarding highly urbanized areas in North Lebanon pointed out that contamination of lebanese river waters with pharmaceutical residues is related to human, agricultural and farm activities (Mokh et al., 2017). The Kadicha river in north Lebanon also known by “Abou Ali” is a small mediterranean river affected by rapid urbanization and population growth. The Kadicha river is characterized by a Mediterranean climate with a moderately warm and dry summer and autumn, and moderately cold, windy, and wet winters with precipitations occurring between November and March (Massoud et al., 2006). The river land use watershed is mixing urban, discontinuous urban and rural areas with agricultural and livestock activities with small industrial facilities. The residential wastewaters are discharged directly to the flood channel without prior treatment (Naja and Volesky, 2013). In addition, the downstream of the watershed have shown a population growth after the arrival of Syrian refugees in recent years (AEMS, 2017) which may lead to an increase of drug consumption. Therefore, this watershed turns into an illustrative example of an anthropogenic mediterranean small river. Furthermore, pharmaceuticals are not part of monitoring programs and are not regulated by environmental laws in Lebanon, thus studies related to their occurrence can be used as an initial tool for

future dataset that can help in making future public policies on water quality in Lebanon. In this context, the present study aims i) to investigate the occurrence and spatial distribution of some pharmaceuticals within the Kadicha river and ii) to evaluate their potential toxicological impacts on local environment. For this purpose, fifteen pharmaceuticals (carbamazepine, codeine, ibuprofen, ketoprofen, diclofenac, acetaminophen, ofloxacin, sulfamethoxazole, diazepam, oxazepam, venlafaxine, pravastatin, atenolol, propranolol, lorazepam and norbuprenorphine) and nine of their metabolites (codeine 6βD glucuronide, 1-hydroxy-ibuprofen, carboxy-ibuprofen, oxazepam, oxazepam glucuronide, fenobric acid, buprenorphine glucuronide, norbuprenorphine and norbuprenorphine glucuronide) were selected. The selection of the pharmaceuticals was based on their detection in surface waters worldwide ((Hughes et al., 2013), (Campanha et al., 2015)) their representativeness of therapeutic classes (anti-epileptics, analgesics, antibiotics, benzodiazepines, antidepressants, lipid lowering, beta-blockers and opiate substitutes) consumed in large amounts and to identify some metabolites (Branchet et al., 2019). These compounds were analyzed in water samples collected over 2 period sampling surveys (February and November) from 12 sampling sites within Kadicha river basin.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

Carbamazepine, codeine, ibuprofen, carboxy-ibuprofen, acetaminophen, fenobric acid, norbuprenorphine, norbuprenorphine glucuronide, venlafaxine, codeine 6βD glucuronide and buprenorphine glucuronide were purchased from Sigma-Aldrich. Diclofenac, ofloxacin, sulfamethoxazole, diazepam, 1-hydroxy-ibuprofen, lorazepam, pravastatin, atenolol, propranolol, oxazepam and oxazepam glucuronide were purchased from LGC. Ketoprofen was purchased from Santa Cruz Biotechnology. Selected pharmaceuticals and their metabolites were corrected with fourteen internal standards: carbamazepine D8, codeine D6, ibuprofen D3, oxazepam D5, acetaminophen D4, atenolol D7, norbuprenorphine D3, codeine 6βD glucuronide D3 (purchased from Sigma-Aldrich), ofloxacin D3, diclofenac D4, sulfamethoxazole D4, diazepam D5, oxazepam glucuronide D5 and venlafaxine D6 (purchased from LGC). All the molecules were purchased at analytical level (purity > or equal to 95%). Methanol used for stock (100 mg/L) and working solutions (range 5-500 ng/L) and acetonitrile were purchased from Carlo Erba (Val de Reuil, France). Glass bottles previously rinsed (with dichloromethane and acetone) and steamed at 450 °C were used for water sampling. Nylon membrane filters (0.22 μm pore size, purchased from Nylaflo™, Michigan, USA) were used to filter chromatographic solvents. Glass fiber filters (GF/F) (0.7 μm pore size, purchased from Whatman) were used to filter water samples. Nanosep MF centrifuge filters (0.22 μm

pore size, purchased from PALL Life Sciences Michigan, USA) were used for extracts filtration before their injection.

2.2. Study area and sampling

The Kadicha river has a length of 44.5 km, an average annual discharge of 262 million m³ and basin draining a total of 484 km² (SOER, 2001). The upstream of the river is dominated by agricultural surfaces with some discontinuous urban tissues while the downstream is mainly urbanized. The land use of the river and the sampling sites are presented in figure 1.

Twelve sampling sites were selected: three sites (Koussba (Ks), Bshennine (Bs) and Bkeftine (Bk)) in the rural upstream area designated RU and four sites (Meryata (Myt), Ardeh (Ar), Al Merdechyeh (Mr) and Zgharta (Zgh)) were in the discontinuous urbanized upstream area designated DUU. These 2 areas are influenced by agricultural activities with DUU area gathering a higher density of population than RU area. Five sites were in the urbanized downstream area designated UD occupied by the city of Tripoli (Abou Samra (T-Ab1 and T-Ab2), Al Marjeh (T-Mj) and the estuary (EAA-1 and EAA-2)). Tripoli is highly urbanized and its population has increased after the Syrian crisis. According to UNHCR, the number of Syrian refugees in Tripoli registered as of 30 June 2016, including 7 per cent of non-registered displaced Syrians living in informal settlements, reached 52350 (or 13644 families) (AEMS, 2017). The sewage of Tripoli city is discharged into surface water streams or directly through short sea outfalls without prior treatment (Naja and Volesky, 2013).

Surface waters (10-50 cm) were collected during 3 days in September 2017 (the end of the dry season) and in November 2017 (the beginning of the wet season) in accordance with the Aquaref methods (AQUAREF, 2017). Samples were kept cool on ice until their transportation to the laboratory where they were kept in the fridge at 4°C until extraction within 24h.

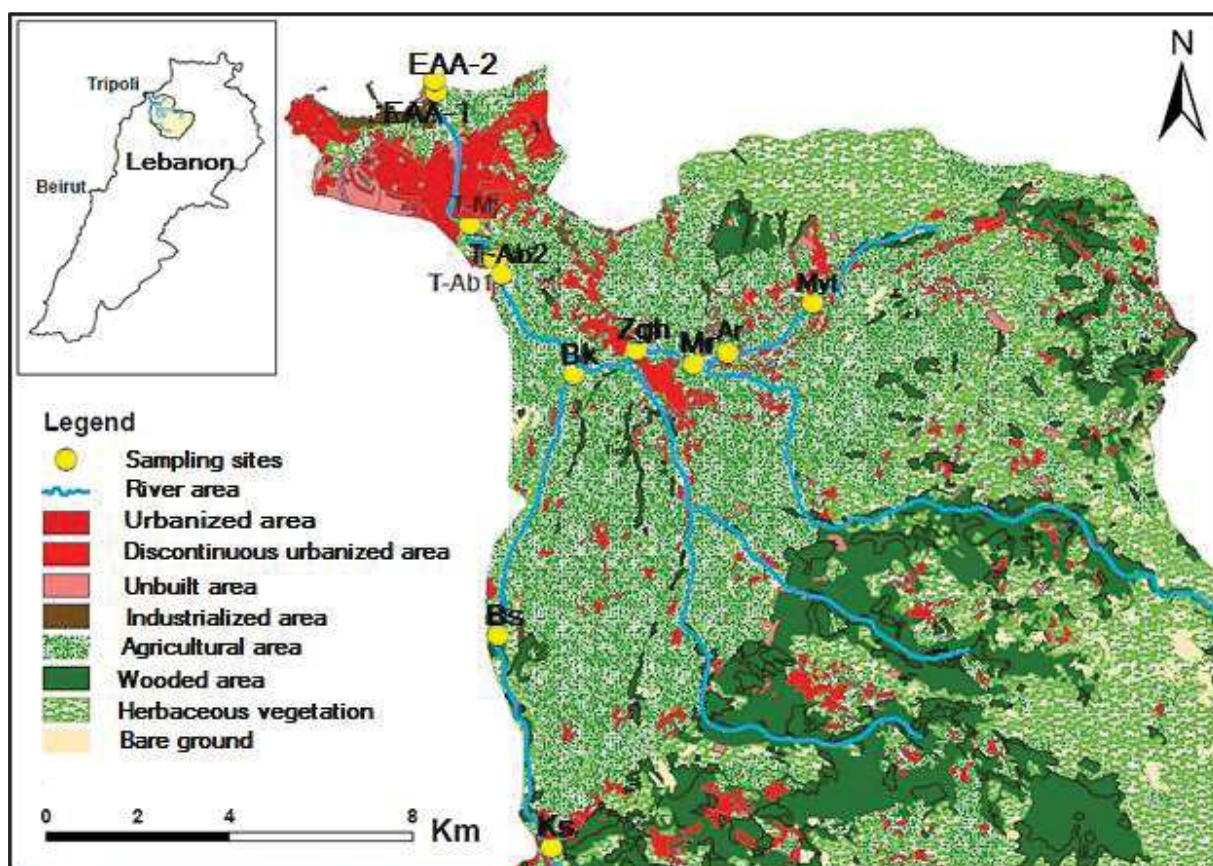


Figure 1. Map with sampling points of the Kadicha River (land use is provided by CNRS, 2010 (National Center for Scientific Research in Lebanon)). The sites are presented by their code: Ks for Koussba, Bs for Bshennine, Bk for Bkeftine, Myt for Meryata, Ar for Ardeh, Mr for Al Merdechyeh, Zgh for Zgharta, T-Ab 1 and 2 for Abou Samra, T-Mj for Al Marjeh, EAA-1 and 2 for the estuary.

2.3. Water extraction and analysis

Surface water samples were filtered with Whatman filters then spiked with a mixture solution of internal standards to reach a final concentration of 100 ng/L. Water extraction was performed with SPE method using Oasis HLB cartridges, previously conditioned with methanol followed by ultra-pure water at a flow rate of approximately 5 mL/min. Elution of analytes was done with 10 mL of methanol. After the evaporation of the extracts at 35°C under a stream of nitrogen just to dryness, 200 µL of acetonitrile: ultrapure water were added (2:98, v/v) and then filtered before their injection.

Analysis of the samples was performed using an Exactive LC-HRMS (Thermo Fisher Scientific) with an HPLC Accela 1250 Pump and a degasser (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA) equipped with an analytical column (KinetexBiphenyl, 100 x 2.1 mm; 2.6 µm particle size, Phenomenex). The analysis was done using the method reported by Branchet et al., (2019). The method can briefly be described as follow: Acetonitrile and water were used in mobile phases and the separation was carried

out at a flow rate of 400 μ L / min. Ion fragmentation was applied in MS / MS mode with a High Energy Collision Dissociation (HCD) cell set at 10 and 20 eV. Each compound has been identified according to: (1) retention time; (2) the mass accuracy (maximum deviation of 5 ppm) of protonated (M-H)⁺ or deprotonated (M-H)⁻ molecules in MS / MS mode; (3) the identification of at least one ion fragment with a mass accuracy <5 ppm in MS / MS mode and (4) the satisfied ion ratio between the ion fragment and the parent ion for each molecule. The analytical results were exploited with Thermo Scientific Xcalibur software.

2.4. Statistical tests and risk assessment

Statistical analyses were done with the software package SPSS (Statistical Package for Social Sciences) version 22.0. Independent samples T-test was used to investigate differences between the two months surveys.

The evaluation of the potential risk for the quantified pharmaceutical compounds in waters was performed based on the hazard quotients (HQs). HQs were calculated at each of sampling sites by dividing the measured environmental concentration (MEC) obtained from this study by the predicted no effect concentration (PNEC) for freshwater species. PNEC values were calculated following the recommendations of the European REACH legislation (European Chemicals Agency., 2016) by dividing ecotoxicity data (effective concentration for 50 % of test organisms, EC₅₀) for the most sensitive taxa by an arbitrary safety factor of 1000. EC₅₀ values for the molecules carbamazepine, acetaminophen, sulfamethoxazole and atenolol were obtained from the ECOTOX database of the US EPA combined with the study of Minguez et al., (2016). For the molecules diclofenac and ofloxacin, EC₅₀ values were obtained from the study of Ferrari et al., (2004). Ecotoxicity data and species selected for calculation of PNEC are reported in table 1. For data interpretation, the hazard quotients for each contaminant was followed as recommended by (Hernando et al., 2006):

$HQ < 0.01$ indicates that the compound has no ecological risk;

$0.01 \leq HQ < 0.1$ indicates low risk;

$0.1 \leq HQ < 1$ indicates median risk;

$HQ \geq 1$ indicates high ecological risk.

Table 1. Ecotoxicological data used for HQ calculations.

Pharmaceutical	Organism	EC 50 (ng/L)	Arbitrary factor	PNEC (ng/L)	Refernces
Carbamazepine	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	100000000	1000	100000	ECOTOX (US EPA)
Diclofenac	<i>Synechococcus leopolensis</i>	14500000	1000	14500	(Ferrari et al., 2004)
Acetaminophen	<i>Pimephales promelas</i>	814000	1000	814	ECOSAR
Sulfamethoxazole	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	1120000	1000	1120	ECOTOX (US EPA)
Ofloxacin	<i>Synechococcus leopolensis</i>	16000	1000	16	(Ferrari et al., 2004)
Atenolol	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	100000000	1000	100000	ECOTOX (US EPA)

3. Results and discussion

3.1.Detection frequencies and distribution of pharmaceutical products

Among the molecules of interest, six pharmaceuticals (carbamazepine, diclofenac, acetaminophen, sulfamethoxazole, ofloxacin and atenolol) belonging to four therapeutic classes (anti-epileptics, analgesics, antibiotics and beta-blockers) were detected at least twice in surface water samples during the campaign of September. Three of them were detected during the survey of November (carbamazepine, ofloxacin and atenolol). The survey of November was conducted at the beginning of the wet season after the first precipitations (126 mm) (Merhabi et al., 2019). T-tests conducted to find whereas there is statistical differences between the concentrations of carbamazepine, ofloxacin and atenolol throughout the two campaigns revealed that the concentrations were not statistically different between the two surveys.

Concentration of the detected pharmaceuticals within the three groups of sites (RU, DUU and UD) during the 2 campaigns are shown in table 2. The concentrations of the six pharmaceuticals varied from not detected to 1055.61 ng/L (diclofenac found at the estuary). Among the six pharmaceuticals, the antiepileptic carbamazepine was the most frequently detected. Carbamazepine is poorly removed from wastewaters by conventional methods in wastewater treatment plants and once released in the aquatic environment it is considered a relatively persistent and widespread contaminant ((Andreozzi et al., 2002), (Hai et al., 2018)). Moreover, carbamazepine is used as a marker of wastewater inputs in surface waters (Pongmala et al., 2015). In the Kadicha river basin, due to the absence of wastewater treatments, carbamazepine can be considered a tracer of anthropogenic activities. The analgesic acetaminophen, showed the lowest detection frequency and the lowest concentration among pharmaceuticals. Acetaminophen is widely used in human and veterinary medicine and is considered the most widely used common pain reliever (Barra Caracciolo et al., 2015). Analgesics and pain relievers constituted

over 55% of the over-the-counter medications stored in households in Lebanon (Massoud et al., 2016). These findings may be due to the short half-life of acetaminophen against biodegradation in river waters (Yamamoto et al., 2009). Yamamoto et al., have reported that 80% of acetaminophen undergo biodegradation process in a period of 72h ($t_{1/2}$ of 2.1 days) in river water experiments (Yamamoto et al., 2009). Indeed, biodegradation is the most significant natural attenuation of acetaminophen over a short period of time in aqueous environment due to its alkalinity ($pK_a = 9.7$) ((Lin et al., 2010), (Yu and Chu, 2009)). Thus acetaminophen consumed in large quantities without prescription is detected in the Kadicha river basin at the lowest concentrations due to its biodegradation in river waters. Diclofenac was used in Lebanon under prescription (Massoud et al., 2016) and despite its probably less use than acetaminophen it was more frequently detected and at higher concentrations than acetaminophen in the present study. The higher stability of diclofenac which has a low removal rates in wastewater treatment plants may be an additional cause (Gros et al., 2009). Moreover it has been proved that the degradation of diclofenac in river waters is slow (by a factor of 20% after 3 weeks) (Loos et al., 2009). The biotic degradation of carbamazepine, acetaminophen and diclofenac will differently occurred in the Kadicha river and the concentration of the pharmaceuticals will depends from the amount of consumption and the stability of the molecule in the aquatic environment.

The detection frequencies and the concentrations of pharmaceuticals showed a variation within the three studied groups of sites (table 2). Carbamazepine, acetaminophen, ofloxacin and atenolol were the most frequently detected within the urbanized downstream area and diclofenac showed similar detection frequencies within the discontinuous urbanized upstream and the urbanized downstream areas. In terms of contamination levels, concentrations of pharmaceuticals were the most elevated within the urbanized downstream area (range <5 to 1055.61 ng/L) except for sulfamethoxazole which was detected and quantified only within the rural upstream area (range 16.47 to 23.03 ng/L). The antibiotic sulfamethoxazole is used in veterinary practice, aquaculture and livestock breeding both for treating diseases promoting growth (Drillia et al., 2005). Its occurrence solely within the rural upstream area may be associated with its veterinary usage in this area influenced by agricultural and livestock activities. The concentrations of carbamazepine, selected as a tracer of anthropogenic activities, are presented along the 12 studied sites in figure 2. The sites within the rural upstream area showed the lowest levels of concentration except for the site Bk (127.91 ng/L) in the vicinity of an open area dumpsite. The highest concentrations were found in the sites T-Ab1 (234.97 ng/L) and EAA-2 (290.70 ng/L) within the urbanized downstream and in the site Ar (121.69 ng/L) in the discontinuous urbanized

upstream area. These findings may indicate that higher concentrations of carbamazepine are likely to be associated with higher population in urban areas.

The distribution of other pharmaceuticals will be then discussed within the urbanized downstream area. The concentrations of compounds with the highest detection frequencies within the urbanized downstream area, atenolol and ofloxacin, are shown in figure 3A and 3B. The distribution of contamination levels showed similar profiles for the two compounds. The highest concentrations were observed within the site T-Ab1 with concentrations of atenolol and ofloxacin of 70.07 ng/L and 190 ng/L respectively. The density of buildings within this site is higher than in the four other sites in this area. Thus, the volume of sewage inputs in the river waters can be higher than in other sites. These results can indicate that the occurrence of ofloxacin and atenolol can be associated with domestic wastewaters inputs in the Kadicha river.

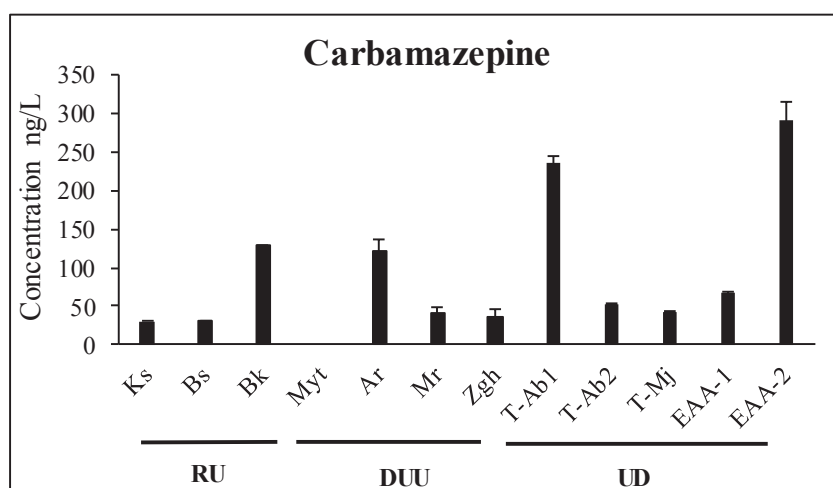


Figure 2. Distribution of carbamazepine concentrations within the three groups of sites sites RU (Ks, Bs and Bk), DUU (Myt, Ar, Mr and Zgh) and UD (T-Ab1, T-Ab2, T-Mj, EAA-1 and EAA-2).

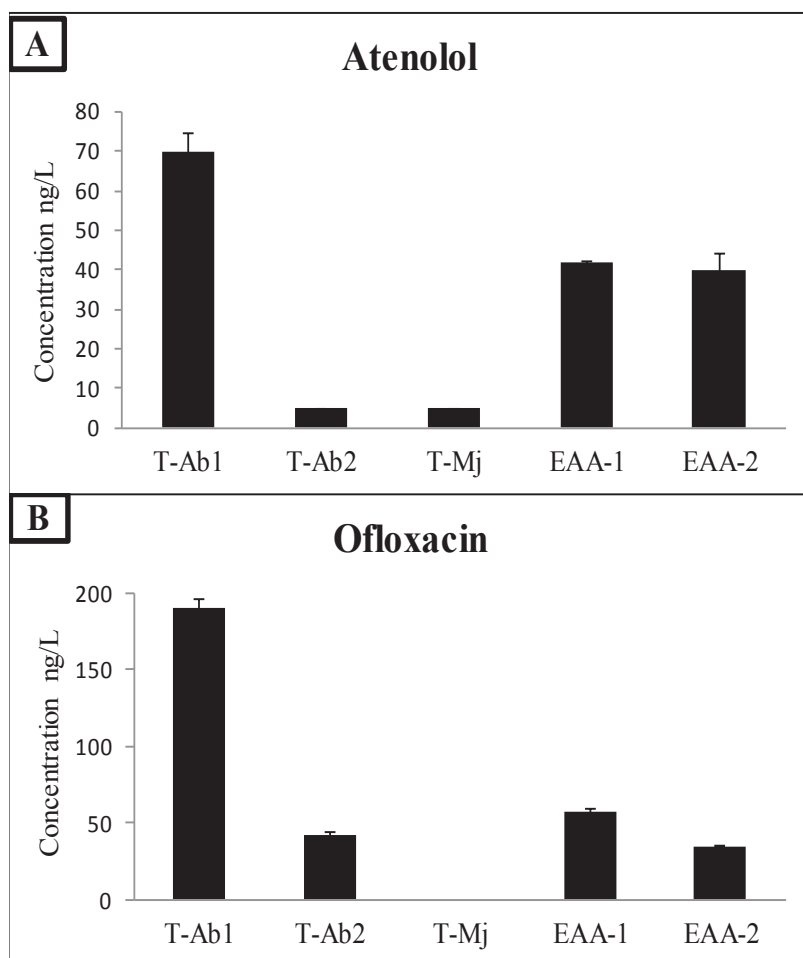


Figure 3. Distribution of pharmaceuticals concentrations Atenolol (A) and Ofloxacin (B) within the urbanized downstream area.

Table 2. Minimum, maximum, median and detection frequencies (d.f) of pharmaceutical residues detected in the Kadicha river water according to the area: RU (rural upstream), DUU (discontinuous urbanized upstream) and UD (urbanized downstream). A: results for the campaign of September and B: results for the campaign of November. Concentrations are in ng/L.

A		RU				DUU				UD			
Pharmaceutical		min	max	median	d.f%	min	max	median	d.f%	min	max	median	d.f%
<i>Anti-epileptic</i>													
Carbamazepine		30.77	127.91	31.71	100%	<5	121.69	38.76	75%	43.56	290.70	66.77	100%
<i>Analgesic</i>													
Diclofenac		<10	<10	<10	0%	<10	139.86	47.96	67%	<10	1055.61	52.59	60%
Acetaminophen		<5	<5	<5	0%	<5	<5	<5	0%	<5	242.02	<5	40%
<i>Antibiotic</i>													
Sulfamethoxazole		16.47	23.03	19.76	100%	<2	<5	<5	67%	<2	<5	<2	20%
Ofloxacin		<5	40.04	<5	33%	<5	33.84	18.25	50%	<5	190.00	41.93	80%
<i>Beta-blockers</i>													
Atenolol		<2	<2	<2	0%	<2	93.22	25.60	75%	4.86	70.07	40.06	100%
B		RU				DUU				UD			
Pharmaceutical		min	max	median	d.f%	min	max	median	d.f%	min	max	median	d.f%
<i>Anti-epileptic</i>													
Carbamazepine		13.14	15.60	14.26	100%	37.38	69.58	60.97	100%	27.58	83.03	64.31	100%
<i>Antibiotic</i>													
Ofloxacin		<5	24.30	23.47	67%	<5	26.09	<5	33%	<5	58.54	51.55	80%
<i>Beta-blockers</i>													
Atenolol		<5	<5	<5	0%	<5	78.13	<5	25%	<5	38.92	<5	40%

<MDL: lower than the method detection limit; <MQL: lower than the method quantification limit; the values of MDL are 5 ng/L for carbamazepine, 10 ng/L for diclofenac, 5 ng/L for acetaminophen, 2 ng/L for sulfamethoxazole, 5 ng/L for ofloxacin and < 2 ng/L for atenolol; the values of MQL are 10 ng/L for carbamazepine, 15 ng/L for diclofenac, 10 ng/L for acetaminophen, 5 ng/L for sulfamethoxazole, 10 ng/L for ofloxacin and 5 ng/L for atenolol.

3.2. Ecotoxicological implications

A preliminary risk assessment was performed for the 6 pharmaceutical compounds. The hazard quotients (HQs) for aquatic species were calculated for every sampling site when the compounds were quantified (Table 3). Carbamazepine and atenolol showed HQs values lower than 0.01 on every sampling site. Thus they do not pose ecological risks for aquatic species within the Kadicha river basin. At all sites, diclofenac showed HQs values lower than 0.01 except for the estuary (0.07 at site EAA-2). This suggests that diclofenac may pose low risks for aquatic species in the estuary. HQs values for acetaminophen were higher than 0.01 when this molecule was quantified (0.30 and 0.07 at sites T-Ab1 and EAA-1 respectively). Similarly, HQs values for sulfamethoxazole were higher than 0.01 when it was quantified (0.02 and 0.014 at sites Ks and Bs respectively). This suggests that acetaminophen may pose low risks for aquatic species within the estuary and median risks in the site T-Ab1 within the urbanized downstream area, while sulfamethoxazole may pose low risks at sites Ks and Bs in the rural upstream area. Among the six pharmaceuticals, the highest values of HQs correspond to ofloxacin (from 1.97 at site Zgh to 11.88 at site T-Ab1). Moreover HQs for ofloxacin were higher than 1 when this molecule was quantified (at sites Mr, Zgh, Bk, T-Ab1, T-Ab2, EAA-1 and EAA-2). Thus ofloxacin may pose high ecological risks in the Kadicha river basin.

Table 3. Hazard quotients of pharmaceuticals quantified on each sampling site. Hazard quotients presented in blue indicate to no ecological risk, in green indicate to a low ecological risk, in yellow to a median risk and in red to a high risk.

Area	Site	Carbamazepine	Diclofenac	Acetaminophen	Sulfamethoxazole	Ofloxacin	Atenolol
DUU	Myt						
	Ar	0.00	0.01				0.00
	Mr	0.00	0.00			2.12	0.00
	Zgh	0.00				1.97	0.00
RU	Ks	0.00			0.02		
	Bs	0.00			0.01		
	Bk	0.00				2.50	
UD	T-Ab1	0.00		0.30		11.88	0.00
	T-Ab2	0.00	0.00			2.62	0.00
	T-Mj	0.00	0.01				0.00
	EAA-1	0.00		0.07		3.61	0.00
	EAA-2	0.00	0.07			2.14	0.00

Joint effects must be considered since pharmaceutical compounds are usually present in mixture in waters (Ginebreda et al., 2010). Thus the sum of the HQs (Σ HQs) for the 6 pharmaceuticals was calculated. The spatial distribution of Σ HQs of pharmaceutical contaminants in the Kadicha river basin,

are shown in figure 4. The highest values were observed within the sites T-Ab1, T-Ab2 and EAA-1 in the urbanized downstream area. This suggests that the urbanized downstream area of the Kadicha river may pose the highest potential risks for aquatic species. Surprisingly, the value of ΣHQs within the sites Bk was higher than in the sites within the discontinuous urbanized upstream area and the sites EAA-2 and T-Mj in the urbanized downstream area. This is due to the contribution of the HQ of ofloxacin found at higher concentrations within this site.

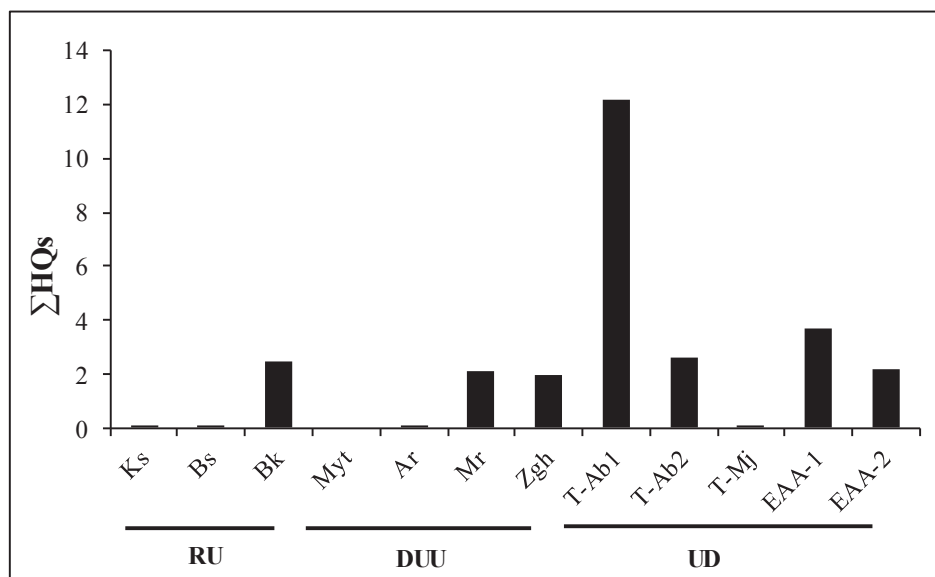


Figure 4. Spatial distribution of ΣHQs of the six pharmaceuticals (carbamazepine, diclofenac, acetaminophen, sulfamethoxazole, ofloxacin and atenolol) within the 12 studied sites of the Kadicha river basin.

3.3. Comparison with the local and international context

The levels of contamination with pharmaceuticals in surface waters in Lebanon and worldwide are reported in table 4. There is a lack of research on the occurrence of pharmaceuticals in Lebanese river waters. Only one study has been conducted on the occurrence of pharmaceuticals within 18 rivers in different regions in Lebanon (Mokh et al., 2017). However the Kadicha river basin was not studied and only two pharmaceuticals (sulfamethoxazole and ofloxacin) were in common with the target compounds in the present study. Concentration levels of ofloxacin in lebanese river waters in the study of (Mokh et al., 2017) (exhibiting maximum values of 148 ng/L) were in the same range of its concentration in the present study. Sulfamethoxazole not detected in the study of Mokh et al., (2017), was quantified in the present study. Since agricultural and livestock activities were present in the study of Mokh et al., different treatment was applied or the sampling was conducted in a period without treatment.

Contamination levels of carbamazepine, acetaminophen and sulfamethoxazole were lower than those found in Msunduzi river in South Africa highly polluted with pharmaceutical residues (Matongo et al., 2015). However, carbamazepine and diclofenac levels were similar to those found in Llobregat river in Spain (1.2 to 266.7 ng/L for carbamazepine and 0.4 to 785.9 ng/L for diclofenac) receiving extensive urban and industrial wastewater discharges (1.2 to 266.7 ng/L for carbamazepine and 0.4 to 785.9 ng/L for diclofenac) (Osorio et al., 2012). Carbamazepine levels were also similar to concentrations in Monjolinho river, in Brazil (<0.5 to 215.4 ng/L) receiving effluents from wastewater treatment plants and non-treated sewage (Campanha et al., 2015). Acetaminophen levels were in the same range of concentrations found in Tone river in Japan (up to 110 ng/L) receiving domestic and agricultural treated and raw wastewaters (Nakada et al., 2007), but lower than concentrations found in Cameroun rivers which receives hospitals effluents in addition to domestic treated and raw wastewaters (Branchet et al., 2019) and lower than concentrations found in Llobregat river (Osorio et al., 2012). The concentrations of antibiotics (sulfamethoxazole and ofloxacin) were lower than levels found Llobregat river (Osorio et al., 2012). Ofloxacin concentrations were similar to concentrations found in Ebro river in Spain (concentration up to 146 ng/L) (Gros et al., 2007) and sulfamethoxazole and atenolol concentrations were in the same range of concentrations found in Han river in South Korea (up to 61 ng/L and 50 ng/L for sulfamethoxazole and atenolol respectively) (Yoon et al., 2010). The two rivers receives effluents from WWTP ((Gros et al., 2007), (Yoon et al., 2010)). These results suggests that the levels of carbamazepine, diclofenac and acetaminophen in the present study were more similar to sites receiving raw wastewaters while the concentrations of sulfamethoxazole, ofloxacin and atenolol were more similar to sites receiving treated wastewaters.

The concentration levels of pharmaceuticals in the present study do not exceed the concentrations reported in the literature. Moreover, concentration of each pharmaceutical compound showed important variations between the sites reported from the literature. For example, carbamazepine maximum concentrations varied from several ng/L in Japan (Yoon et al., 2010) to > 1000 ng/L in South Africa (Matongo et al., 2015). The contexts of the sites reported from the literature were similar with the presence of urban wastewater inputs in water bodies. Thus, the differences between levels of contamination may be attributed to the consumption habits and the volume of wastewater discharges in a geographical zone.

Table 4. Concentration levels of pharmaceuticals found in Lebanon and worldwide in surface waters (ng/L).

Reference	This study	(Mokh et al., 2017)	(Yoon et al., 2010)	(Nakada et al., 2007)	(Gros et al., 2007)	(Osorio et al., 2012)	(Vieno et al., 2007)	(Branchet et al., 2019)	(Matongo et al., 2015)	(Campanha et al., 2015)
Site	Lebanon, Kadicha river	Lebanon, 18 rivers in the regions of Mount Lebanon, North of Lebanon, South of Lebanon, Baalbeck, Nabatyeh and Bekaa	South Korea, Han river	Japan, Tone river (maximum concentration)	Spain, Ebro river	Spain, Llobregat river	Finland, Vantaa river	Cameroun, Méfou, Mfoundi, Biyeme, Olézoa and Ossongoé rivers	South Africa, Msunduzi river	Brazil, Monjolinho river
Circumstances		Urbanized area-receives effluents from WWTP and non treated domestic and industrial wastewaters	Urbanized area-receives effluents from WWTP	Urbanized area-receives domestic and agricultural treated and non treated wastewaters	Urbanized area-receives effluents from WWTP	Urbanized area-receives urban and industrial wastewaters	Urbanized area-receives effluents from WWTP	Urban and peri urban areas-receives effluents from hospitals and from WWTP and domestic non treated wastewaters	Urbanized and highly industrialized area-receives poor treated municipal wastewaters	Urbanized and agricultural area-receives urban runoff, treated and non treated urban sewage
<i>Anti-epileptic</i> Carbamazepine	ND-291	NA	8.4-68	15	11-90	1.2-266.7	21-80	ND-193	130±790-3240±670	<0.5-215.4
<i>Analgesics</i> Diclofenac	ND-1056	NA	0.87-30	3,3	ND-50	0.4-785.9	10-55	ND-419	NA	<0.04-385.6
Acetaminophen	ND-242	NA	NA	110	NA	4.4-1059.8	NA	ND-5660	990±5350-1740±4350	NA
<i>Antibiotics</i> Sulfamethoxazole	ND-23	ND	0.25-61	NA	22-169	0.2-1500	NA	ND-124	ND-5320±630	NA
Ofloxacin	ND-190	9-148	NA	NA	ND-146	ND-488.4	NQ-5	ND-29	NA	NA
<i>Beta-blocker</i> Atenolol	ND-93	NA	2.4-50	46	160-465	0.0-251.2	17-55	ND-16	NA	<0.04-8199
ND:		not		detected;		NA:		not		analysed.

4. Conclusion

In this paper, we have reported first data about the occurrence and ecological risk assessments of pharmaceuticals in the Kadicha river. Among fifteen selected pharmaceuticals and nine of their metabolites, only six pharmaceuticals (carbamazepine, diclofenac, acetaminophen, sulfamethoxazole, ofloxacin and atenolol) occurred in surface river waters. The detection frequency and the concentrations of the six pharmaceuticals showed a spatial variation. The highest concentrations were observed in the urbanized downstream area while the lowest concentrations were within the rural upstream area. The presence of carbamazepine, ofloxacin and atenolol in the river waters was associated with urbanization and inputs of raw wastewaters while sulfamethoxazole presence was related to its veterinary usage. The occurrence of analgesics, diclofenac and acetaminophen, was affected by their degradation properties in riverine waters. The levels of contamination correspond to those reported in literature. The highest potential risks for aquatic species were within the urbanized downstream area highly urbanized. Significant efforts should be made to collect and treat wastewater in this watershed in order to improve the situation for health and the environment. Monitoring programs on pharmaceutical compounds in Lebanese river waters are needed to better understand the pollution situation and to make future public policies on water quality in Lebanon.

References

- AEMS, 2017. The impact of The syrian crisis on the lebanese power sector and priority recommendations.
- Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A., 2002. Carbamazepine in water: Persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research* 36, 2869–2877. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00500-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00500-0)
- AQUAREF, 2017. Opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE.
- Barra Caracciolo, A., Topp, E., Grenni, P., 2015. Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.11.040>
- Branchet, P., Ariza Castro, N., Fenet, H., Gomez, E., Courant, F., Sebag, D., Gardon, J., Jourdan, C., Ngounou Ngatcha, B., Kengne, I., Cadot, E., Gonzalez, C., 2019. Anthropic impacts on Sub-Saharan urban water resources through their pharmaceutical contamination (Yaoundé, Center Region, Cameroon). *Science of the total environment* 660, 886–898.
- Campanha, M.B., Awan, A.T., de Sousa, D.N.R., Grosseli, G.M., Mozeto, A.A., Fadini, P.S., 2015. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 7936–7947. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3929-x>

- CNRS, 2010 (National Center for Scientific Research in Lebanon).
- Conley, J.M., Symes, S.J., Schorr, M.S., Richards, S.M., 2008. Spatial and temporal analysis of pharmaceutical concentrations in the upper Tennessee River basin. *Chemosphere* 73, 1178–1187. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.062>
- Deblonde, T., Hartemann, P., 2013. Environmental impact of medical prescriptions: Assessing the risks and hazards of persistence, bioaccumulation and toxicity of pharmaceuticals. *Public Health*. <https://doi.org/10.1016/j.puhe.2013.01.026>
- Drillia, P., Dokianakis, S.N., Fountoulakis, M.S., Kornaros, M., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., 2005. On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials* 122, 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.009>
- EC European Community, 2013. DIRECTIVE 2013/39/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 August 2013.
- European Chemicals Agency., 2016. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Part E : risk characterisation. ECHA.
- Ferrari, Beno., Mons, R., Vollat, B., Frayssé, Beno., Paxé, N.U., Giudice, R. LO, Pollio, A., Garric, J., 2004. ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT OF SIX HUMAN PHARMACEUTICALS: ARE THE CURRENT ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT PROCEDURES SUFFICIENT FOR THE PROTECTION OF THE AQUATIC ENVIRONMENT? *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1344–1354.
- Ginebreda, A., Muñoz, I., de Alda, M.L., Brix, R., López-Doval, J., Barceló, D., 2010. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environment International* 36, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.003>
- Gros, M., Petrović, M., Barceló, D., 2007. Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the ebro river basin (northeast Spain). *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 1553–1562. <https://doi.org/10.1897/06-495R.1>
- GWRC - Global Water Research Coalition, 2008. Development of an international priority list of pharmaceuticals relevant for the water cycle. Global Water Research Coalition.
- Hai, F.I., Yang, S., Asif, M.B., Sencadas, V., Shawkat, S., Sanderson-Smith, M., Gorman, J., Xu, Z.Q., Yamamoto, K., 2018. Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in Water: Occurrences, Toxicological Effects, Regulations and Removal by Wastewater Treatment Technologies. *Water* (Switzerland). <https://doi.org/10.3390/w10020107>
- Hernando, M.D., Mezcua, M., Fernández-Alba, A.R., Barceló, D., 2006. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments, in: *Talanta*. Elsevier, pp. 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.037>
- Hughes, S.R., Kay, P., Brown, L.E., 2013. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es3030148>

- Lin, A.Y.C., Lin, C.A., Tung, H.H., Chary, N.S., 2010. Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials* 183, 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.017>
- Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G., 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* 157, 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.020>
- Madureira, T.V., Rocha, M.J., Cruzeiro, C., Rodrigues, I., Monteiro, R.A.F., Rocha, E., 2012. The toxicity potential of pharmaceuticals found in the Douro River estuary (Portugal): Evaluation of impacts on fish liver, by histopathology, stereology, vitellogenin and CYP1A immunohistochemistry, after sub-acute exposures of the zebrafish model. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 34, 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2012.02.007>
- Massoud, M.A., Chami, G., Al-Hindi, M., Alameddine, I., 2016. Assessment of Household Disposal of Pharmaceuticals in Lebanon: Management Options to Protect Water Quality and Public Health. *Environmental Management* 57, 1125–1137. <https://doi.org/10.1007/s00267-016-0666-6>
- Massoud, M.A., El-Fadel, M., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2006. 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.079>
- Matongo, S., Birungi, G., Moodley, B., Ndungu, P., 2015. Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa. *Chemosphere* 134, 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.093>
- Merhabi, F., Amine, H., Halwani, J., 2019. EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX DE SURFACE DE LA RIVIERE KADICHA. *Lebanese Science Journal* 20, 10–32. <https://doi.org/10.22453/LSJ-020.1.010-034>
- Minguez, L., Pedelucq, J., Farcy, E., Ballandonne, C., Budzinski, H., Halm-Lemeille, M.P., 2016. Toxicities of 48 pharmaceuticals and their freshwater and marine environmental assessment in northwestern France. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 4992–5001. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3662-5>
- Mokh, S., El Khatib, M., Koubar, M., Daher, Z., Al Iskandarani, M., 2017. Innovative SPE-LC-MS/MS technique for the assessment of 63 pharmaceuticals and the detection of antibiotic-resistant-bacteria: A case study natural water sources in Lebanon. *Science of the Total Environment* 609, 830–841. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.230>
- Naja, G.M., Volesky, B., 2013. Sewage of Tripoli: a review of the current situation and of the future planning. *International Journal of Environmental Technology and Management* 16, 312. <https://doi.org/10.1504/ijetm.2013.054879>
- Nakada, N., Komori, K., Suzuki, Y., Konishi, C., Houwa, I., Tanaka, H., 2007. Occurrence of 70 pharmaceutical and personal care products in Tone River basin in Japan. *Water Science and Technology* 56, 133–140. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.801>
- Osorio, V., Marcé, R., Pérez, S., Ginebreda, A., Cortina, J.L., Barceló, D., 2012. Occurrence and modeling of pharmaceuticals on a sewage-impacted Mediterranean river and their dynamics under different hydrological conditions. *Science of the Total Environment* 440, 3–13.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.040>

- Petersen, K., Heiaas, H.H., Tollefsen, K.E., 2014. Combined effects of pharmaceuticals, personal care products, biocides and organic contaminants on the growth of *Skeletonema pseudocostatum*. *Aquatic Toxicology* 150, 450–454. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.02.013>
- Pongmala, K., Autixier, L., Madoux-Humery, A.S., Fuamba, M., Galarneau, M., Sauvé, S., Prévost, M., Dorner, S., 2015. Modelling total suspended solids, *E. coli* and carbamazepine, a tracer of wastewater contamination from combined sewer overflows. *Journal of Hydrology* 531, 830–839. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.10.042>
- Vieno, N.M., Härkki, H., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2007. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environmental Science and Technology* 41, 5077–5084. <https://doi.org/10.1021/es062720x>
- Yamamoto, H., Nakamura, Yudai, Moriguchi, S., Nakamura, Yuki, Honda, Y., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A., Sekizawa, J., 2009. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water Research* 43, 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.039>
- Yoon, Y., Ryu, J., Oh, J., Choi, B.G., Snyder, S.A., 2010. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Science of the Total Environment* 408, 636–643. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.049>
- Yu, C.P., Chu, K.H., 2009. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products along the West Prong Little Pigeon River in east Tennessee, USA. *Chemosphere* 75, 1281–1286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.03.043>

Chapitre 5. Conclusion et perspectives

Dans le cadre de ces travaux de recherche, les polluants organiques persistants (POPs) et les contaminants émergents de type produits de soins personnels et pharmaceutiques ont été choisis comme des marqueurs d'activités anthropiques au niveau des sédiments riverains et/ou des eaux de surface. Le premier objectif était d'améliorer la connaissance de leur occurrence dans une petite rivière côtière méditerranéenne soumise à des pressions anthropiques multiples. Le second était d'évaluer le risque environnemental potentiel lié à leur présence dans la rivière.

L'étude de cas a été construite sur le bassin versant de la rivière Kadicha au Nord du Liban qui peut être un exemple représentatif des petites rivières méditerranéennes anthropisées (urbanisation croissante non contrôlée, croissance démographique et absence de traitement des eaux usées). Nous avons montré que l'ensemble du contexte est favorable à la contamination des sédiments riverains par les polluants organiques persistants et les produits émergents comme les produits de soins corporels et des eaux de surface par les produits pharmaceutiques principalement via les rejets des eaux usées brutes dans le cours de la rivière. Des méthodes d'analyses multirésidus ont été développées et mises au point afin de renseigner l'état de pollution de la rivière Kadicha par ces composés. Le diagnostic de cette contamination a été réalisé suite à deux campagnes d'échantillonnage correspondant aux saisons humides et sèches par des prélèvements ponctuels de sédiments et d'eaux de surface.

Le bilan comparatif de la contamination par les POPs et les contaminants émergents a été réalisé pour la première fois au Liban. De plus, l'occurrence des composés muscs polycycliques et pyréthrinoïdes n'avait jamais été recherchée dans des sédiments riverains au Liban. Les résultats de ces travaux ont montré l'ubiquité des POPs alors que les contaminants émergents ont été détectés avec des fréquences de détection supérieures à 70% (à l'exception des pyréthrinoïdes bifenthrine à 65% et deltaméthrine à 47%) au niveau du bassin versant de la rivière Kadicha. Les principales sources de contamination des sédiments riverains par les filtres et les stabilisateurs ultraviolets et les muscs polycycliques sont les rejets des eaux usées brutes directement dans l'eau de la rivière. Les usages des pyréthrinoïdes au niveau des zones mixtes agricoles et urbaines peuvent être considérés comme la principale source de contamination des sédiments par ces composés.

Les résultats obtenus montrent que les HAPs peuvent s'accumuler dans les sédiments à des concentrations élevées surtout au niveau de l'estuaire arrivant jusqu'à 311,79 ng/g de poids sec de sédiments et leur présence est due principalement aux sources pyrolytiques de pollution. Les

contaminants émergents présents à des concentrations plus faibles (arrivant jusqu'à 94,22 et 81,13 ng/g de poids sec de sédiments pour le cashmeran et le galaxolide respectivement) sont plus potentiellement biodégradables que les POPs. Un risque potentiel significatif pour les espèces benthiques est associé à la présence des HAPs de faible poids moléculaire, des PCBs et de l'ofloxacine (médicament) alors qu'un risque faible est posé uniquement par 2 contaminants émergents (les filtres ultraviolets EHMC et 4-MBC). La bioaccumulation des POPs dans les tissus lipophiles et leur transfert à travers la chaîne alimentaire peut poser un risque de toxicité sur la santé humaine. Le présent travail a souligné une contribution des polluants organiques persistants à la pollution de la rivière Kadicha et aux risques environnementaux plus importante que celle des contaminants émergents.

Les niveaux de contamination plus marqués au niveau de l'estuaire et l'amont urbain discontinu de la rivière confirment l'arrivée de ces polluants principalement par les activités anthropiques tels que le déversement du lixiviat et la collecte des eaux usées et leur décharge dans le cours d'eau. La somme des risques des différents contaminants a révélé que l'estuaire de la rivière pose le risque environnemental le plus important.

Les niveaux d'occurrence des résidus pharmaceutiques ainsi que les risques potentiels associés à leur présence au niveau des eaux de surface de la rivière Kadicha, n'avaient jamais été, jusqu'à présent, déterminés à notre connaissance. Les résultats montrent la présence de 6 produits pharmaceutiques, parmi 23 recherchés à des concentrations de l'ordre de quelques dizaines de ng/L et dépassant les 200 ng/L au niveau de certains sites. La présence de la carbamazépine largement utilisée comme marqueur de rejets d'eaux usées non traitées dans les cours d'eau, avec les fréquences de détection et les concentrations les plus élevées (jusqu'à 290.70 ng/L) confirme l'apport des résidus pharmaceutiques dans les eaux de surface principalement via les rejets des eaux usées non traitées. De plus, un risque potentiel élevé pour les espèces aquatiques est identifié pour l'ofloxacine. Les résultats montrent une contamination et un risque environnemental par les résidus pharmaceutiques les plus importants en aval urbain. Les niveaux de contamination par la carbamazépine, le diclofenac et l'acétaminophène sont élevés et sont comparables à des sites recevant des eaux usées brutes alors que les teneurs en sulfaméthoxazole, ofloxacine et atenolol sont plus faibles et sont similaires aux niveaux de concentrations présents dans des sites recevant des effluents de STEP.

Les résultats généraux de ces travaux de thèse ont montré une contamination de l'amont rural mais en moindre proportion que les zones plus urbanisées confirmant la contribution des activités anthropiques (rejets des eaux usées et lixiviats) dans la contamination de la rivière Kadicha. De plus, les niveaux de

contamination par les composés étudiés ne dépassent pas les concentrations trouvées dans les rivières (sédiments pour les POPs et les contaminants émergents de types produits de soin personnels et insecticides et eaux de surface pour les résidus pharmaceutiques) dans le monde.

Cette étude a proposé la première évaluation de la contamination d'une petite rivière méditerranéenne soumise aux pressions anthropiques résultantes de l'urbanisation non contrôlée, la croissance démographique et l'absence de traitements des eaux usées.

Plusieurs perspectives permettent de développer les premières conclusions de cette thèse :

- Inclure les polluants organiques persistants et les contaminants émergents de type produits de soin personnel, insecticides, biocides et alkylphénols et les résidus pharmaceutiques recherchés dans ces travaux dans des programmes de surveillance continus du bassin versant de la rivière Kadicha. Les résultats des travaux indiquent la présence de toutes les molécules lipophiles (polluants organiques persistants et contaminants émergents) dans la matrice sédiments avec une fréquence de détection supérieure à 70% (à l'exception de la bifenthrine 65% et la deltaméthrine 47%). De plus leur concentration ont été les plus élevées au niveau de l'estuaire et de l'amont urbain discontinu impactés par les rejets du lixiviat et des eaux usées brutes respectivement. Ceci exige leur suivi continu au niveau de l'aval de la rivière et de l'amont urbain discontinu. Concernant les produits pharmaceutiques, des enquêtes sur les produits les plus utilisés au Liban sont recommandés. Les produits pharmaceutiques les plus utilisés peuvent être ajoutés aux 6 médicaments détectés dans la présente étude pour de futurs suivis réguliers dans l'eau de la rivière. Les niveaux de contamination obtenus par les programmes de surveillance peuvent être utilisés afin d'élaborer une base de données pouvant être utilisés pour de nouvelles normes nationales de qualité environnementales.
- Des études sur la toxicité aiguë et chronique posée par les substances émergentes pour les espèces benthiques des eaux douces sont recommandées. L'absence de données d'écotoxicité pour plusieurs contaminants émergents (ODPABA, UV-326, UV-P, ADBI, DPMI, 4-t-OP, MTCS, irgarol et les 4 pyréthrinoïdes recherchées) a rendu difficile l'évaluation du risque environnemental associé à leur présence au niveau des sédiments. La recherche des CL50 et/ou des NOEC correspondantes à ces composés pour les espèces benthiques des eaux douces sont nécessaires afin de pouvoir déterminer la concentration prévue sans effet (PNEC) utilisée pour le calcul du risque potentiel. En effet, ces composés ont été détectés au niveau des sédiments de la rivière Kadicha, ainsi un risque environnemental potentiel peut être posé par leur présence. De plus, la comparaison entre la somme des risques associés aux contaminants émergents et la somme des risques posés par les polluants

organiques persistants peut être faussée par le manque des risques associés aux contaminants émergents. Ainsi, la recherche des données écotoxicologiques pour ces composés permettra d'affiner une comparaison plus globale entre les risques posés par les contaminants émergents et les polluants organiques persistants.

- La recherche des contaminants lipophiles au niveau du biote. Dans la présente étude, la recherche des contaminants lipophiles au niveau des sédiments est un choix pertinent puisque cette matrice constitue un puits pour les composés lipophiles. Ces composés sont bioaccumulables et biotransférables à travers la chaîne alimentaire. Leur recherche au niveau du biote (tissus des organismes) peut être opportun et ceci afin de déterminer les facteurs de bioconcentration (BCF) relatifs à chaque molécule. De plus leur recherche peut être effectuée au niveau des organismes concentrateurs comme les moules considérées comme bioindicateurs pertinents de programmes de surveillance de la contamination en milieu aquatique. L'importance de l'étude de cette matrice réside dans l'exposition humaine à ces composés à travers la chaîne alimentaire. Les HAPs et les PCBs ont été largement décrits dans la littérature comme des composés cancérigènes et mutagènes. De plus, les contaminants émergents (de type filtres et les stabilisateurs ultraviolets et le nonylphénol) sont considérés des perturbateurs endocriniens. Par conséquent, la présence de ces polluants au niveau des sédiments du bassin de la rivière Kadicha pourrait avoir des effets toxiques sur la santé humaine.
- Les prélèvements d'eau passifs par les POCIS. Les prélèvements ponctuels d'eau de surface pour l'analyse des résidus pharmaceutiques ne permettent pas un suivi temporel de la contamination. Pour cela des prélèvements passifs par les POCIS permettent de renseigner l'évolution des teneurs même à l'état de traces. Dans la présente étude, les produits pharmaceutiques non détectés peuvent être suivis par des échantillonnage passifs afin de comprendre leur évolution avec le temps et l'influence saisonnière sur leur occurrence. En absence d'enquêtes sur l'usage des produits pharmaceutiques au niveau de la rivière Kadicha, cette méthode d'échantillonnage permettra ainsi de comprendre si les produits pharmaceutiques non détectés sont absents en raison de l'absence de leur usage au niveau du bassin versant ou leur absence en période de prélèvement ponctuel. De surcroît, des enquêtes sur les médicaments consommés par la population ainsi que les classes pharmaceutiques en fonction des problèmes de santé locaux sont recommandées. Les bases de données sanitaires et de consommation pharmaceutiques pourront être croisées et ceci afin d'identifier des molécules à suivre en complément de celles suivies dans la présente étude.

Références bibliographiques

- Abdelraheem, W.H.M., He, X., Duan, X., Dionysiou, D.D., 2015. Degradation and mineralization of organic UV absorber compound 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA) using UV-254nm/H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials* 28, 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.041>
- Abril, G., Nogueira, M., Etcheber, H., Cabeçadas, G., Lemaire, E., Brogueira, M.J., 2002. Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, 241–262. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0844>
- Accardi-Dey, A.M., Gschwend, P.M., 2002. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. *Environmental Science and Technology* 36, 21–29. <https://doi.org/10.1021/es010953c>
- Acir, I.H., Guenther, K., 2018. Endocrine-disrupting metabolites of alkylphenol ethoxylates – A critical review of analytical methods, environmental occurrences, toxicity, and regulation. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.079>
- AEMS, 2017. The impact of The syrian crisis on the lebanese power sector and priority recommendations.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2003. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR PYRETHRINS AND PYRETHROIDS. Atlanta,GA, USA.
- Agunbiade, F.O., Moodley, B., 2014. Pharmaceuticals as emerging organic contaminants in Umgeni River water system, KwaZulu-Natal, South Africa. *Environmental Monitoring and Assessment* 186, 7273–7291. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3926-z>
- Aherne, G.W., English, J., Marks, V., 1985. The role of immunoassay in the analysis of microcontaminants in water samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 9, 79–83. [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(85\)90037-5](https://doi.org/10.1016/0147-6513(85)90037-5)
- Ahrens, M.J., Depree, C. V., 2004. Inhomogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size and density fractions of contaminated sediment from Auckland Harbour, New Zealand: An opportunity for mitigation. *Marine Pollution Bulletin* 48, 341–350. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.08.013>
- Allinson, G., Zhang, P., Bui, A.D., Allinson, M., Rose, G., Marshall, S., Pettigrove, V., 2015. Pesticide and trace metal occurrence and aquatic benchmark exceedances in surface waters and sediments of urban wetlands and retention ponds in Melbourne, Australia. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 10214–10226. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4206-3>
- Aly Salem, D.M.S., Morsy, F.A.E.M., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Khaled, A., 2014. The monitoring and risk assessment of aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Red Sea, Egypt. *Egyptian Journal of Aquatic Research* 40, 333–348. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2014.11.003>
- Amine, H., Gomez, E., Halwani, J., Casellas, C., Fenet, H., 2012. UV filters, ethylhexyl

methoxycinnamate, octocrylene and ethylhexyl dimethyl PABA from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones. *Marine Pollution Bulletin* 64, 2435–2442. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.07.051>

Amine, H., Halwani, J., Gomez, E., Merhabi, F., 2018a. Etude de la contamination en hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sédiments et les eaux au nord du Liban: Rivières, zones de transition et sites portuaires. *Lebanese Science Journal* 19, 343–372. <https://doi.org/10.22453/LSJ-019.3.343372>

Amine, H., Merhabi, F., Halwani, J., Rosain, D., Casellas, C., Fenet, H., Gomez, E., 2018b. Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates levels in a Mediterranean developing country context: contamination of rivers and coastal sediments. *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences* 6, 21–33.

Anadón, A., Martínez-Larrañaga, M.R., Martínez, M.A., 2009. Use and abuse of pyrethrins and synthetic pyrethroids in veterinary medicine. *Veterinary Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.tvjl.2008.04.008>

Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A., 2002. Carbamazepine in water: Persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research* 36, 2869–2877. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00500-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00500-0)

Ao, J., Yuan, T., Ma, Y., Gao, L., Ni, N., Li, D., 2017. Identification, characteristics and human exposure assessments of triclosan, bisphenol-A, and four commonly used organic UV filters in indoor dust collected from Shanghai, China. *Chemosphere* 184, 575–583. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.033>

Apel, C., Joerss, H., Ebinghaus, R., 2018a. Environmental occurrence and hazard of organic UV stabilizers and UV filters in the sediment of European North and Baltic Seas. *Chemosphere* 212, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.051>

Apel, C., Tang, J., Ebinghaus, R., 2018b. Environmental occurrence and distribution of organic UV stabilizers and UV filters in the sediment of Chinese Bohai and Yellow Seas. *Environmental Pollution* 235, 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.051>

AQUAREF, 2017. Opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE.

AQUAREF, 2016. Opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental (cours d'eau et plan d'eau) dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques.

Arbulu, M., Sampedro, M.C., Unceta, N., Gómez-Caballero, A., Goicolea, M.A., Barrio, R.J., 2011. A retention time locked gas chromatography-mass spectrometry method based on stir-bar sorptive extraction and thermal desorption for automated determination of synthetic musk fragrances in natural and wastewaters. *Journal of Chromatography A* 1218, 3048–3055. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.03.012>

Artola-Garicano, E., Hermens, J.L.M., Vaes, W.H.J., 2003. Evaluation of Simple Treat 3.0 for two hydrophobic and slowly biodegradable chemicals: Polycyclic musks HHCB and AHTN. *Water Research* 37, 4377–4384. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00434-2)

Babut, M., Mourier, B., Desmet, M., Simonnet-Laprade, C., Labadie, P., Budzinski, H., De Alencastro,

- L.F., Tu, T.A., Strady, E., Gratiot, N., 2019. Where has the pollution gone? A survey of organic contaminants in Ho Chi Minh city / Saigon River (Vietnam) bed sediments. *Chemosphere* 217, 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.008>
- 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. <https://doi.org/10.1021/es040055r>
- Balmer, M.E., Poiger, T., Droz, C., Romanin, K., Bergqvist, P.A., Müller, M.D., Buser, H.R., 2004. Occurrence of Methyl Triclosan, a Transformation Product of the Bactericide Triclosan, in Fish from Various Lakes in Switzerland. *Environmental Science and Technology* 38, 390–395. <https://doi.org/10.1021/es030068p>
- Baniemam, M., Moradi, A.M., Bakhtiari, A.R., Fatemi, M.R., Khanghah, K.E., 2017. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the southern Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin* 117, 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.027>
- Barakat, A.O., Mostafa, A., Wade, T.L., Sweet, S.T., El Sayed, N.B., 2011. Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1969–1978. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.024>
- Barbosa, A.E., Fernandes, J.N., David, L.M., 2012. Key issues for sustainable urban stormwater management. *Water Research* 46, 6787–6798. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.029>
- Barceló, D., 2007. Pharmaceutical-residue analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26, 454–455. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.02.008>
- Barón, E., Gago-Ferrero, P., Gorga, M., Rudolph, I., Mendoza, G., Zapata, A.M., Díaz-Cruz, S., Barra, R., Ocampo-Duque, W., Páez, M., Darbra, R.M., Eljarrat, E., Barceló, D., 2013. Occurrence of hydrophobic organic pollutants (BFRs and UV-filters) in sediments from South America. *Chemosphere* 92, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.032>
- Baskar, M.K., Murthy, P.B., 2018. Acute in vitro neurotoxicity of some pyrethroids using microelectrode arrays. *Toxicology in Vitro* 47, 165–177. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2017.11.010>
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Sorbe, J.C., Bellocq, J., 1998. Concentrations of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in Various Marine Organisms in Relation to those in Sediments and to Trophic Level, *Marine Pollution Bulletin*.
- Bester, K., Hüffmeyer, N., Schaub, E., Klasmeier, J., 2008. Surface water concentrations of the fragrance compound OTNE in Germany - A comparison between data from measurements and models. *Chemosphere* 73, 1366–1372. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.057>
- Bihari, N., Fafand-el, M., Hamer, B., 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.12.001>
- Biselli, S., Bester, K., Hühnerfuss, H., Fent, K., 2000. Concentrations of the antifouling compound Irgarol 1051 and of organotins in water and sediments of German North and Baltic Sea marinas. *Marine Pollution Bulletin* 40, 233–243. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00177-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00177-0)
- Branchet, P., Ariza Castro, N., Fenet, H., Gomez, E., Courant, F., Sebag, D., Gardon, J., Jourdan, C.,

- Ngounou Ngatcha, B., Kengne, I., Cadot, E., Gonzalez, C., 2019. Anthropic impacts on Sub-Saharan urban water resources through their pharmaceutical contamination (Yaoundé, Center Region, Cameroon). *Science of the total environment* 660, 886–898.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners-a mass balance approach 1. Global production and consumption, *The Science of the Total Environment*.
- Brix, R., Postigo, C., González, S., Villagrasa, M., Navarro, A., Kuster, M., De Alda, M.J.L., Barceló, D., 2010. Analysis and occurrence of alkylphenolic compounds and estrogens in a European river basin and an evaluation of their importance as priority pollutants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396, 1301–1309. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3358-8>
- Brooke, D.N., Burns J. S., Crooke M. J., Great Britain. Environment Agency., 2008. UV-filters in cosmetics : prioritisation for environmental assessment. Environment Agency.
- Brown, K.D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T.H., Mawhinney, D.B., 2006. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment* 366, 772–783. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.007>
- Budd, R., Bondarenko, S., Haver, D., Kabashima, J., Gan, J., 2007. Occurrence and Bioavailability of Pyrethroids in a Mixed Land Use Watershed. *Journal of Environment Quality* 36, 1006. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0249>
- Buerge, I.J., Buser, H.R., Müller, M.D., Poiger, T., 2003. Behavior of the Polycyclic Musks HHCB and AHTN in Lakes, Two Potential Anthropogenic Markers for Domestic Wastewater in Surface Waters. *Environmental Science and Technology* 37, 5636–5644. <https://doi.org/10.1021/es0300721>
- Buser, H.R., Poiger, T., Müller, M.D., 1998. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: Rapid photodegradation in a lake. *Environmental Science and Technology* 32, 3449–3456. <https://doi.org/10.1021/es980301x>
- Campanha, M.B., Awan, A.T., de Sousa, D.N.R., Grosseli, G.M., Mozeto, A.A., Fadini, P.S., 2015. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 7936–7947. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3929-x>
- Cantwell, M.G., Sullivan, J.C., Katz, D.R., Burgess, R.M., Bradford Hubeny, J., King, J., 2015. Source determination of benzotriazoles in sediment cores from two urban estuaries on the Atlantic Coast of the United States. *Marine Pollution Bulletin*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.10.075>
- 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). *Marine Pollution Bulletin* 55, 451–458. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.09.007>
- Céspedes, R., Lacorte, S., Ginebreda, A., Barceló, D., 2008. Occurrence and fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in sewage treatment plants and impact on receiving waters along the Ter River (Catalonia, NE Spain). *Environmental Pollution* 153, 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.08.026>

- Chalányová, M., Paulechová, M., Hutta, M., 2006. Method of analysis of a selected group of pyrethroids in soil samples using off-line flow-through extraction and on-column direct large-volume injection in reversed phase high performance liquid chromatography. *Journal of Separation Science* 29, 2149–2157. <https://doi.org/10.1002/jssc.200600013>
- Chefetz, B., Deshmukh, A.P., Hatcher, P.G., Guthrie, E.A., 2000. Pyrene sorption by natural organic matter. *Environmental Science and Technology* 34, 2925–2930. <https://doi.org/10.1021/es9912877>
- Chen, F., Ying, G.G., Ma, Y.B., Chen, Z.F., Lai, H.J., Peng, F.J., 2014. Field dissipation and risk assessment of typical personal care products TCC, TCS, AHTN and HHCB in biosolid-amended soils. *Science of the Total Environment* 470–471, 1078–1086. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.080>
- Chen, X., Nielsen, J.L., Furgal, K., Liu, Y., Lolas, I.B., Bester, K., 2011. Biodegradation of triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under aerobic conditions. *Chemosphere* 84, 452–456. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.042>
- Chinen, K., Lau, S.L., Nonezyan, M., McElroy, E., Wolfe, B., Suffet, I.H., Stenstrom, M.K., 2016. Predicting runoff induced mass loads in urban watersheds: Linking land use and pyrethroid contamination. *Water Research* 102, 607–618. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.040>
- 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* 83e120.
- Comber, S.D.W., Gardner, M.J., Boxall, A.B.A., 2002. Survey of four marine antifoulant constituents (copper, zinc, diuron and Irgarol 1051) in two UK estuaries. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 417–425. <https://doi.org/10.1039/b202019j>
- Combi, T., Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martin, P.A., Miserocchi, S., Langone, L., Guerra, R., 2016. Distribution and fate of legacy and emerging contaminants along the Adriatic Sea: A comparative study. *Environmental Pollution* 218, 1055–1064. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.057>
- Commission Européenne, 2015. DÉCISION D'EXÉCUTION (UE) 2015/ 495 DE LA COMMISSION - du 20 mars 2015 - établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/ 105/ CE du Parlement européen et du Conseil - [notifiée sous le numéro C(2015) 1756]. *Journal officiel de l'Union européenne*.
- Conley, J.M., Symes, S.J., Schorr, M.S., Richards, S.M., 2008. Spatial and temporal analysis of pharmaceutical concentrations in the upper Tennessee River basin. *Chemosphere* 73, 1178–1187. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.062>
- Coogan, M.A., Edziyie, R.E., La Point, T.W., Venables, B.J., 2007. Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North Texas wastewater treatment plant receiving stream. *Chemosphere* 67, 1911–1918. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.027>
- Cooper, S.D., Lake, P.S., Sabater, S., Melack, J.M., Sabo, J.L., 2013. The effects of land use changes on streams and rivers in mediterranean climates. *Hydrobiologia*. <https://doi.org/10.1007/s10750-012-1333-4>

- Cox, C., 1998. Insecticide fact sheet: permethrin. *Journal of Pesticide Reform* 18, 14–19.
- Crane, M., Watts, C., Boucard, T., 2006. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.04.010>
- Cristale, J., García Vázquez, A., Barata, C., Lacorte, S., 2013. Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment. *Environment International* 59, 232–243. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.011>
- Cristale, J., Lacorte, S., 2013. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust. *Journal of Chromatography A* 1305, 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.028>
- Dachs, J., Méjanelle, L., 2010. Organic pollutants in coastal waters, sediments, and biota: A relevant driver for ecosystems during the anthropocene? *Estuaries and Coasts* 33, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s12237-009-9255-8>
- Daughton, C., Ternes, T., 1999. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives* 107, 907–938. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2903-4_3
- De Boer, J., Van der Zande, T.E., Pieters, H., Ariese, F., Schipper, C.A., Van Brummelen, T., Vethaak, A.D., 2001. Organic contaminants and trace metals in flounder liver and sediment from the Amsterdam and Rotterdam harbours and off the Dutch coast. *Journal of Environmental Monitoring* 3, 386–393. <https://doi.org/10.1039/b103814c>
- De Weert, J., Viñas, M., Grotenhuis, T., Rijnaarts, H., Langenhoff, A., 2010. Aerobic nonylphenol degradation and nitro-nonylphenol formation by microbial cultures from sediments. *Applied Microbiology and Biotechnology* 86, 761–771. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2394-9>
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214, 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>
- Dehghani, M.H., Khaniki, G.R.J., Mohammadi, H., Nasser, S., Mahvi, A.H., Kounessian, M., Mazlomi, S., 2011. Microbiological quality of drinking water in Shadegan Township, Iran. *Iranica Journal of Energy & Environment* 2, 286–290.
- Ding, Y., Harwood, A.D., Foslund, H.M., Lydy, M.J., 2010. Distribution and toxicity of sediment-associated pesticides in urban and agricultural waterways from Illinois, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 149–157. <https://doi.org/10.1002/etc.13>
- dos Santos Rodrigues, C.C., Santos, L.G.G.V., Santos, E., Damasceno, F.C., Corrêa, J.A.M., 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Amazon River Estuary (Amapá, Northern Brazil): Distribution, sources and potential ecological risk. *Marine Pollution Bulletin*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.053>
- Duong, H.T., Kadokami, K., Pan, S., Matsuura, N., Nguyen, T.Q., 2014. Screening and analysis of 940 organic micro-pollutants in river sediments in Vietnam using an automated identification and quantification database system for GC-MS. *Chemosphere* 107, 462–472.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.064>

- ECHA, 2019. Community rolling action plan (CoRAP) update covering the years 2019, 2020 and 2021.
- Ensminger, M., Bergin, R., Spurlock, F., Goh, K.S., 2011. Pesticide concentrations in water and sediment and associated invertebrate toxicity in Del Puerto and Orestimba Creeks, California, 2007-2008. *Environmental Monitoring and Assessment* 175, 573–587. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1552-y>
- Escher, B.I., Fenner, K., 2011. Recent advances in environmental risk assessment of transformation products. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es1030799>
- Farré, M. la, Pérez, S., Kantiani, L., Barceló, D., 2008. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 27, 991–1007. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>
- Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>
- Feo, M.L., Ginebreda, A., Eljarrat, E., Barceló, D., 2010. Presence of pyrethroid pesticides in water and sediments of Ebro River Delta. *Journal of Hydrology* 393, 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.08.012>
- Gackowska, A., Przybyłek, M., Studziński, W., Gaca, J., 2014. Experimental and theoretical studies on the photodegradation of 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate in the presence of reactive oxygen and chlorine species. *Central European Journal of Chemistry* 12, 612–623. <https://doi.org/10.2478/s11532-014-0522-6>
- 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. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4951-1>
- Gan, J., Lee, S.J., Liu, W.P., Haver, D.L., Kabashima, J.N., 2005. Distribution and Persistence of Pyrethroids in Runoff Sediments. *Journal of Environment Quality* 34, 836. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.0240>
- Gao, L., Yuan, T., Zhou, C., Cheng, P., Bai, Q., Ao, J., Wang, W., Zhang, H., 2013. Effects of four commonly used UV filters on the growth, cell viability and oxidative stress responses of the *Tetrahymena thermophila*. *Chemosphere* 93, 2507–2513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.041>
- Gao, Y., Ji, Y., Li, G., Mai, B., An, T., 2016. Bioaccumulation and ecotoxicity increase during indirect photochemical transformation of polycyclic musk tonalide: A modeling study. *Water Research* 105, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.055>
- García-Jares, C., Llompart, M., Polo, M., Salgado, C., Macías, S., Cela, R., 2002. Optimisation of a solid-phase microextraction method for synthetic musk compounds in water, in: *Journal of Chromatography A*. pp. 277–285. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00649-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00649-0)
- Ge, J., Cong, J., Sun, Y., Li, G., Zhou, Z., Qian, C., Liu, F., 2010. Determination of endocrine disrupting chemicals in surface water and industrial wastewater from Beijing, China. *Bulletin of*

Environmental Contamination and Toxicology 84, 401–405. <https://doi.org/10.1007/s00128-010-9958-3>

- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S.E.A.T.M., Ritsema, C.J., 2015. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research* 3, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- Gewurtz, S.B., Bhavsar, S.P., Jackson, D.A., Awad, E., Winter, J.G., Kolic, T.M., Reiner, E.J., Moody, R., Fletcher, R., 2011. Trends of legacy and emerging-issue contaminants in Lake Simcoe fishes. *Journal of Great Lakes Research* 37, 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2010.07.001>
- Ghosh, U., Hawthorne, S.B., 2010. Particle-scale measurement of PAH aqueous equilibrium partitioning in impacted sediments. *Environmental Science and Technology* 44, 1204–1210. <https://doi.org/10.1021/es902215p>
- Giger, W., Brunner, P., Schaffner, C., 1984. 4-Nonylphenol in Sewage Sludge: Accumulation of Toxic Metabolites from Nonionic Surfactants. *Science* 225.
- Gil-García, M.D., Barranco-Martínez, D., Martínez-Galera, M., Parrilla-Vázquez, P., 2006. Simple, rapid solid-phase extraction procedure for the determination of ultra-trace levels of pyrethroids in ground and sea water by liquid chromatography/electrospray ionization mass spectroscopy. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20, 2395–2403. <https://doi.org/10.1002/rcm.2600>
- Giokas, D.L., Salvador, A., Chisvert, A., 2007. UV filters: From sunscreens to human body and the environment. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 26, 360–374. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.02.012>
- Gong, J., Ran, Y., Chen, D.Y., Yang, Y., 2011a. Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in riverine sediments from the Pearl River Delta, China. *Marine Pollution Bulletin* 63, 556–563. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.01.026>
- Gong, J., Xu, L., Yang, Y., Chen, D.Y., Ran, Y., 2011b. Sequential ASE extraction of alkylphenols from sediments: Occurrence and environmental implications. *Journal of Hazardous Materials* 192, 643–650. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.071>
- González-Mariño, I., Rodríguez, I., Quintana, J.B., Cela, R., 2010. Matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of triclosan and methyl triclosan in sludge and sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 398, 2289–2297. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4136-3>
- Gorga, M., Insa, S., Petrovic, M., Barceló, D., 2015. Occurrence and spatial distribution of EDCs and related compounds in waters and sediments of Iberian rivers. *Science of the Total Environment* 503–504, 69–86. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.037>
- Goswami, P., Ohura, T., Guruge, K.S., Yoshioka, M., Yamanaka, N., Akiba, M., Munuswamy, N., 2016. Spatio-temporal distribution, source, and genotoxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine and riverine sediments from southern India. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 130, 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.04.016>
- Gros, M., Petrović, M., Barceló, D., 2007. Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the ebro river basin (northeast Spain). *Environmental*

Toxicology and Chemistry 26, 1553–1562. <https://doi.org/10.1897/06-495R.1>

- Hai, F.I., Yang, S., Asif, M.B., Sencadas, V., Shawkat, S., Sanderson-Smith, M., Gorman, J., Xu, Z.Q., Yamamoto, K., 2018. Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in Water: Occurrences, Toxicological Effects, Regulations and Removal by Wastewater Treatment Technologies. Water (Switzerland). <https://doi.org/10.3390/w10020107>
- Halwani, J., Halwani, B., Amine, H., Kabbara, M.B., 2020. Waste Management in Lebanon—Tripoli Case Study, in: Negm, A., Shareef, N. (Eds.), Waste Management in MENA Regions. pp. 223–239. https://doi.org/10.1007/978-3-030-18350-9_11
- Hawthorne, S.B., Yang, Y., Miller, D.J., 1994. Extraction of Organic Pollutants from Environmental Solids with Sub-and Supercritical Water, Analytical Chemistry.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. Science of the Total Environment 225, 109–118. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00337-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00337-4)
- Hladik, M.L., Kuivila, K.M., 2009. Assessing the occurrence and distribution of pyrethroids in water and suspended sediments. Journal of Agricultural and Food Chemistry 57, 9079–9085. <https://doi.org/10.1021/jf9020448>
- Homem, V., Silva, J.A., Ratola, N., Santos, L., Alves, A., 2015. Long lasting perfume e A review of synthetic musks in WWTPs. Journal of Environmental Management. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.10.008>
- Hu, Z., Shi, Y., Cai, Y., 2011. Concentrations, distribution, and bioaccumulation of synthetic musks in the Haihe River of China. Chemosphere 85, 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.002>
- Huang, W., Xie, Z., Yan, W., Mi, W., Xu, W., 2016. Occurrence and distribution of synthetic musks and organic UV filters. marine pollution bulletin 111, 153–159.
- Huang, Y., Liu, M., Wang, R., Khan, S.K., Gao, D., Zhang, Y., 2017. Characterization and source apportionment of PAHs from a highly urbanized river sediments based on land use analysis. Chemosphere 184, 1334–1345. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.117>
- Hughes, S.R., Kay, P., Brown, L.E., 2013. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. Environmental Science and Technology. <https://doi.org/10.1021/es3030148>
- Hung, C.C., Gong, G.C., Jiann, K.T., Yeager, K.M., Santschi, P.H., Wade, T.L., Sericano, J.L., Hsieh, H.L., 2006. Relationship between carbonaceous materials and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the sediments of the Danshui River and adjacent coastal areas, Taiwan. Chemosphere 65, 1452–1461. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.037>
- Hunt, L., Bonetto, C., Resh, V.H., Buss, D.F., Fanelli, S., Marrochi, N., Lydy, M.J., 2016. Insecticide concentrations in stream sediments of soy production regions of South America. Science of the Total Environment 547, 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.140>
- Hutchinson, T.H., Lyons, B.P., Thain, J.E., Law, R.J., 2013. Evaluating legacy contaminants and emerging chemicals in marine environments using adverse outcome pathways and biological

effects-directed analysis. *Marine Pollution Bulletin* 74, 517–525.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.06.012>

IARC, 1999. IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS VOLUME 71 RE-EVALUATION OF SOME ORGANIC CHEMICALS, HYDRAZINE AND HYDROGEN PEROXIDE. Lyon.

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. *Environmental Science and Technology* 35, 1041–1049. <https://doi.org/10.1021/es001250i>

Jabali, Y., Millet, M., Elhoz, M., 2017. Determination of 48 pesticides in water by using DI-SPME coupled to GC / MS.

Jones, K.C., De Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental pollution* 100, 209–221.

Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2002. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Research* 36, 5013–5022.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00227-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00227-0)

Jönsson, A., Gustafsson, Ö., Axelman, J., Sundberg, H., 2003. Global accounting of PCBs in the continental shelf sediments. *Environmental Science and Technology* 37, 245–255.
<https://doi.org/10.1021/es0201404>

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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.055>

Kang, C.S., Lee, J.H., Kim, S.K., Lee, K.T., Lee, J.S., Park, P.S., Yun, S.H., Kannan, K., Yoo, Y.W., Ha, J.Y., Lee, S.W., 2010. Polybrominated diphenyl ethers and synthetic musks in umbilical cord Serum, maternal serum, and breast milk from Seoul, South Korea. *Chemosphere* 80, 116–122.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.009>

Kannan, K., Reiner, J.L., Se, H.Y., Perrotta, E.E., Tao, L., Johnson-Restrepo, B., Rodan, B.D., 2005. Polycyclic musk compounds in higher trophic level aquatic organisms and humans from the United States. *Chemosphere* 61, 693–700. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.041>

Kanzari, F., Syakti, A.D., Asia, L., Malleret, L., Piram, A., Mille, G., Doumenq, P., 2014. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. *Science of the Total Environment* 478, 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.065>

Kern, S., Baumgartner, R., Helbling, D.E., Hollender, J., Singer, H., Loos, M.J., Schwarzenbach, R.P., Fenner, K., 2010. A tiered procedure for assessing the formation of biotransformation products of pharmaceuticals and biocides during activated sludge treatment. *Journal of Environmental Monitoring* 12, 2100–2111. <https://doi.org/10.1039/c0em00238k>

Keshavarzifard, M., Zakaria, M.P., Shau Hwai, T., Mohamat Yusuff, F.F., Mustafa, S., Vaezzadeh, V., Magam, S.M., Masood, N., Alkhadher, S.A.A., Abootalebi-Jahromi, F., 2014. Baseline distributions and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments

from the Prai and Malacca Rivers, Peninsular Malaysia. *Marine Pollution Bulletin* 88, 366–372. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.014>

- Khetan, S.K., Collins, T.J., 2007. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry. *Chemical Reviews*. <https://doi.org/10.1021/cr020441w>
- Kidd, K.A., Blanchfield, P.J., Mills, K.H., Palace, V.P., Evans, R.E., Lazorchak, J.M., Flick, R.W., 2007. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104, 8897–8901. <https://doi.org/10.1073/pnas.0609568104>
- Kim, J.H., Kwak, B.K., Shin, C.B., Jeon, W.J., Park, H.S., Lee, S.W., Choi, K., Lee, W.G., Lee, J.H., Baek, S.H., Yi, J., 2011. Development of a Local-Scale Spatially Refined Multimedia Fate Model (LSRMFM) for Urban-Scale Risk Assessment: Model Formulation, GIS-Based Preprocessing, and Case Study. *Environmental Modeling and Assessment* 16, 265–281. <https://doi.org/10.1007/s10666-011-9250-x>
- Kim, S., Choi, K., 2014. Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: A mini-review. *Environment International*. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.015>
- Kinani, S., Bouchonnet, S., Creusot, N., Bourcier, S., Balaguer, P., Porcher, J.M., Aït-Aïssa, S., 2010. Bioanalytical characterisation of multiple endocrine- and dioxin-like activities in sediments from reference and impacted small rivers. *Environmental Pollution* 158, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.07.041>
- Kitada, Y., Kawahata, H., Suzuki, A., Oomori, T., 2008. Distribution of pesticides and bisphenol a in sediments collected from rivers adjacent to coral reefs. *Applied Catalysis B: Environmental* 82, 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.023>
- Kolaczinski, J.H., Curtis, C.F., 2004. Chronic illness as a result of low-level exposure to synthetic pyrethroid insecticides: A review of the debate. *Food and Chemical Toxicology*. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2003.12.008>
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. *Environmental science & technology* 36, 1202–1211.
- Kolpin, D.W., Skopec, M., Meyer, M.T., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., 2004. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment* 328, 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.01.015>
- Kouzayha, A., Al Ashi, A., Al Akoum, R., Al Iskandarani, M., Budzinski, H., Jaber, F., 2013. Occurrence of pesticide residues in lebanon's water resources. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 91, 503–509. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1071-y>
- Kronvang, B., Laubel, A., Larsen, S.E., Friberg, & N., 2003. Pesticides and heavy metals in Danish streambed sediment, *Hydrobiologia*.
- Kunkel, U., Radke, M., 2012. Fate of pharmaceuticals in rivers: Deriving a benchmark dataset at favorable attenuation conditions. *Water Research* 46, 5551–5565. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.033>

- Landrum, P.F., Faust, W.R., 1991. Effect of variation in sediment composition on the uptake rate coefficient for selected PCB and PAH congeners by the amphipod, *Diporeia* sp., in: *Aquatic Toxicology and Risk Assessment: Fourteenth Volume*. ASTM International.
- Lange, C., Kuch, B., Metzger, J.W., 2015. Occurrence and fate of synthetic musk fragrances in a small German river. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.027>
- Laskowski, D.A., 2002. Physical and Chemical Properties of Pyrethroids. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 174, 49–170.
- Li, H., Cheng, F., Wei, Y., Lydy, M.J., You, J., 2017. Global occurrence of pyrethroid insecticides in sediment and the associated toxicological effects on benthic invertebrates: An overview. *Journal of Hazardous Materials* 324, 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.056>
- Li, H., Ma, H., Lydy, M.J., You, J., 2014a. Occurrence, seasonal variation and inhalation exposure of atmospheric organophosphate and pyrethroid pesticides in an urban community in South China. *Chemosphere* 95, 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.046>
- Li, H., Sun, B., Lydy, M.J., You, J., 2013. Sediment-associated pesticides in an urban stream in Guangzhou, China: Implication of a shift in pesticide use patterns. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32, 1040–1047. <https://doi.org/10.1002/etc.2147>
- Li, H., Tyler Mehler, W., Lydy, M.J., You, J., 2011. Occurrence and distribution of sediment-associated insecticides in urban waterways in the Pearl River Delta, China. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.074>
- Li, H., Wei, Y., Lydy, M.J., You, J., 2014b. Inter-compartmental transport of organophosphate and pyrethroid pesticides in South China: Implications for a regional risk assessment. *Environmental Pollution* 190, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.03.013>
- 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. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 75, 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.08.021>
- Liu, A., Duodu, G.O., Mummullage, S., Ayoko, G.A., Goonetilleke, A., 2017. Hierarchy of factors which influence polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) distribution in river sediments. *Environmental Pollution* 223, 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.034>
- Liu, H., Zhang, Q., Wang, Y., Cai, Z., Jiang, G., 2007. Occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls pollution in sediments from the Haihe River and Dagu Drainage River in Tianjin City, China. *Chemosphere* 68, 1772–1778. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.061>
- Liu, R., Tan, R., Li, B., Song, Y., Zeng, P., Li, Z., 2015. Overview of POPs and heavy metals in Liao River Basin. *Environmental Earth Sciences* 73, 5007–5017. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4317-7>
- Liu, W., Gan, J.J., Lee, S., Kabashima, J.N., 2004. Phase distribution of synthetic pyrethroids in runoff and stream water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 7–11. <https://doi.org/10.1897/03-183>
- Liu, Y.-S., Ying, G.-G., Shareef, A., Kookana, R., 2013. Degradation of six selected ultraviolet filters

in aquifer materials under various redox conditions. *Groundwater Monitoring and Remediation* 33, 79–88. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12027>

- Liu, Y., Beckingham, B., Ruegner, H., Li, Z., Ma, L., Schwientek, M., Xie, H., Zhao, J., Grathwohl, P., 2013. Comparison of sedimentary PAHs in the rivers of ammer (Germany) and liangtan (China): Differences between early-and newly-industrialized countries. *Environmental Science and Technology* 47, 701–709. <https://doi.org/10.1021/es3031566>
- Lohmann, R., Breivik, K., Dachs, J., Muir, D., 2007. Global fate of POPs: Current and future research directions. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.051>
- Lohmann, R., Macfarlane, J., Gschwend, P., 2005. Importance of Black Carbon to Sorption of Native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York Harbor Sediments. *Environmental science technology* 39, 141–148. <https://doi.org/10.1021/es049424>
- Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G., 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* 157, 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.020>
- Loos, R., Marinov, D., Sanseverino, I., Napierska, D., Lettieri, T., 2018. Review of the 1 st Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2 nd Watch List. Luxembourg. <https://doi.org/10.2760/614367>
- Ludwig, W., Probst, J., 1998. River sediment discharge to the oceans: Present-day controls and global budgets. *American journal of science* 298, 265–295.
- Luo, X.J., Chen, S.J., Mai, B.X., Sheng, G.Y., Fu, J.M., Zeng, E.Y., 2008. Distribution, source apportionment, and transport of PAHs in sediments from the pearl river delta and the northern South China Sea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55, 11–20. <https://doi.org/10.1007/s00244-007-9105-2>
- Lv, Y., Yuan, T., Hu, J., Wang, W., 2010. Seasonal occurrence and behavior of synthetic musks (SMs) during wastewater treatment process in Shanghai, China. *Science of the Total Environment* 408, 4170–4176. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.05.003>
- Maciel, D.C., de Souza, J.R.B., Taniguchi, S., Bicego, M.C., Zanardi-Lamardo, E., 2015. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 101, 429–433. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.051>
- Mackay, D., Shiu, W.-Y., Lee, S.C., 2006. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. CRC press.
- 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. <https://doi.org/10.1021/es103682a>
- Maher, W.A., Aislabie, J., 1992. Polycyclic aromatic hydrocarbons in nearshore marine sediments of Australia. *Science of the Total Environment* 112, 143–164. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90184-T](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90184-T)
- Majewski, M.S., Foreman, W.T., Goolsbys, D.A., Nakagaki, N., 1998. Airborne pesticide residues

along the Mississippi River. *Environmental Science and Technology* 32, 3689–3698. <https://doi.org/10.1021/es9802403>

- Mandalakis, M., Berresheim, H., Stephanou, E.G., 2003. Direct evidence for destruction of polychlorobiphenyls by OH radicals in the subtropical troposphere. *Environmental Science and Technology* 37, 542–547. <https://doi.org/10.1021/es020163i>
- Manneh, R., Abi Ghanem, C., Khalaf, G., Najjar, E., El Khoury, B., Iaaly, A., El Zakhem, H., 2016. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lebanese surficial sediments: A focus on the regions of Tripoli, Jounieh, Dora, and Tyre. *Marine Pollution Bulletin*.
- Manoli, E., Samara, C., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *Trends analytical chemistry* 18, 417–428.
- Mao, Z., Zheng, X.F., Zhang, Y.Q., Tao, X.X., Li, Y., Wang, W., 2012. Occurrence and biodegradation of nonylphenol in the environment. *International Journal of Molecular Sciences*. <https://doi.org/10.3390/ijms13010491>
- Massoud, M.A., Chami, G., Al-Hindi, M., Alameddine, I., 2016. Assessment of Household Disposal of Pharmaceuticals in Lebanon: Management Options to Protect Water Quality and Public Health. *Environmental Management* 57, 1125–1137. <https://doi.org/10.1007/s00267-016-0666-6>
- Massoud, M.A., El-Fadel, M., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2006. 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.079>
- Matongo, S., Birungi, G., Moodley, B., Ndungu, P., 2015. Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa. *Chemosphere* 134, 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.093>
- Matthai, C., Guise, K., Coad, P., McCready, S., Taylor, S., 2009. Environmental status of sediments in the lower Hawkesbury-Nepean River, New South Wales. *Australian Journal of Earth Sciences* 56, 225–243. <https://doi.org/10.1080/08120090802547058>
- Mehler, W.T., Du, J., Lydy, M.J., You, J., 2011. Joint toxicity of a pyrethroid insecticide, cypermethrin, and a heavy metal, lead, to the benthic invertebrate *Chironomus dilutus*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 2838–2845. <https://doi.org/10.1002/etc.689>
- Meijer, S.N., Dachs, J., Fernandez, P., Camarero, L., Catalan, J., Del Vento, S., Van Drooge, B., Jurado, E., Grimalt, J.O., 2006. Modelling the dynamic air-water-sediment coupled fluxes and occurrence of polychlorinated biphenyls in a high altitude lake. *Environmental Pollution* 140, 546–560. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.06.015>
- Merhaby, D., Net, S., Halwani, J., Ouddane, B., 2015. Organic pollution in surficial sediments of Tripoli harbour, Lebanon. *Marine Pollution Bulletin*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.004>
- Micić, V., Hofmann, T., 2009. Occurrence and behaviour of selected hydrophobic alkylphenolic compounds in the Danube River. *Environmental Pollution* 157, 2759–2768. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.04.028>
- Miranda, K., Cunha, M.L.F., Does, E.F.G.C., Calheiros, D.F., 2008. Pesticide residues in river

sediments from the Pantanal Wetland, Brazil. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 43, 717–722. <https://doi.org/10.1080/03601230802388843>

- Mizukawa, A., Molins-Delgado, D., de Azevedo, J.C.R., Fernandes, C.V.S., Díaz-Cruz, S., Barceló, D., 2017. Sediments as a sink for UV filters and benzotriazoles: the case study of Upper Iguaçu watershed, Curitiba (Brazil). *Environmental Science and Pollution Research* 24, 18284–18294. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9472-9>
- Mo, L., Zheng, J., Wang, T., Shi, Y.G., Chen, B.J., Liu, B., Ma, Y.H., Li, M., Zhuo, L., Chen, S.J., 2019. Legacy and emerging contaminants in coastal surface sediments around Hainan Island in South China. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.022>
- Mokh, S., El Khatib, M., Koubar, M., Daher, Z., Al Iskandarani, M., 2017. Innovative SPE-LC-MS/MS technique for the assessment of 63 pharmaceuticals and the detection of antibiotic-resistant-bacteria: A case study natural water sources in Lebanon. *Science of the Total Environment* 609, 830–841. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.230>
- Molins-Delgado, D., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2014. Introduction: Personal Care Products in the Aquatic Environment. pp. 1–34. https://doi.org/10.1007/698_2014_302
- Moschet, C., Vermeirssen, E.L.M., Seiz, R., Pfefferli, H., Hollender, J., 2014. Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling. *Water Research* 66, 411–422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.032>
- Munsch, C., Olivier, N., Veyrand, B., Marchand, P., 2015. Occurrence of legacy and emerging halogenated organic contaminants in marine shellfish along French coasts. *Chemosphere* 118, 329–335. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.106>
- Naja, G.M., Volesky, B., 2013. Sewage of Tripoli: a review of the current situation and of the future planning. *International Journal of Environmental Technology and Management* 16, 312. <https://doi.org/10.1504/ijetm.2013.054879>
- Nakada, N., Komori, K., Suzuki, Y., Konishi, C., Houwa, I., Tanaka, H., 2007. Occurrence of 70 pharmaceutical and personal care products in Tone River basin in Japan. *Water Science and Technology* 56, 133–140. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.801>
- Nakata, H., Hinosaka, M., Yanagimoto, H., 2015. Macrocyclic-, polycyclic-, and nitro musks in cosmetics, household commodities and indoor dusts collected from Japan: Implications for their human exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 111, 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.09.032>
- Nakata, H., Shinohara, R.I., Nakazawa, Y., Isobe, T., Sudaryanto, A., Subramanian, A., Tanabe, S., Zakaria, M.P., Zheng, G.J., Lam, P.K.S., Kim, E.Y., Min, B.Y., We, S.U., Viet, P.H., Tana, T.S., Prudente, M., Frank, D., Lauenstein, G., Kannan, K., 2012. Asia-Pacific mussel watch for emerging pollutants: Distribution of synthetic musks and benzotriazole UV stabilizers in Asian and US coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.07.049>
- Narendra, M., Kavitha, G., Helah Kiranmai, A., Raghava Rao, N., Varadacharyulu, N.C., 2008. Chronic exposure to pyrethroid-based allethrin and prallethrin mosquito repellents alters plasma biochemical profile. *Chemosphere* 73, 360–364.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.070>

- Navarro, A., Tauler, R., Lacorte, S., Barceló, D., 2010. Occurrence and transport of pesticides and alkylphenols in water samples along the Ebro River Basin. *Journal of Hydrology* 383, 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.06.039>
- Neira, C., Vales, M., Mendoza, G., Hoh, E., Levin Lisa A., 2018. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in recreational marina sediments of San Diego Bay, southern California. *Marine Pollution Bulletin* 126, 204–214. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.096>
- Nemr, A. El, Said, T.O., Khaled, A., El-Sikaily, A., Abd-Allah, A.M.A., 2007. The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments along the Egyptian Mediterranean coast. *Environmental Monitoring and Assessment* 124, 343–359. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9231-8>
- Net, S., El-Osmani, R., Prygiel, E., Rabodonirina, S., Dumoulin, D., Ouddane, B., 2015. Overview of persistent organic pollution (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in freshwater sediments from Northern France. *Journal of Geochemical Exploration*. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.09.008>
- Nguyen, T.C., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Slee, D., Stevenson, G., Naidu, R., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in road-deposited sediments, water sediments, and soils in Sydney, Australia: Comparisons of concentration distribution, sources and potential toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 104, 339–348. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.03.010>
- Nicolau, R., Galera-Cunha, A., Lucas, Y., 2006. Transfer of nutrients and labile metals from the continent to the sea by a small Mediterranean river. *Chemosphere* 63, 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.025>
- Nicolau, R., Lucas, Y., Merdy, P., Raynaud, M., 2012. Base flow and stormwater net fluxes of carbon and trace metals to the Mediterranean sea by an urbanized small river. *Water Research* 46, 6625–6637. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.031>
- OECD, 2009. THE 2007 OECD LIST OF HIGH PRODUCTION VOLUME CHEMICALS. Paris.
- Ogawa, A., Curran, D.P., 1997. Benzotrifluoride: A Useful Alternative Solvent for Organic Reactions Currently Conducted in Dichloromethane and Related Solvents. *Journal of Organic Chemistry* 62, 450–451. <https://doi.org/10.1021/jo9620324>
- Oketola, A.A., Fagbemigun, T.K., 2013. Determination of Nonylphenol, Octylphenol and Bisphenol-A in Water and Sediments of Two Major Rivers in Lagos, Nigeria. *Journal of Environmental Protection* 04, 38–45. <https://doi.org/10.4236/jep.2013.47a005>
- Oren, A., Aizenshtat, Z., Chefetz, B., 2006. Persistent organic pollutants and sedimentary organic matter properties: A case study in the Kishon River, Israel. *Environmental Pollution* 141, 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.039>
- Osorio, V., Marcé, R., Pérez, S., Ginebreda, A., Cortina, J.L., Barceló, D., 2012. Occurrence and modeling of pharmaceuticals on a sewage-impacted Mediterranean river and their dynamics under different hydrological conditions. *Science of the Total Environment* 440, 3–13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.040>

- OSPAR Commission, 2009. Series Status and trend of marine chemical pollution.
- OSPAR Commission, 2004. OSPAR background document on musk xylene and other musks.
- Ozkoc, H.B., Bakan, G., Ariman, S., 2007. Distribution and bioaccumulation of organochlorine pesticides along the Black Sea coast. *Environmental Geochemistry and Health* 29, 59–68. <https://doi.org/10.1007/s10653-006-9064-y>
- Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., Gin, K.Y.H., 2014. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment International*. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.025>
- Parajulee, A., Lei, Y.D., Kananathalingam, A., McLagan, D.S., Mitchell, C.P.J., Wania, F., 2017. The transport of polycyclic aromatic hydrocarbons during rainfall and snowmelt in contrasting landscapes. *Water Research* 124, 407–414. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.074>
- Peck, A.M., Hornbuckle, K.C., 2004. Synthetic Musk Fragrances in Lake Michigan. *Environmental Science and Technology* 38, 367–372. <https://doi.org/10.1021/es034769y>
- Peck, A.M., Linebaugh, E.K., Hornbuckle, K.C., 2006. Synthetic musk fragrances in Lake Erie and Lake Ontario sediment cores. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es060134y>
- Peng, X., Xiong, S., Ou, W., Wang, Z., Tan, J., Jin, J., Tang, C., Liu, J., Fan, Y., 2017. Persistence, temporal and spatial profiles of ultraviolet absorbents and phenolic personal care products in riverine and estuarine sediment of the Pearl River catchment, China. *Journal of Hazardous Materials* 323, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.020>
- Perry, M.J., Venners, S.A., Barr, D.B., Xu, X., 2007. Environmental pyrethroid and organophosphorus insecticide exposures and sperm concentration. *Reproductive Toxicology* 23, 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2006.08.005>
- Phillips, B.M., Anderson, B.S., Hunt, J.W., Siegler, K., Voorhees, J.P., Tjeerdema, R.S., McNeill, K., 2012. Pyrethroid and organophosphate pesticide-associated toxicity in two coastal watersheds (California, USA). *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 1595–1603. <https://doi.org/10.1002/etc.1860>
- Picot Groz, M., Martinez Bueno, M.J., Rosain, D., Fenet, H., Casellas, C., Pereira, C., Maria, V., Bebianno, M.J., Gomez, E., 2014. Detection of emerging contaminants (UV filters, UV stabilizers and musks) in marine mussels from Portuguese coast by QuEChERS extraction and GC-MS/MS. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.062>
- Pintado-Herrera, M.G., Combi, T., Corada-Fernández, C., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A., 2017a. Occurrence and spatial distribution of legacy and emerging organic pollutants in marine sediments from the Atlantic coast (Andalusia, SW Spain). *Science of the Total Environment* 605–606, 980–994. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.055>
- Pintado-Herrera, M.G., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A., 2016. In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. *Journal of Chromatography A* 1429, 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.040>

- Pintado-Herrera, M.G., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A., 2014. Determining the distribution of triclosan and methyl triclosan in estuarine settings. *Chemosphere* 95, 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.101>
- Pintado-Herrera, M.G., Wang, C., Lu, J., Chang, Y.P., Chen, W., Li, X., Lara-Martín, P.A., 2017b. Distribution, mass inventories, and ecological risk assessment of legacy and emerging contaminants in sediments from the Pearl River Estuary in China. *Journal of Hazardous Materials* 323, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.046>
- Polo, M., Garcia-Jares, C., Llompart, M., Cela, R., 2007. Optimization of a sensitive method for the determination of nitro musk fragrances in waters by solid-phase microextraction and gas chromatography with micro electron capture detection using factorial experimental design. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388, 1789–1798. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1359-z>
- Pongmala, K., Autixier, L., Madoux-Humery, A.S., Fuamba, M., Galarneau, M., Sauvé, S., Prévost, M., Dorner, S., 2015. Modelling total suspended solids, *E. coli* and carbamazepine, a tracer of wastewater contamination from combined sewer overflows. *Journal of Hydrology* 531, 830–839. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.10.042>
- Posada-Ureta, O., Olivares, M., Navarro, P., Vallejo, A., Zuloaga, O., Etxebarria, N., 2012. Membrane assisted solvent extraction coupled to large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry for trace analysis of synthetic musks in environmental water samples. *Journal of Chromatography A* 1227, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.12.104>
- Poynton, H.C., Robinson, W.E., 2017. Contaminants of Emerging Concern, With an Emphasis on Nanomaterials and Pharmaceuticals, in: *Green Chemistry: An Inclusive Approach*. Elsevier Inc., pp. 291–315. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00012-1>
- Qi, W., Liu, H., Qu, J., Ren, H., Xu, W., 2011. PAH desorption from sediments with different contents of organic carbon from wastewater receiving rivers. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0379-y>
- Quantin, C., Joner, E.J., Portal, J.M., Berthelin, J., 2005. PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions. *Environmental Pollution* 134, 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.07.022>
- Ramírez, N., Marcé, R.M., Borrull, F., 2011. Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for determining synthetic musks in water samples. *Journal of Chromatography A* 1218, 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.006>
- Ramos, S., Homem, V., Alves, A., Santos, L., 2015. Advances in analytical methods and occurrence of organic UV-filters in the environment - A review. *Science of the Total Environment* 526, 278–311. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.055>
- Ramzi, A., Habeeb Rahman, K., Gireeshkumar, T.R., Balachandran, K.K., Jacob, C., Chandramohanakumar, N., 2017. Dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Cochin estuary, India. *Marine Pollution Bulletin* 114, 1081–1087. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.015>

- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Rayne, S., Ikonou, M.G., 2003. Predicting gas chromatographic retention times for the 209 polybrominated diphenyl ether congeners. *Journal of Chromatography A* 1016, 235–248. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.07.002>
- Reddy, A.V.B., Moniruzzaman, M., Aminabhavi, T.M., 2019. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.205>
- Rehman, M.S.U., Rashid, N., Ashfaq, M., Saif, A., Ahmad, N., Han, J.I., 2015. Global risk of pharmaceutical contamination from highly populated developing countries. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.036>
- Reiner, J.L., Kannan, K., 2011. Polycyclic musks in water, sediment, and fishes from the upper Hudson River, New York, USA. *Water, Air, and Soil Pollution* 214, 335–342. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0427-8>
- Ren, G., Wang, Z., Yu, Z., Wang, Y., Ma, S., Wu, M., Sheng, G., Fu, J., 2013. Primary investigation on contamination pattern of legacy and emerging halogenated organic pollutions in freshwater fish from Liaohe River, Northeast China. *Environmental Pollution* 172, 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.08.012>
- Richardson, L., 2007. *What terrorists want: Understanding the enemy, containing the threat*. Random House Incorporated.
- Richardson, M.L., Bowron, J.M., 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x>
- Romdhane, M., Gourdon, C., 2002. Investigation in solid-liquid extraction: Influence of ultrasound. *Chemical Engineering Journal* 87, 11–19. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00206-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00206-6)
- Roy, S., Gaillardet, J., Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1277–1292.
- Samara, F., Tsai, C.W., Aga, D.S., 2006. Determination of potential sources of PCBs and PBDEs in sediments of the Niagara River. *Environmental Pollution* 139, 489–497. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.06.001>
- Sánchez-Brunete, C., Miguel, E., Alberó, B., Tadeo, J.L., 2010. Determination of triclosan and methyl triclosan in environmental solid samples by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science* 33, 2768–2775. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000284>
- Sanchez-Prado, L., Lourido, M., Lores, M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Cela, R., 2004. Study of the photoinduced degradation of polycyclic musk compounds by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 18, 1186–1192. <https://doi.org/10.1002/rcm.1459>

- Sánchez-Quiles, D., Tovar-Sánchez, A., 2015. Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism? *Environment International*. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.06.007>
- Sang, Z., Leung, K.S.Y., 2016. Environmental occurrence and ecological risk assessment of organic UV filters in marine organisms from Hong Kong coastal waters. *Science of the Total Environment* 566–567, 489–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.120>
- Santiago-Morales, J., Gómez, M.J., Herrera, S., Fernández-Alba, A.R., García-Calvo, E., Rosal, R., 2012. Oxidative and photochemical processes for the removal of galaxolide and tonalide from wastewater. *Water Research* 46, 4435–4447. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.051>
- Santos, A.J.M., Miranda, M.S., Esteves da Silva, J.C.G., 2012. The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.057>
- Sauvé, S., Desrosiers, M., 2014. A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>
- Scarlett, A., Donkin, P., Fileman, T.W., Morris, R.J., 1999. Occurrence of the antifouling herbicide, Irgarol 1051, within coastal-water seagrasses from Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 38, 687–691. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00003-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00003-X)
- Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., Von Gunten, U., Wehrli, B., 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313, 1072–1077.
- Shiu, R.F., Jiang, J.J., Kao, H.Y., Fang, M. Der, Liang, Y.J., Tang, C.C., Lee, C.L., 2019. Alkylphenol ethoxylate metabolites in coastal sediments off southwestern Taiwan: Spatiotemporal variations, possible sources, and ecological risk. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.136>
- Silvia Díaz-Cruz, M., Llorca, M., Barceló, D., 2008. Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 27, 873–887. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.08.012>
- Slack, R.J., Gronow, J.R., Voulvoulis, N., 2005. Household hazardous waste in municipal landfills: Contaminants in leachate. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.07.002>
- Soderlund, D.M., Knipple, D.C., 2003. The molecular biology of knockdown resistance to pyrethroid insecticides. *Insect Biochemistry and Molecular Biology*. [https://doi.org/10.1016/S0965-1748\(03\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0965-1748(03)00023-7)
- SOER, 2001. (State of the Environment Report) Ministry of environment and the Lebanese environment and development observatory. ECODIT.
- Sommer, C., 2004. The role of musk and musk compounds in the fragrance industry, in: *Handbook of Environmental Chemistry*. Springer Verlag, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1007/b14130>
- Soukarieh, B., El Hawari, K., El Hussein, M., Budzinski, H., Jaber, F., 2018. Impact of Lebanese practices in industry, agriculture and urbanization on soil toxicity. Evaluation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) levels in soil. *Chemosphere* 210, 85–92.

- Souza, M.R.R., Santos, E., Suzarte, J.S., Carmo, L.O., Frena, M., Damasceno, F.C., Alexandre, M.R., 2018. Concentration, distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Poxim River sediments, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 127, 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.045>
- Starner, K., White, J., Spurlock, F., Kelley, K., 2008. Synthetic Pyrethroids, Occurrence and Behavior in Aquatic Environments, in: Gan, J., Spurlock, F., Hendley, P., Weston, D.. (Eds.), . ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington, DC. <https://doi.org/10.1021/bk-2008-0991.fw001>
- Straif, K., Baan, R., Grosse, Y., Secretan, B., El Ghissassi, F., Coglianò, V., 2005. On the behalf of the WHO International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group. Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. *the lancet oncology* 6, 931–932.
- Suárez, S., Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., 2008. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? Reviews in Environmental Science and Biotechnology. <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9130-2>
- Subedi, B., Yun, S., Jayaraman, S., Bergen, B.J., Kannan, K., 2014. Retrospective monitoring of persistent organic pollutants, including PCBs, PBDEs, and polycyclic musks in blue mussels (*Mytilus edulis*) and sediments from New Bedford Harbor, Massachusetts, USA: 1991–2005. *Environmental Monitoring and Assessment*. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3776-8>
- Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S.K., Verma, M., Surampalli, R.Y., 2018. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.010>
- Tam, N.F.Y., Ke, L., Wang, X.H., Wong, Y.S., 2001. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution* 114, 255–263. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00212-8)
- Tambosi, J.L., Yamanaka, L.Y., José, H.J., De Fátima Peralta Muniz Moreira, R., Schröder, H.F., 2010. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *Quimica Nova* 33, 411–420. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200032>
- Tang, Z., Han, X., Li, G., Tian, S., Yang, Y., Zhong, F., Han, Y., Yang, J., 2018. Occurrence, distribution and ecological risk of ultraviolet absorbents in water and sediment from Lake Chaohu and its inflowing rivers, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 164, 540–547. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.045>
- Testa, B., Kraemer, S.D., 2008. ChemInform Abstract: The Biochemistry of Drug Metabolism - An Introduction. Part 4. Reactions of Conjugation and Their Enzymes. *ChemInform* 40. <https://doi.org/10.1002/chin.200904267>
- Thomas, R.L., Shaban, A., Khawlie, M., Kawass, I., Nsouli, B., 2005. Geochemistry of the sediments of the El-Kabir River and Akkar watershed in Syria and Lebanon. *Lakes and Reservoirs: Research and Management* 10, 127–134. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1770.2005.00267.x>
- Thomas, K. V., Brooks, S., 2010. The environmental fate and effects of antifouling paint biocides. *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research* 26, 73–88. <https://doi.org/10.1080/08927010903216564>

- Thomas, K. V., McHugh, M., Hilton, M., Waldock, M., 2003. Increased persistence of antifouling paint biocides when associated with paint particles. *Environmental Pollution* 123, 153–161. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00343-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00343-3)
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>
- Tondera, K., Blecken, G.-T., Tournebize, J., Viklander, M., Österlund, H., Andersson Wikström, A., Tanner, C.C., 2017. Emerging Contaminants: Occurrence, Treatment Efficiency and Accumulation Under Varying Flows, in: Tondera, K. (Ed.), *Ecotechnologies for the Treatment of Variable Stormwater and Wastewater Flows*. Springer International Publishing, Cham, pp. 93–109. https://doi.org/10.1007/978-3-319-70013-7_6
- Topp, E., Monteiro, S.C., Beck, A., Coelho, B.B., Boxall, A.B.A., Duenk, P.W., Kleywegt, S., Lapen, D.R., Payne, M., Sabourin, L., Li, H., Metcalfe, C.D., 2008. Runoff of pharmaceuticals and personal care products following application of biosolids to an agricultural field. *Science of the Total Environment* 396, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.011>
- Tóth, S., Becker-van Slooten, K., Spack, L., De Alencastro, L.F., Tarradellas, J., 1996. Irgarol 1051, an antifouling compound in freshwater, sediment, and biota of Lake Geneva. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 57, 426–433. <https://doi.org/10.1007/s001289900208>
- Totten, L.A., Panangadan, M., Eisenreich, S.J., Cavallo, G.J., Fikslin, T.J., 2006. Direct and indirect atmospheric deposition of PCBs to the Delaware River watershed. *Environmental Science and Technology* 40, 2171–2176. <https://doi.org/10.1021/es052149m>
- Toumi, H., Boumaiza, M., Millet, M., Radetski, C.M., Felten, V., Fouque, C., Féraud, J.F., 2013. Effects of deltamethrin (pyrethroid insecticide) on growth, reproduction, embryonic development and sex differentiation in two strains of *Daphnia magna* (Crustacea, Cladocera). *Science of the Total Environment* 458–460, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.085>
- Trumble, S.J., Robinson, E.M., Noren, S.R., Usenko, S., Davis, J., Kanatous, S.B., 2012. Assessment of legacy and emerging persistent organic pollutants in Weddell seal tissue (*Leptonychotes weddellii*) near McMurdo Sound, Antarctica. *Science of the Total Environment* 439, 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.018>
- Tsapakis, M., Stephanou, E.G., Karakassis, I., 2003. Evaluation of atmospheric transport as a nonpoint source of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments of the Eastern Mediterranean. *Marine Chemistry* 80, 283–298. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00132-9](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00132-9)
- Tsui, M.M.P., Leung, H.W., Kwan, B.K.Y., Ng, K.-Y., Yamashita, N., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Murphy, M.B., 2015. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in marine sediments in Hong Kong and Japan. *Journal of Hazardous Materials* 292, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.025>
- Tsui, M.M.P., Leung, H.W., Lam, P.K.S., Murphy, M.B., 2014. Seasonal occurrence, removal efficiencies and preliminary risk assessment of multiple classes of organic UV filters in wastewater treatment plants. *Water Research* 53, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.014>

- Tu, Y.T., Ou, J.H., Tsang, D.C.W., Dong, C.D., Chen, C.W., Kao, C.M., 2018. Source identification and ecological impact evaluation of PAHs in urban river sediments: A case study in Taiwan. *Chemosphere* 194, 666–674. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.008>
- UNESCO, 2005. OUADI QADISHA OU VALLÉE SAINTE ET FORÊT DES CÈDRES DE DIEU (Horsh Arz el-Rab) Un patrimoine biologique, culturel, historique et religieux.
- United States Environmental Protection Agency (EPA), 2001. EMERGENCY PLANNING AND COMMUNITY RIGHT-TO-KNOW ACT - SECTION 313: Guidance for Reporting Toxic Chemicals: Polycyclic Aromatic Compounds Category. Office of Environmental Information Washington, DC 20460.
- Van Den Berg, F., Kubiak, R., Benjey, W.G., Majewski, M., Reeves, G.L., Smelt, J., Vander Linden, A., 1999. EMISSION OF PESTICIDES INTO THE AIR 1, Water, Air, and Soil Pollution.
- 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, 112–126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.036>
- Vieno, N.M., Härkki, H., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2007. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environmental Science and Technology* 41, 5077–5084. <https://doi.org/10.1021/es062720x>
- Villa, S., Assi, L., Ippolito, A., Bonfanti, P., Finizio, A., 2012. First evidences of the occurrence of polycyclic synthetic musk fragrances in surface water systems in Italy: Spatial and temporal trends in the Molgora River (Lombardia Region, Northern Italy). *Science of the Total Environment* 416, 137–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.027>
- Vimalkumar, K., Arun, E., Krishna-Kumar, S., Poopal, R.K., Nikhil, N.P., Subramanian, A., Babu-Rajendran, R., 2018. Occurrence of triclocarban and benzotriazole ultraviolet stabilizers in water, sediment, and fish from Indian rivers. *Science of The Total Environment* 625, 1351–1360. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.01.042>
- Vione, D., Calza, P., Galli, F., Fabbri, D., Santoro, V., Medana, C., 2015. The role of direct photolysis and indirect photochemistry in the environmental fate of ethylhexyl methoxy cinnamate (EHMC) in surface waters. *Science of the Total Environment* 537, 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.002>
- Volpe, A., Pagano, M., Mascolo, G., Grenni, P., Rossetti, S., 2017. Biodegradation of UV-filters in marine sediments. *Science of the Total Environment* 575, 448–457. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.001>
- Voutsas, E., Vavva, C., Magoulas, K., Tassios, D., 2005. Estimation of the volatilization of organic compounds from soil surfaces. *Chemosphere* 58, 751–758. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.057>
- Wall, S., Strong, L., 1987. Environmental consequences of treating cattle with antiparasitic drug ivermectin. *Nature* 327, 418–421.
- Walorczyk, S., 2014. Validation and use of a QuEChERS-based gas chromatographic-tandem mass spectrometric method for multiresidue pesticide analysis in blackcurrants including studies of matrix effects and estimation of measurement uncertainty. *Talanta* 120, 106–113.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.087>

- Wang, F., Zhou, Y., Guo, Y., Zou, L., Zhang, X., Zeng, X., 2010. Spatial and temporal distribution characteristics of synthetic musk in Suzhou Creek. *Journal of Shanghai University* 14, 306–311. <https://doi.org/10.1007/s11741-010-0649-3>
- 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. *Environmental Pollution* 159, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.017>
- Wang, Q., Kelly, B.C., 2017. Occurrence and distribution of synthetic musks, triclosan and methyl triclosan in a tropical urban catchment: Influence of land-use proximity, rainfall and physicochemical properties. *Science of the Total Environment* 574, 1439–1447. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.091>
- Wang, W., Bai, J., Zhang, G., Jia, J., Wang, X., Liu, X., Cui, B., 2019. Occurrence, sources and ecotoxicological risks of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment cores from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Delta, China. *Chemosphere* 218, 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.046>
- Wang, Z., Chen, J., Yang, P., Qiao, X., Tian, F., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian soils: Distribution and toxicity assessment. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 199–204. <https://doi.org/10.1039/b617338c>
- Weston, D.P., Holmes, R.W., Lydy, M.J., 2009. Residential runoff as a source of pyrethroid pesticides to urban creeks. *Environmental Pollution* 157, 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.06.037>
- Weston, D.P., Holmes, R.W., You, J., Lydy, M.J., 2005. Aquatic toxicity due to residential use of pyrethroid insecticides. *Environmental Science and Technology* 39, 9778–9784. <https://doi.org/10.1021/es0506354>
- Weston, D.P., You, J., Lydy, M.J., 2004. Distribution and Toxicity of Sediment-Associated Pesticides in Agriculture-Dominated Water Bodies of California's Central Valley. *Environmental Science & Technology* 38, 2752–2759. <https://doi.org/10.1021/es0352193>
- Whittle, 2010. Communities in Peril: Asian Regional Report on Community Monitoring of Highly Hazardous Pesticide use. Pesticide Action Network Asia and the Pacific Report.
- WHO, 2008. PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs) Children's Health and the Environment WHO Training Package for the Health Sector.
- Wick, A., Jacobs, B., Kunkel, U., Heininger, P., Ternes, T.A., 2016. Benzotriazole UV stabilizers in sediments, suspended particulate matter and fish of German rivers: New insights into occurrence, time trends and persistency. *Environmental Pollution* 212, 401–412. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.024>
- Woudneh, M.B., Oros, D.R., 2006. Pyrethroids, pyrethrins, and piperonyl butoxide in sediments by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1135, 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.09.017>

- Xia, X., Wang, R., 2008. Effect of sediment particle size on polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation: Importance of the sediment-water interface. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 119–125. <https://doi.org/10.1897/06-643.1>
- Xie, Z., Ebinghaus, R., Temme, C., Heemken, O., Ruck, W., 2007. Air-sea exchange fluxes of synthetic polycyclic musks in the North Sea and the Arctic. *Environmental Science and Technology* 41, 5654–5659. <https://doi.org/10.1021/es0704434>
- Xu, P., Tao, B., Ye, Z., Zhao, H., Ren, Y., Zhang, T., Huang, Y., Chen, J., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations, compositions, sources, and associated carcinogenic risks to humans in farmland soils and riverine sediments from Guiyu, China. *Journal of Environmental Sciences (China)* 48, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.11.035>
- Xue, N., Xu, X., Jin, Z., 2005. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir. *Chemosphere* 61, 1594–1606. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.091>
- Yan, H., Liu, B., Du, J., Yang, G., Row, K.H., 2010. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of six pyrethroids in river water. *Journal of Chromatography A* 1217, 5152–5157. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.06.008>
- Yang, W., Spurlock, F., Liu, W., Gan, J., 2006. Effects of dissolved organic matter on permethrin bioavailability to *Daphnia* species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 3967–3972. <https://doi.org/10.1021/jf060217y>
- Yi, X., Li, H., Ma, P., You, J., 2015. Identifying the causes of sediment-associated toxicity in urban waterways in South China: Incorporating bioavailability-based measurements into whole-sediment toxicity identification evaluation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 34, 1744–1750. <https://doi.org/10.1002/etc.2970>
- Ying, G.G., 2006. Distribution, behavior, fate, and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *environment international* 32, 417–431. <https://doi.org/10.1201/9780203020500>
- Ying, G.G., Williams, B., Kookana, R., 2002. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - A review. *Environment International* 28, 215–226. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00017-X](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00017-X)
- Yoon, Y., Ryu, J., Oh, J., Choi, B.G., Snyder, S.A., 2010. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Science of the Total Environment* 408, 636–643. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.049>
- Yoshida, T., 2009. Simultaneous determination of 18 pyrethroids in indoor air by gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1216, 5069–5076. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.04.087>
- Youssef, L., Younes, G., Kouzayha, A., Jaber, F., 2015. Occurrence and levels of pesticides in South Lebanon water. *Chemical Speciation and Bioavailability*. <https://doi.org/10.1080/09542299.2015.1023092>
- 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, 489–515.

- Zeng, S., Gan, N., Weideman-Mera, R., Cao, Y., Li, T., Sang, W., 2013. Enrichment of polychlorinated biphenyl 28 from aqueous solutions using Fe₃O₄ grafted graphene oxide. *Chemical Engineering Journal* 218, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.030>
- Zeng, X., Mai, B., Sheng, G., Lou, X., Shao, W., An, T., Fu, J., 2008. Distribution of polycyclic musks in surface sediments from the Pearl River Delta and Macao coastal region, South China. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 18–23. <https://doi.org/10.1897/07-106.1>
- Zeng, X., Sheng, G., Xiong, Y., Fu, J., 2005. Determination of polycyclic musks in sewage sludge from Guangdong, China using GC-EI-MS, in: *Chemosphere*. Elsevier Ltd, pp. 817–823. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.026>
- Zeng, X., Xu, L., Liu, J., Wu, Y., Yu, Z., 2018. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants/plasticizers and synthetic musks in sediments from source water in the Pearl River Delta, China. *Environmental Toxicology and Chemistry* 37, 975–982. <https://doi.org/10.1002/etc.4040>
- Zhang, A., Zhao, S., Wang, L., Yang, X., Zhao, Q., Fan, J., Yuan, X., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China. *Marine Pollution Bulletin* 113, 592–599. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.005>
- Zhang, H., Bayen, S., Kelly, B.C., 2015. Multi-residue analysis of legacy POPs and emerging organic contaminants in Singapore's coastal waters using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment* 523, 219–232. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.012>
- Zhang, X., Yao, Y., Zeng, X., Qian, G., Guo, Y., Wu, M., Sheng, G., Fu, J., 2008. Synthetic musks in the aquatic environment and personal care products in Shanghai, China. *Chemosphere* 72, 1553–1558. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.039>
- Zhang, Z., Ren, N., Kannan, K., Nan, J., Liu, L., Ma, W., Qi, H., Li, Y., 2014. Occurrence of endocrine-disrupting phenols and estrogens in water and sediment of the Songhua River, Northeastern China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 66, 361–369. <https://doi.org/10.1007/s00244-014-9998-5>
- Zhao, L., Hou, H., Zhou, Y.Y., Xue, N.D., Li, H.Y., Li, F.S., 2010. Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Area, China. *Chemosphere* 78, 1285–1293. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.007>
- Zhao, Q., Bai, J., Lu, Q., Gao, Z., Jia, J., Cui, B., Liu, X., 2016. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments/soils of different wetlands along 100-year coastal reclamation chronosequence in the Pearl River Estuary, China. *Environmental Pollution* 213, 860–869. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.039>
- Zhou, J.L., Maskaoui, K., 2003. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China. *Environmental Pollution* 121, 269–281. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00215-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00215-4)
- Zhu, N. min, Yi-Li, Zhang, F.S., 2011. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in

subcritical water by Ni/Fe nanoparticles. Chemical Engineering Journal 171, 919–925. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.041>

Zhu, N.M., Wang, C.F., Zhang, F.S., 2012. An integrated two-stage process for effective dechlorination of polychlorinated biphenyls in subcritical water in the presence of hydrogen donors. Chemical Engineering Journal 197, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.101>

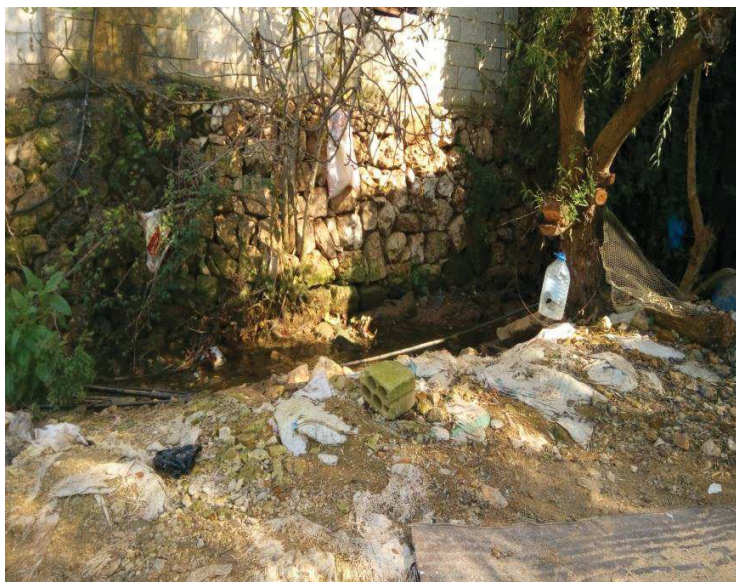
Annexes

Annexe 1. Photographies des sites de prélèvements au niveau de l'amont urbain discontinu de la rivière Kadicha

Photographie 1. Site Meryata (Myt)



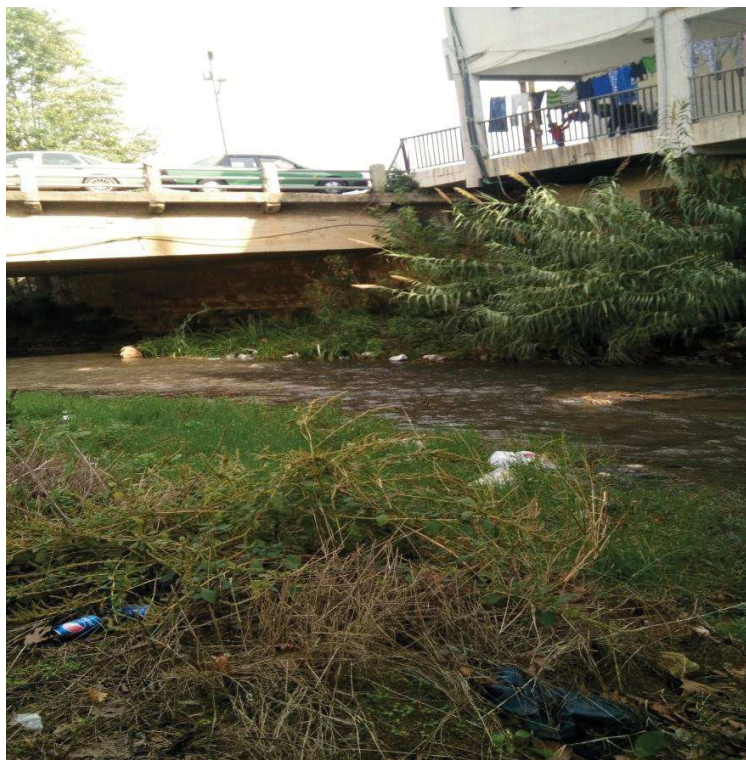
Photographie 2. Site Ardeh (Ar)



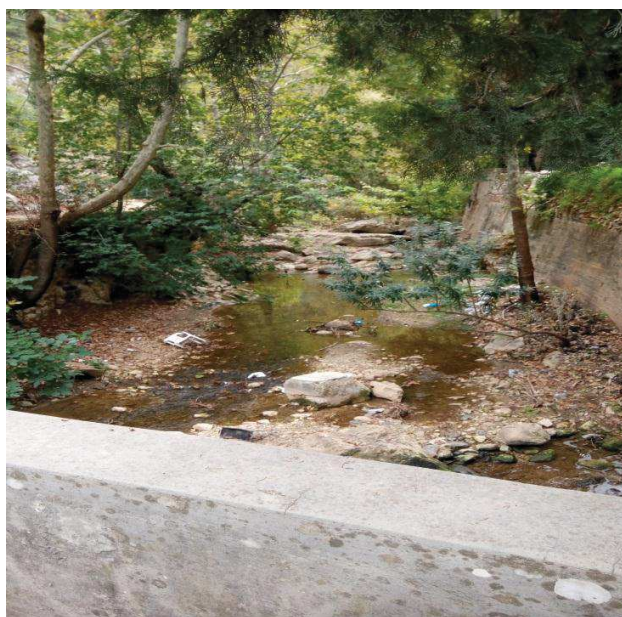
Photographie 3. Site Al Merdechyeh (Mr)



Photographie 4. Site Zgharta (Zgh)



Annexe 2. Photographies des sites de prélèvements au niveau de l'amont rural de la rivière Kadicha.
Photographie 5. Site Koussba (Ks)



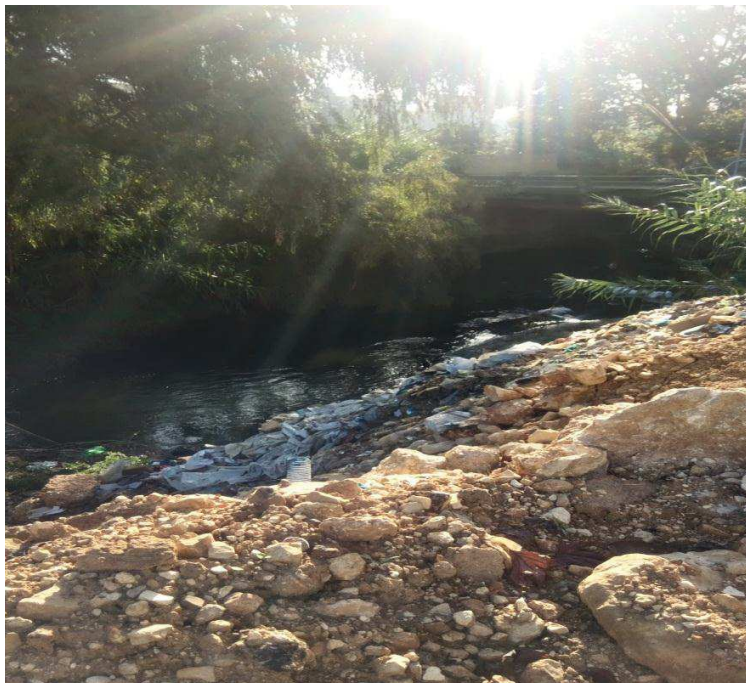
Photographie 6. Site Bshennine (Bs)



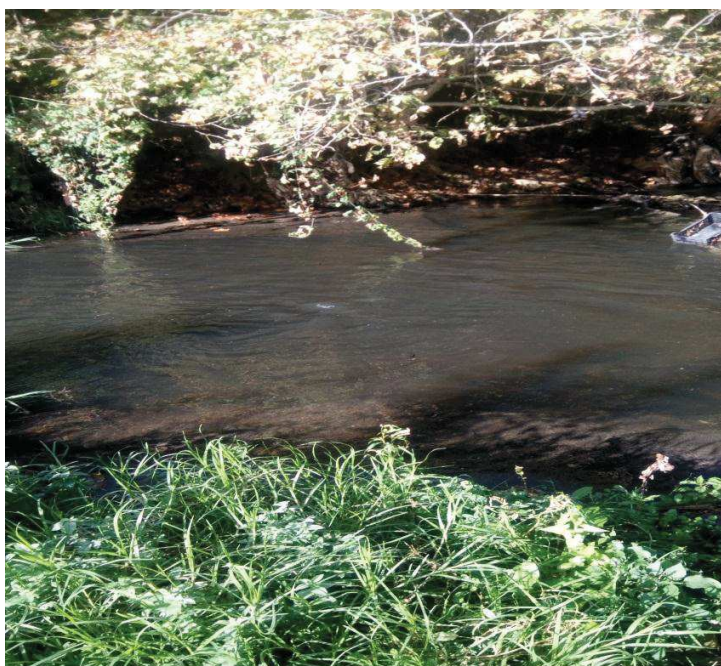
Photographie 7. Site Bkeftine (Bk). Zone de décharge à ciel ouvert sur la rive de la rivière



Annexe 3. Photographies des sites de prélèvements au niveau de l'aval urbain de la rivière Kadicha.
Photographie 8. Site Tripoli Abou-Samra (T-Ab1)



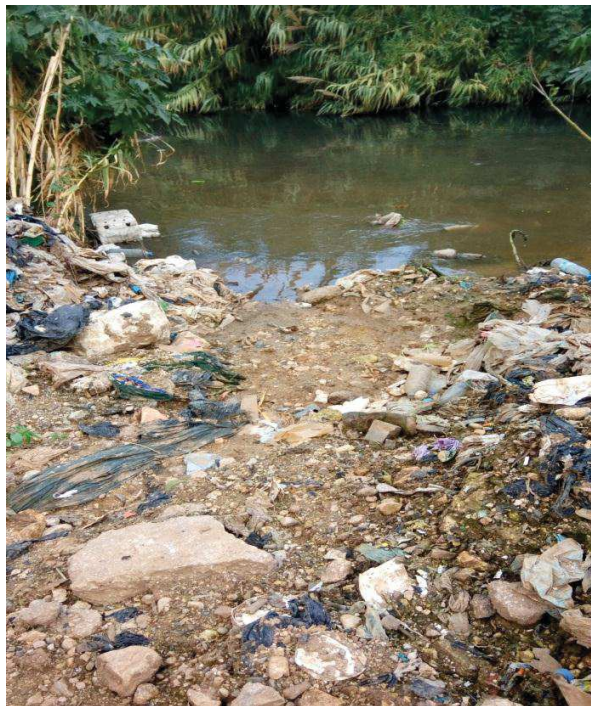
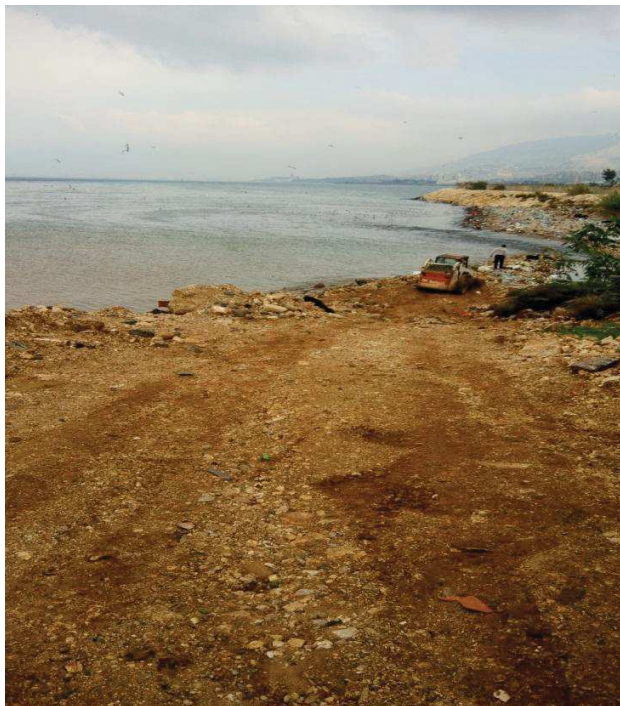
Photographie 9. Site Tripoli Abou-Samra (T-Ab2)



Photographie 10. Site Tripoli Al Marjeh (T-Mj)



Annexe 4. Photographies des sites de prélèvements au niveau de l'estuaire de la rivière Kadicha.
Photographies 11. Site de prélèvement au niveau de l'estuaire (zone de décharge à ciel ouvert).



Annexe 5. Résultats bruts de l'analyse des POPs (16 HAPs et 5 PCBs) dans les sédiments des 12 sites de la rivière Kadicha.

Concentrations moyennes et écarts types des 16 HAPs et des 5 PCBs obtenus pour le mois de février (concentrations exprimées en ng/g p.s).
les cases vides sont exclues de l'analyse.

Site		Naph	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	Ind	BghiP	DahA	Σ16 HAPs	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180	Σ5 PCBs
Myt	moyenne		0.82	0.23	1.54	6.31	1.18	19.93	39.06	7.74	9.34	14.15	5.86	9.54	12.27	24.81	2.17	154.95	0.97	0.43	1.23	0.94	1.05	4.62
	écart type		0.47	0.28	1.07	0.65	1.21	5.18	9.46	2.66	2.07	5.72	0.78	2.90	8.14	13.36	1.05	55.00	0.57	0.55	0.62	0.39	0.43	2.57
Ar	moyenne		0.00	0.23		17.73		27.69	29.97	8.67	9.25	13.25	4.96	5.68	6.43	12.74	2.17	138.77	1.04	0.98	0.29	0.47	0.54	3.33
	écart type		0.41	0.12		9.44		8.98	4.18	2.90	2.17	4.47	1.09	1.89	4.23	8.42	0.00	48.29	0.18	0.61	0.26	0.74	0.06	1.86
Mr	moyenne		0.82	0.23		6.57	1.18	21.88	20.42	4.79	6.16	9.45	3.61	7.18	8.13	14.74	2.17	107.31	0.48	0.43	0.29	0.00	0.22	1.42
	écart type		0.47	0.30		0.96	0.68	13.02	11.05	1.61	1.69	2.52	0.78	1.64	4.30	5.43	0.67	45.14	0.18	0.00	0.21	0.00	0.11	0.50
Zgh	moyenne	1.91	0.82	0.46	3.25	22.59	2.34	59.45	59.26	13.05	15.12	17.62	6.72	13.95	15.52	23.02		255.08	0.48	0.81	0.48	0.47	0.36	2.60
	écart type	1.68	0.47	0.07	2.17	1.24	0.98	18.23	18.90	4.76	1.46	6.62	2.29	2.94	7.41	11.95		81.17	0.72	0.43	0.40	0.31	0.20	2.07
Ks	moyenne	4.72	1.54	1.62	5.65	11.97	2.29	7.91	7.12	2.24	1.43	3.63	1.51	2.79	1.08	4.00	2.17	61.68	0.91	0.77	0.29	0.47	0.22	2.66
	écart type	2.68	0.13	0.16	1.68	4.17	1.30	1.36	2.06	1.12	0.59	1.42	0.88	1.34	1.02	2.15	1.25	23.31	0.34	0.42	0.11	0.27	0.33	1.48
Bs	moyenne	1.30	0.00	0.23	2.43	3.20	1.18	7.72	7.62	2.24	2.26	5.67	4.19	3.01		16.32		57.38	1.33	1.14	0.29	0.47	0.72	3.95
	écart type	1.56	0.00	0.13	1.82	0.86	0.68	2.60	3.19	0.00	1.03	2.03	0.84	1.74		11.51		27.98	0.60	0.49	0.51	0.52	0.75	2.86
T-Ab1	moyenne	3.55	0.00	0.55	4.71	14.15	1.18	15.13	16.94	2.24	4.68	7.28	4.29	6.85	2.69		0.00	84.25			1.01		0.47	1.48
	écart type	2.01	0.41	0.15	2.63	3.57	0.58	3.15	3.51	1.05	1.80	2.78	1.78	2.96	1.88		1.09	29.36			1.22		0.27	1.49
T-Ab2	moyenne	4.34	0.82	2.25	6.08	14.95	2.09	12.72	14.20	3.97	4.52		6.85	10.25			2.17	85.22	1.48	0.43	0.29	0.47	0.52	3.20
	écart type	1.99	0.00	1.45	0.90	6.75	1.05	4.64	2.51	1.24	2.69		4.81	7.32			1.25	36.61	0.63	0.18	0.15	0.35	0.28	1.57
T-Mj	moyenne	3.89	0.82	0.23	2.96	10.32	1.94	14.11	14.27	2.24	4.11	8.67	4.98	6.45		4.36	2.17	81.52		0.73	0.29	0.47	0.22	1.71
	écart type	3.99	0.47	0.00	1.89	3.17	0.89	2.41	3.41	0.00	0.73	2.60	0.45	1.55		2.87	1.25	25.69		0.36	0.17	0.24	0.36	1.12
EAA-1	moyenne	3.18	0.82	0.74	5.77	22.72	2.38	16.61	20.93	7.15	9.92	25.14	9.30	24.46		11.40	3.66	164.18	1.85	1.09	0.56	1.21	0.84	5.55
	écart type	1.91	0.00	0.15	1.17	3.87	1.09	2.19	1.98	2.99	2.31	13.87	5.45	7.57		8.70	1.75	55.00	0.68	0.14	0.21	0.70	0.43	2.15
EAA-2	moyenne	6.89	1.41	2.66	8.40	34.19	4.88	21.38	27.75	14.50	12.83	31.27	10.67	25.85	30.77	58.58	10.96	303.00	1.79	1.24	1.01	0.75	0.80	5.59
	écart type	3.43	0.09	1.94	1.41	3.67	1.20	2.56	5.69	1.94	3.17	11.06	3.77	3.08	19.10	32.53	5.77	100.41	0.29	0.58	0.55	0.20	0.69	2.31

Concentrations moyennes et écarts types des 16 HAPs et des 5 PCBs obtenus pour le mois de septembre (concentrations exprimées en ng/g p.s). les cases vides sont exclues de l'analyse.

Site		Naph	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	Ind	BghiP	DahA	Σ16 HAPs	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180	Σ5 PCBs
Myt	moyenne	10.92			3.91	27.96	4.50	20.12	43.48	4.97	13.89	16.81	6.13	30.19	29.73	76.54	6.33	295.49	0.48	0.43	0.47	0.47	0.90	2.75
	écart type	4.56			0.30	2.28	1.07	2.39	9.79	0.67	3.55	3.92	1.57	20.22	3.20	4.94	2.27	60.73	0.28	0.22	0.22	0.00	0.34	1.06
Ar	moyenne	7.85			3.42	23.88	4.08	42.88	37.72	14.75	25.23	20.44	6.34	12.08	11.43	10.80	2.17	223.06	0.79	0.43	0.29	0.47	0.22	2.20
	écart type	0.30			0.89	3.70	1.09	5.93	1.64	6.85	12.97	8.57	0.99	0.86	2.09	2.30	0.81	48.99	0.22	0.12	0.15	0.00	0.11	0.60
Mr	moyenne	2.97			2.93	20.97	2.77	14.36	15.43	5.81	5.32	8.49	3.84	8.42	9.61	10.85	2.17	113.94	5.12	1.74	2.30	1.55	0.40	11.11
	écart type	1.41			0.43	0.88	0.30	2.95	3.70	1.03	0.68	0.41	0.75	1.89	2.25	0.62	1.92	19.21	0.65	0.72	1.10	0.92	0.35	3.74
Zgh	moyenne	5.26			2.20	14.62	1.83	12.72	16.99	4.18	7.85	12.13	4.99	10.26	11.91	16.04	2.17	123.14	0.48	0.43	0.29	0.47	0.43	2.11
	écart type	1.94			0.82	2.79	0.89	1.66	2.76	1.45	3.11	3.70	2.01	1.07	2.46	4.41	1.34	30.41	0.00	0.00	0.15	0.27	0.43	0.84
Ks	moyenne	1.50	0.82		0.66	5.62	1.18	4.32	6.92	2.24	1.43	3.57	2.18	6.98	6.00	7.92	2.17	53.49	0.48	0.43	0.45	0.00	0.22	1.57
	écart type	0.52	0.41		0.00	0.72	0.00	0.83	3.60	1.29	0.47	0.72	0.55	4.49	1.41	1.00	1.09	17.10	0.43	0.37	0.52	0.24	0.23	1.79
Bs	moyenne		22.02		1.51	10.43	1.18	9.33	11.52	2.24	2.22	4.45	3.32	1.70	5.32	4.46	2.17	81.86	0.48	0.43	0.00	0.00	0.00	0.91
	écart type		25.87		0.13	1.34	0.00	2.33	1.46	0.93	1.04	2.25	1.15	0.00	1.70	0.72	1.48	40.39	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.25
Bk	moyenne	3.34			1.83	15.00	1.18	9.49	9.41	3.89	2.47	3.46	1.84	3.85	2.59	5.11	2.17	65.61	0.48	0.43	0.00	0.00	0.00	0.91
	écart type	2.71			0.70	5.42	0.59	4.61	3.21	2.03	1.24	1.38	0.55	0.57	1.82	0.96	1.25	27.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
T-Ab1	moyenne	3.58			1.83	13.48	1.18	11.19	11.79	3.83	5.23	5.61	3.09	4.38	3.86	7.15	2.17	78.37	0.48	0.43	0.29	0.00	0.22	1.42
	écart type	1.01			0.65	1.54	0.54	0.77	1.74	0.20	1.35	1.25	0.91	0.74	2.90	1.07	2.22	16.90	0.24	0.22	0.17	0.24	0.00	0.86
T-Ab2	moyenne	0.79			0.66	6.56	1.18	7.15	10.57	2.24	2.75	5.35	2.90	5.42	5.76	8.07		59.38	0.48	0.43	0.00	0.47	0.22	1.60
	écart type	0.59			0.21	0.17	0.59	0.87	4.90	0.00	0.53	1.17	0.59	1.02	3.39	0.41		14.45	0.00	0.00	0.15	0.27	0.11	0.53
T-Mj	moyenne	13.19			1.71	14.36	1.18	13.41	12.38	2.24	2.74	6.12	2.44	4.75	4.11	7.55	2.17	88.36	0.48	0.43	0.29	0.00	0.22	1.42
	écart type	3.02			0.54	0.87	0.00	0.76	1.75	0.00	1.08	1.08	0.53	0.79	2.36	0.67	1.25	14.70	0.24	0.22	0.00	0.24	0.13	0.82
EAA-1	moyenne	6.36		4.56	6.99	41.94	5.77	36.99	49.31	22.40	16.59	30.37	7.31	30.48	22.59	24.73	5.40	311.79	3.42	2.19	1.92	1.77	1.23	10.53
	écart type	2.18		3.25	1.20	9.42	1.60	11.44	11.98	7.92	4.18	8.22	2.88	3.87	7.32	4.32	2.54	82.32	1.22	0.57	0.43	0.64	0.36	3.23
EAA-2	moyenne	7.67			4.44	29.60	3.68	35.78	44.81	17.14	10.13	21.26	4.97	17.24	11.96	16.05	4.37	229.12	1.52	1.45	1.78	1.60	1.36	7.71
	écart type	1.82			0.29	3.84	0.67	8.86	3.07	6.35	2.74	4.41	1.61	3.10	4.44	4.54	1.98	47.72	0.41	0.33	0.75	0.49	0.44	2.42

Annexe 6. Résultats bruts de l'analyse des contaminants émergents de type produits de soins personnels dans les sédiments des 12 sites de la rivière Kadicha.

Concentrations moyennes et écarts types des 7 absorbants UV obtenus pour le mois de février (concentrations exprimées en ng/g p.s). les cases vides sont exclues de l'analyse.

Site		EHMC	EHS	OC	OD PABA	4-MBC	UV-P	UV-326	Σ absorbants UV
Myt	moyenne		6.79	47.62	1.66	12.27	4.56	15.70	88.59
	écart type		2.53	13.70	2.00	5.29	3.32	4.10	30.95
Ar	moyenne	7.58	5.65	28.72	0.00	21.29	1.91	16.06	81.20
	écart type	5.67	2.82	7.55	1.48	13.06	0.63	3.43	34.65
Mr	moyenne	0.00	0.00	0.00	0.00	4.42	0.00	0.00	4.42
	écart type	0.00	0.00	0.00	0.00	3.19	0.00	0.00	3.19
Zgh	moyenne		14.28	50.72		15.85	2.11	9.74	92.70
	écart type		9.66	10.09		6.04	1.29	2.49	29.58
Ks	moyenne	2.76		4.30	2.57	15.92	1.02	0.00	26.57
	écart type	0.75		0.00	0.00	9.10	1.09	0.80	11.74
Bs	moyenne		3.26		2.57	2.36	1.02	1.60	10.81
	écart type		1.70		2.02	2.37	1.22	0.92	8.22
T-Ab1	moyenne	5.05		15.62		2.09	1.02	8.34	32.12
	écart type	1.81		3.73		0.86	0.58	1.59	8.57
T-Ab2	moyenne	2.76		20.19	2.57	13.02	2.71	6.70	47.95
	écart type	1.32		5.83	3.12	2.07	1.18	2.53	16.05
T-Mj	moyenne		11.97	17.21		8.52	1.02	4.30	43.03
	écart type		6.22	8.14		1.75	0.00	0.72	16.83
EAA-1	moyenne	4.42		10.24	2.57	10.09	1.02	4.43	32.77
	écart type	2.09		1.82	1.99	4.66	0.51	1.24	12.30
EAA-2	moyenne	9.12	14.42	56.99		17.63	2.35	12.90	113.41
	écart type	4.27	10.77	11.33		2.69	0.81	4.42	34.28

Concentrations moyennes et écarts types des 7 absorbants UV obtenus pour le mois de septembre. (concentrations exprimées en ng/g p.s).
les cases vides sont exclues de l'analyse.

		EHMC	EHS	OC	OD PABA	4-MBC	UV-P	UV-326	Σ absorbants UV
Myt	moyenne	31.27	8.69	17.06		14.41	1.99	9.82	83.24
	écart type	19.69	6.38	4.71		7.67	0.91	4.47	43.82
Ar	moyenne	28.12		24.61		6.76	1.76	9.76	71.02
	écart type	7.37		5.25		2.26	0.53	4.99	20.41
Mr	moyenne	20.46				13.05	2.95	30.52	66.98
	écart type	9.74				6.34	2.32	11.55	29.95
Zgh	moyenne	28.32		34.76		5.78	3.04	15.23	87.12
	écart type	11.82		8.76		3.40	2.87	8.17	35.02
Ks	moyenne	8.87	6.00	7.59		5.76	1.02	1.60	30.84
	écart type	3.32	3.24	4.18		3.78	1.32	0.85	16.69
Bs	moyenne	10.01	8.73	4.30		5.11	1.02	1.60	30.78
	écart type	4.92	6.33	1.60		1.29	0.00	0.00	14.13
Bk	moyenne	18.91		4.30		2.76	1.02	1.60	28.59
	écart type	13.98		1.56		0.40	0.59	0.57	17.09
T-Ab1	moyenne	42.67				2.54	1.02		46.23
	écart type	9.23				1.05	1.68		11.96
T-Ab2	moyenne	16.50	7.37	22.45		5.02	1.02	5.37	57.73
	écart type	1.59	4.78	4.11		4.08	0.79	2.21	17.56
T-Mj	moyenne	24.54		19.38		4.49	1.02	4.47	53.91
	écart type	1.38		4.17		1.44	1.61	3.35	11.96
EAA-1	moyenne	23.76				16.89	1.74	15.39	57.77
	écart type	12.13				4.55	0.85	9.49	27.02
EAA-2	moyenne	13.38		75.70		10.46	1.02	8.45	109.02
	écart type	2.82		13.76		1.34	1.55	4.45	23.92

Concentrations moyennes et écarts types des 5 muscs polycycliques dans les sédiments obtenus pour le mois de février. (concentrations exprimées en ng/g p.s). les cases vides sont exclues de l'analyse.

Site		HHCB	ADBI	OTNE	AHTN	DPMI	Σ muscs
Myt	moyenne		4.35		38.31		42.65
	ecart type		2.87		25.32		28.19
Ar	moyenne		0.00	33.99	37.45	35.59	107.03
	ecart type		1.03	23.09	20.20	22.48	66.80
Mr	moyenne	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	ecart type	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zgh	moyenne		2.06		37.38		39.43
	ecart type		1.03		20.36		21.39
Ks	moyenne	9.35	2.06	53.12	15.38	74.66	154.58
	ecart type	1.93	1.19	5.80	9.48	12.18	30.59
Bs	moyenne	11.12	2.06		4.41		17.59
	ecart type	8.00	2.08		3.28		13.36
T-Ab1	moyenne	20.96	0.00	45.10	13.10	52.86	132.02
	ecart type	4.58	1.03	19.30	6.53	23.01	54.45
T-Ab2	moyenne	25.08	2.06		16.79		43.93
	ecart type	6.54	2.49		9.23		18.26
T-Mj	moyenne	21.89	2.06	38.32	10.98	39.25	112.50
	ecart type	10.07	1.19	26.35	6.83	24.75	69.18
EAA-1	moyenne	18.69	2.06	37.08	7.43	38.41	103.67
	ecart type	3.30	1.19	7.35	2.81	8.93	23.59
EAA-2	moyenne	81.13	2.06	53.38	37.66	59.97	234.20
	ecart type	15.09	0.66	7.96	12.39	6.36	42.46

Concentrations moyennes et écarts types des 5 muscs polycycliques dans les sédiments obtenus pour le mois de septembre. (concentrations exprimées en ng/g p.s). les cases vides sont exclues de l'analyse.

Site		HHCB	ADBI	OTNE	AHTN	DPMI	Σ muscs
Myt	moyenne	24.37	2.06	67.29	11.61	74.92	180.25
	ecart type	0.88	0.82	9.88	2.50	17.85	31.92
Ar	moyenne	22.31	2.06	43.08	9.29	48.95	125.68
	ecart type	0.65	1.19	8.55	2.53	13.35	26.28
Mr	moyenne		3.97	74.09	36.50	94.22	208.78
	ecart type		0.54	16.06	7.19	12.31	36.10
Zgh	moyenne		2.06	61.92	22.38	66.67	153.02
	ecart type		1.03	14.94	4.25	9.18	29.40
Ks	moyenne	9.05	2.06	19.60	3.81	25.38	59.90
	ecart type	3.11	1.19	3.94	0.39	7.70	16.33
Bs	moyenne	8.55	0.00	40.92	4.48	40.65	94.60
	ecart type	1.38	1.03	0.64	1.22	4.51	8.78
Bk	moyenne	8.37	0.00	35.58	4.27	34.04	82.25
	ecart type	4.39	0.00	12.56	0.77	16.19	33.91
T-Ab1	moyenne	9.17	0.00	40.36	4.58	47.07	101.18
	ecart type	5.99	1.03	20.09	1.68	19.92	48.70
T-Ab2	moyenne	36.89	0.00	30.26	10.17	32.78	110.09
	ecart type	5.72	0.00	5.16	2.00	4.59	17.47
T-Mj	moyenne	41.13	2.06	46.24	13.92	56.43	159.78
	ecart type	17.41	1.27	20.00	3.54	23.15	65.38
EAA-1	moyenne		2.06		64.58		66.64
	ecart type		0.00		14.09		14.09
EAA-2	moyenne	80.04	2.06		50.12		132.22
	ecart type	31.06	0.00		10.36		41.42

Concentrations moyennes et écarts types des 4 pyréthrinoides dans les sédiments obtenus pour le mois de février (concentrations exprimées en ng/g p.s). les cases vides sont exclues de l'analyse.

Site		BIF	CYP	DELT	PER	Σ 4 pyréthrinoides
Myt	moyenne	1.08			17.46	18.54
	ecart type	1.12			10.08	11.20
Ar	moyenne	0.00	0.00		0.00	0.00
	ecart type	0.00	2.71		8.73	11.44
Mr	moyenne	0.00		0.00	0.00	0.00
	ecart type	0.00		1.69	0.00	1.69
Zgh	moyenne	0.00			17.46	17.46
	ecart type	0.54			10.08	10.62
Ks	moyenne	1.08	9.20	0.00	0.00	10.28
	ecart type	0.63	4.69	0.00	0.00	5.32
Bs	moyenne	0.00	5.42	0.00	0.00	5.42
	ecart type	0.00	3.13	1.69	0.00	4.82
T-Ab1	moyenne	0.00	5.42	3.38	17.46	26.25
	ecart type	0.00	0.00	3.10	0.00	3.10
T-Ab2	moyenne	1.08	10.71		17.46	29.25
	ecart type	0.54	5.15		0.00	5.69
T-Mj	moyenne	0.00	5.42	0.00	0.00	5.42
	ecart type	0.00	4.35	0.00	0.00	4.35
EAA-1	moyenne	0.00	9.36	0.00	17.46	26.82
	ecart type	0.54	4.61	0.00	10.08	15.23
EAA-2	moyenne	1.08	44.75		33.62	79.45
	ecart type	0.54	10.57		5.22	16.33

Concentrations moyennes et écarts types des 4 pyréthrinoides dans les sédiments obtenus pour le mois de septembre (concentrations exprimées en ng/g p.s). les cases vides sont exclues de l'analyse.

Site		BIF	CYP	DELT	PER	Σ 4 pyréthrinoides
Myt	moyenne	1.08	27.39	8.46	28.19	65.13
	ecart type	0.41	9.24	3.43	13.33	26.40
Ar	moyenne	6.61	18.40	13.38	17.46	55.85
	ecart type	4.77	12.31	5.20	14.40	36.67
Mr	moyenne	18.86	38.20		38.85	95.91
	ecart type	11.23	9.93		25.47	46.63
Zgh	moyenne	2.80	42.39		28.79	73.98
	ecart type	1.37	8.99		13.29	23.65
Ks	moyenne	1.08	6.48	3.38	0.00	10.94
	ecart type	0.63	2.13	1.95	0.00	4.71
Bs	moyenne	0.00	5.42	0.00	17.46	22.87
	ecart type	0.00	3.13	1.69	10.08	14.90
Bk	moyenne	1.08	10.99	0.00	17.46	29.54
	ecart type	0.63	6.47	1.69	10.08	18.87
T-Ab1	moyenne	1.08	5.42		17.46	23.96
	ecart type	0.00	0.00		10.08	10.08
T-Ab2	moyenne	1.08		3.38	17.46	21.92
	ecart type	0.63		4.13	10.08	14.83
T-Mj	moyenne	1.08		0.00		1.08
	ecart type	1.56		1.69		3.25
EAA-1	moyenne	1.08	23.39	7.55	42.22	74.25
	ecart type	0.00	9.74	3.97	4.39	18.09
EAA-2	moyenne	1.08	17.88	3.38	41.45	63.79
	ecart type	0.00	4.91	0.00	14.18	19.09

Concentrations moyennes et écarts types des 2 alkylphénols dans les sédiments obtenus pour le mois de février (concentrations exprimées en ng/g p.s). les cases vides sont exclues de l'analyse.

Site		4n-NP	4t-OP	Σ 2 APs
Myt	moyenne	9.26	27.85	37.12
	ecart type	7.02	13.89	20.91
Ar	moyenne	7.63	9.21	16.84
	ecart type	5.79	6.64	12.42
Mr	moyenne	0.00	2.18	2.18
	ecart type	0.00	1.26	1.26
Zgh	moyenne	3.36	11.06	14.41
	ecart type	2.01	8.05	10.05
Ks	moyenne	3.36	9.40	12.76
	ecart type	0.00	7.76	7.76
Bs	moyenne			0.00
	ecart type			0.00
T-Ab1	moyenne	8.43		8.43
	ecart type	5.97		5.97
T-Ab2	moyenne	3.36	13.24	16.60
	ecart type	2.34	3.62	5.96
T-Mj	moyenne	3.36		3.36
	ecart type	1.94		1.94
EAA-1	moyenne	8.06	27.91	35.98
	ecart type	5.51	15.37	20.88
EAA-2	moyenne		22.32	22.32
	ecart type		5.76	5.76

Concentrations moyennes et écarts types des 2 alkylphénols dans les sédiments obtenus pour le mois de septembre (concentrations exprimées en ng/g p.s). les cases vides sont exclues de l'analyse.

Site		4n-NP	4t-OP	Σ 2 APs
Myt	moyenne	3.36	6.62	9.98
	ecart type	0.00	2.21	2.21
Ar	moyenne	5.90	16.81	22.71
	ecart type	3.59	3.88	7.47
Mr	moyenne	3.36	16.18	19.54
	ecart type	1.13	8.86	9.99
Zgh	moyenne	3.36	18.33	21.69
	ecart type	0.00	7.09	7.09
Ks	moyenne	3.36	8.96	12.31
	ecart type	2.71	0.60	3.31
Bs	moyenne	3.36	10.22	13.58
	ecart type	0.00	2.22	2.22
Bk	moyenne		7.98	7.98
	ecart type		1.37	1.37
T-Ab1	moyenne	0.00	2.47	2.47
	ecart type	1.68	1.69	3.37
T-Ab2	moyenne	3.36	6.79	10.15
	ecart type	1.94	1.43	3.37
T-Mj	moyenne	3.36	3.72	7.08
	ecart type	1.94	0.82	2.76
EAA-1	moyenne	3.36	7.92	11.27
	ecart type	1.94	1.47	3.41
EAA-2	moyenne	3.36	6.68	10.04
	ecart type	0.00	0.71	0.71

Concentrations moyennes et écarts types des 2 biocides dans les sédiments obtenus pour le mois de février (concentrations exprimées en ng/g p.s). les cases vides sont exclues de l'analyse.

Site		Irgarol	MTCS	Σ biocides
Myt	moyenne	0.99	5.93	6.92
	ecart type	0.82	1.78	2.61
Ar	moyenne	0.77	7.92	8.69
	ecart type	0.42	2.98	3.39
Mr	moyenne	0.96	4.68	5.64
	ecart type	0.45	2.02	2.47
Zgh	moyenne	1.33	6.42	7.74
	ecart type	0.75	2.39	3.14
Ks	moyenne	0.00	0.00	0.00
	ecart type	0.00	0.00	0.00
Bs	moyenne	0.51	0.00	0.51
	ecart type	0.81	0.54	1.35
T-Ab1	moyenne	0.24	3.50	3.74
	ecart type	0.28	1.29	1.56
T-Ab2	moyenne	1.46	4.91	6.37
	ecart type	1.20	1.68	2.87
T-Mj	moyenne	0.11	3.47	3.58
	ecart type	0.06	1.64	1.70
EAA-1	moyenne	0.32	1.08	1.40
	ecart type	0.15	0.00	0.15
EAA-2	moyenne	1.33	11.72	13.05
	ecart type	0.58	2.94	3.51

Concentrations moyennes et écarts types des 2 biocides dans les sédiments obtenus pour le mois de septembre (concentrations exprimées en ng/g p.s). les cases vides sont exclues de l'analyse.

Site		Irgarol	MTCS	Σ biocides
Myt	moyenne	0.32	1.08	1.40
	ecart type	0.13	0.60	0.73
Ar	moyenne	0.30	3.05	3.34
	ecart type	0.21	0.36	0.57
Mr	moyenne	0.98	43.63	44.61
	ecart type	0.40	7.79	8.18
Zgh	moyenne	0.47	18.35	18.81
	ecart type	0.26	5.35	5.61
Ks	moyenne	1.22	1.08	2.30
	ecart type	1.78	1.02	2.80
Bs	moyenne	0.32	0.00	0.32
	ecart type	0.37	0.00	0.37
Bk	moyenne	0.11	1.08	1.19
	ecart type	0.10	0.62	0.73
T-Ab1	moyenne	1.06		1.06
	ecart type	1.75		1.75
T-Ab2	moyenne	0.45	4.56	5.01
	ecart type	0.42	0.72	1.14
T-Mj	moyenne	0.60	7.57	8.16
	ecart type	0.69	1.30	1.99
EAA-1	moyenne	0.61	2.71	3.32
	ecart type	0.18	0.89	1.07
EAA-2	moyenne	0.53	3.05	3.58
	ecart type	0.15	0.80	0.95

Annexe 7. Résultats bruts de l'analyse des contaminants émergents de type résidus pharmaceutiques dans l'eau des 12 sites de la rivière Kadicha.

Concentrations moyennes et écarts types des résidus pharmaceutiques détectés dans l'eau pendant le mois de septembre. Concentrations exprimés en ng/L. les cases vides sont exclus de l'analyse.

Site		Carbamazépine	Diclofenac	Acétaminophène	Sulfaméthoxazole	Ofloxacine	Atenolol
Myt	moyenne	<5	<10	<5	<2	<5	<2
	ecart type						
Ar	moyenne	121.69	139.86	<5	<5	<5	93.22
	ecart type	28.60	34.09				19.67
Mr	moyenne	41.41	47.96	<5	<5	33.84	28.20
	ecart type	16.79	42.02			4.75	23.96
Zgh	moyenne	36.10		<5		31.49	23.01
	ecart type	21.90				9.68	23.49
Ks	moyenne	30.78	<10	<5	23.04	<5	<2
	ecart type	1.40			4.06		
Bs	moyenne	31.71	<10	<5	16.48	<5	<2
	ecart type	0.73			5.76		
Bk	moyenne	127.92	<10	<5		40.04	<2
	ecart type	3.10				13.53	
T-Ab1	moyenne	234.97	<10	242.03	<2	190.01	70.08
	ecart type	16.59				12.95	9.22
T-Ab2	moyenne	53.40	52.59	<5	<2	41.93	4.98
	ecart type	2.50	0.75			2.92	0.01
T-Mj	moyenne	43.56	110.35	<5	<5	<5	4.86
	ecart type	2.34	8.46				0.19
EAA-1	moyenne	66.77	<10	58.00	<2	57.73	41.72
	ecart type	3.89		0.00		3.75	0.96
EAA-2	moyenne	290.71	1055.62	<5	<2	34.30	40.06
	ecart type	50.09	467.09			0.70	8.12

Concentrations moyennes et écarts types des résidus pharmaceutiques détectés dans l'eau pendant le mois de novembre. Concentrations exprimés en ng/L. les cases vides sont exclus de l'analyse.

Site		Carbamazépine	Ofloxacine	Atenolol
Myt	moyenne	57.28	<5	<5
	ecart type	16.36		
Ar	moyenne	37.38	26.09	<5
	ecart type	4.79	2.75	
Mr	moyenne	69.58	<5	<5
	ecart type	10.87		
Zgh	moyenne	64.65		78.13
	ecart type	10.31		38.02
Ks	moyenne	15.60	23.47	<5
	ecart type	1.17	4.38	
Bs	moyenne	13.14	<5	<5
	ecart type	0.66		
Bk	moyenne	14.26	24.30	<5
	ecart type	0.17	0.51	
T-Ab1	moyenne	64.31	58.54	<5
	ecart type	2.32	6.47	
T-Ab2	moyenne	35.73	33.76	<5
	ecart type	2.54	6.99	
T-Mj	moyenne	73.09	51.55	32.62
	ecart type	10.10	2.27	0.54
EAA-1	moyenne	27.58	<5	<5
	ecart type	11.97		
EAA-2	moyenne	83.03	52.10	38.92
	ecart type	1.45	28.00	3.50

