

Partenariat 2012 – Convention ONEMA-INERIS 2012-2013 relative à la mise en œuvre de l'étude prospective sur les contaminants émergents



RAPPORT FINAL
N° DRC-13-136939-12927A

JUIN 2014

**Etude sur les contaminants émergents dans les
eaux françaises**

**Résultats de l'étude prospective 2012 sur les
contaminants émergents dans les eaux de
surface continentales de la Métropole et des
DOM**

Avec le soutien financier de



maîtriser le risque |
pour un développement durable

Contexte de programmation et de réalisation

L'étude prospective réalisée en 2012 s'intègre dans les travaux du plan d'action national pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques qui prévoyait, dans son action 16, la mise à jour des listes de substances qui doivent faire l'objet d'une surveillance. Par ailleurs, le plan national sur les résidus de médicaments publié en mai 2011, prévoyait une étude prospective permettant de rechercher des résidus de médicaments dans les eaux. Les résultats de cette étude visent à contribuer à la réflexion qui doit être menée par les agences de l'eau et les offices de l'eau pour mettre à jour la liste des substances pertinentes à surveiller de manière régulière sur un nombre de point limité du RCS, dans leurs futurs programmes de surveillance.

Les auteurs

Fabrizio Botta, Ingénieur étude & recherche en qualité des eaux

Chef de Projet Etude prospective 2012

Tel: +33 3 44 61 82 37

fabrizio.botta@hotmail.fr

Valeria Dulio, Chargée de mission

Tel: +33 3 44 55 66 47

valeria.dulio@ineris.fr

INERIS

Parc Technologique Alata B.P. 2

60550 Verneuil-en-Halatte

Les correspondants

Onema : Pierre François Staub

Référence du document

Fabrizio Botta et Valeria Dulio (2014). Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM. Rapport Final, DRC-13-136939-12927A, 139 pp.

Droits d'usage :	<i>accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>national</i>
Niveau géographique :	
Niveau de lecture	<i>experts</i>
Nature de la ressource	<i>document</i>

PRÉAMBULE

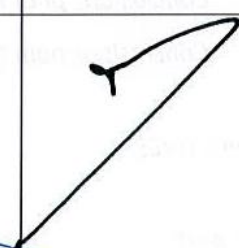
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
Nom	Fabrizio Botta Valeria Dulio	Anne Morin	Philippe Hubert
Qualité	Ingénieur unité CIME Direction des risques Chroniques Chargée de mission métrologie de l'environnement Direction des Risques Chroniques	Adjointe au Directeur Direction des Risques Chroniques	Directeur Direction des Risques Chroniques
Visa	 		

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	17
2. PREPARATION DE L'ETUDE	19
2.1. Choix des substances	19
2.2. Sélection des points de prélèvement	20
2.3. Prescriptions techniques.....	22
3. EXPLOITATION DES DONNEES EAUX DE SURFACE CONTINENTALES	24
3.1. Exploitation qualitative des donnees.....	25
3.2. Exploitation quantitative des données	28
3.3. Analyse statistique des donnees (Métropole).....	39
3.4. Calcul d'un indicateur d'alerte (Métropole).....	45
3.5. Distribution géographique des contaminants	52
3.6. Exploitation par typologie de station.....	71
3.7. Comparaison des résultats par campagnes d'échantillonnage	83
3.8. Comparaison des résultats eau et sédiment.....	93
3.9. Résultats par famille d'usage.....	96
4. CROISEMENT DES RESULTATS EAUX DE SURFACE ET EAUX SOUTERRAINES (DOM).....	107
5. CONCLUSIONS.....	109
5.1. Conclusions pour la métropole	109
5.2. Conclusions pour les dom.....	112
6. PERSPECTIVES	113
7. GLOSSAIRE	114
8. BIBLIOGRAPHIE	116
ANNEXE 1 : PERFORMANCES ANALYTIQUES	118
ANNEXE 2 : NOTE D'EXPLOITATION DES RESULTATS DE L'ETUDE PROSPECTIVE.....	127
ANNEXE 3 : ANALYSE STATISTIQUE	136

SOMMAIRE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Répartition du nombre de substances à rechercher par laboratoire et par matrice	19
Tableau 2 : Nombre de points de prélèvement ESC en métropole	20
Tableau 3 : Nombre de points de prélèvement ESC dans les DOM.....	20
Tableau 4 : Planning de prélèvements des cours d'eau et des plans d'eau	22
Tableau 5 : Nombre de substances analysées par famille (usage ou famille chimique).....	24
Tableau 6 : Nombre de résultats attendus et réalisés selon la catégorie d'eau	25
Tableau 7 : Substances jamais quantifiées dans les ESC en métropole	26
Tableau 8 : Substances recherchées seulement dans les DOM et jamais quantifiées	27
Tableau 9 : Liste des substances quantifiées au moins une fois lors de l'étude prospective dans les eaux de surface métropole (matrice eau).....	29
Tableau 10 : Comparaison entre les limites de quantification associées aux données de l'étude prospective 2012 et celles des bases des données des Agence de l'Eau 2007-2010 (surveillance DCE).....	32
Tableau 11 : Fréquence de quantification de l'imidaclopride et de la chlordécone dans les DOM.....	33
Tableau 12 : Liste des substances quantifiées au moins une fois lors de l'étude prospective dans les eaux de surface métropole (matrice sédiment)	34
Tableau 13 : Liste des 10 substances avec les valeurs les plus élevées du percentile 95 (matrices eau et sédiment).....	40
Tableau 14 : Substances pour lesquelles un dépassement de la PNEC a été identifié (matrice eau)	46
Tableau 15 : Substances pour lesquelles un dépassement de la PNEC a été identifié (matrice sédiment)	50
Tableau 16 : Substances dites omniprésentes (retrouvées dans tous les bassins - matrice eau, cours d'eau)	52
Tableau 17 : Substances présentant des différences significatives d'occurrence entre les bassins (matrice eau)	53
Tableau 18 : Comparaison entre bassins pour les substances avec concentration maximale > 1 µg/L (matrice eau)	54
Tableau 19 : Substances dites omniprésentes, retrouvées dans tous les bassins (matrice sédiment, cours d'eau)	55
Tableau 20 : Substances quantifiées dans 5 bassins (matrice sédiment)	55
Tableau 21 : Substances présentant des différences significatives d'occurrence entre les bassins (matrice sédiment)	56
Tableau 22 : Substances dites omniprésentes, retrouvées dans tous les DOM (matrice eau, cours d'eau)	56
Tableau 23 : Substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en Guadeloupe (matrice eau).....	58
Tableau 24 : Nombre et liste des substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en Guadeloupe (matrice sédiment).....	59
Tableau 25 : Substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en Guyane (matrice eau)	61
Tableau 26 : Substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en Guyane (matrice sédiment)	62
Tableau 27 : Nombre et liste des substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau à Mayotte (matrice eau)	64
Tableau 28 : Substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau à La Réunion (matrice eau).....	66
Tableau 29 : Substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en Martinique (matrice eau)	68
Tableau 30 : Substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en Martinique (matrice sédiment)	69
Tableau 31 : Substances quantifiées seulement dans un des deux bassins	70
Tableau 32 : Comparaison des valeurs de dépassement de la PNEC dans la matrice eau	70
Tableau 33 : Nombre de quantifications selon la période de prélèvement	71
Tableau 34 : Liste de stations de référence dans lesquelles des substances ont été quantifiées (cours d'eau)	72
Tableau 35 : Comparaison des données « Etat écologique » des stations en mauvais état écologique (données SIE sur l'état évalué en 2010) avec les données issues de l'étude prospective 2012.....	75
Tableau 36 : Substances quantifiées sur 95% des mesures dans les stations "grand bassins", cours d'eau	76
Tableau 37 : Répartition des fréquences de quantification des substances par catégorie d'usage et par typologie de pression	77
Tableau 38 : Substances regroupées selon la typologie de pression pour la matrice eau.....	79
Tableau 39 : Variabilité de la fréquence de quantification selon la période de prélèvement (matrice eau, cours d'eau) pour les pesticides.....	85
Tableau 40 : Variabilité de la fréquence de quantification selon la période de prélèvement (matrice eau, cours d'eau) pour les pesticides/biocides.....	86

Tableau 41 : Variabilité de la fréquence de quantification selon la période de prélèvement (matrice eau, cours d'eau) pour les médicaments.....	87
Tableau 42: Variabilité de la fréquence de quantification selon la période de prélèvement (matrice eau, cours d'eau) pour les plastifiants.....	89
Tableau 43 : Variabilité de la fréquence de quantification selon la période de prélèvement (matrice eau, cours d'eau) pour les produits de soins corporels	90
Tableau 44 : Variabilité de la fréquence de quantification selon la période de prélèvement (matrice eau, cours d'eau) pour les autres polluants industriels.....	90
Tableau 45 : Fréquence de quantification pendant les trois campagnes.....	92
Tableau 46 : Substances recherchées sur les deux matrices (eau et sédiment).....	94
Tableau 47 : Comparaison entre les résultats de cette étude et des résultats de la littérature pour les composés perfluorés ..	101
Tableau 48 : Comparaison des résultats pour les substances quantifiées dans les ESU et les ESOU Etude Prospective 2012 DOM	107
Tableau 49 : Comparaison des taux de quantification ESOU et ESU DOM	108
Tableau 50 : Substances quantifiées uniquement dans les Eaux de surface (ESU DOM)	108

SOMMAIRE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma organisationnel de l'étude prospective 2012	18
Figure 2 : Répartition des stations ESC selon la typologie de pression.....	21
Figure 3 : Représentation cartographique des sites de prélèvement ESC en France Métropolitaine	21
Figure 4 : Nombre de substances quantifiées par matrice et par catégorie d'eau	26
Figure 5 : Comparaison des fréquences de quantification pour les substances quantifiées dans l'étude prospective (>10%) et « mal » recherchées dans les réseaux de surveillance.....	32
Figure 6 : Fréquence de quantification cours d'eau vs plans d'eau (matrice eau)	38
Figure 7 : Fréquence de quantification cours d'eau vs plans d'eau (matrice sédiment)	39
Figure 8 : Médiane des concentrations mesurées dans les cours d'eau métropolitains (µg/L, matrice eau)	41
Figure 9 : Percentile 95 des concentrations mesurées dans les cours d'eau métropolitains (µg/L, matrice eau)	42
Figure 10 : Médiane des concentrations dans les cours d'eau métropolitains (ng/g poids sec, matrice sédiment) pour les substances avec concentration >1ng/g poids sec.....	43
Figure 11 : Percentile 95 des concentrations dans les cours d'eau métropolitains (ng/g poids sec, matrice sédiment) pour les substances avec concentration >1ng/g poids sec.....	44
Figure 12 : Fréquence de dépassement de la PNEC pour les substances quantifiées dans les cours d'eau dans la matrice eau	47
Figure 13 : Relation entre le nombre de dépassements de la PNEC et le taux de quantification pour certaines substances quantifiées dans les cours d'eau métropole (matrice eau)	47
Figure 14 : Fréquence de dépassement de la PNEC pour les substances quantifiées dans les cours d'eau dans la matrice sédiment.....	48
Figure 15 : Relation significative entre le nombre de dépassements de la PNEC et le taux de quantification pour certaines substances quantifiées dans les cours d'eau métropole (matrice sédiment)	49
Figure 16 : Relation non significative entre le nombre de dépassements de la PNEC et le taux de quantification pour certaines substances quantifiées dans les cours d'eau métropole (matrice sédiment)	49
Figure 17 : Répartition du nombre de substances quantifiées par bassin	52
Figure 18 : Fréquence de quantification des substances dans la matrice eau (Guadeloupe)	57
Figure 19 : Fréquence de quantification pour la matrice eau en Guyane	60
Figure 20 : Fréquence de quantification dans la matrice eau à Mayotte	63
Figure 21 : Fréquence de quantification dans la matrice eau à la Réunion	65
Figure 22 : Fréquence de quantification dans la matrice eau en Martinique.....	67
Figure 23 : Comparaison entre le nombre de substances quantifiées dans les stations de référence et le nombre de substances quantifiées sur l'ensemble des stations	72
Figure 24 : Substances jamais quantifiées dans une station de référence mais retrouvées dans les autres typologies de station (matrice eau).....	73
Figure 25 : Substances jamais quantifiées dans une station de référence mais retrouvées dans les autres typologies de station (matrice sédiment)	74
Figure 26 : Comparaison des niveaux de concentration de l'acétochlore (stations en mauvais état écologique et stations de référence) dans les stations où un dépassement de la PNEC a été observé.....	76
Figure 27 : Taux de quantification de substances quantifiées sur > 10% des analyses et répartition par typologie de pression (matrice eau).....	77
Figure 28 : Taux de quantification de substances quantifiées sur > 10% des analyses et répartition par typologie de pression (matrice sédiment)	78
Figure 29 : Boîte de dispersion des concentrations dans l'eau pour le métolachlore ESA selon les différentes typologies de stations de prélèvements	79
Figure 30 : Boîte de dispersion des concentrations dans l'eau pour le plomb diethyl selon les différentes typologies de stations de prélèvements	80

Figure 31 : Boite de dispersion des concentrations dans l'eau pour le sulfaméthoxazole selon les différentes typologies de stations de prélèvements	80
Figure 32 : Boite de dispersion des concentrations dans les sédiments pour le méthylchrysène selon les différentes typologies de stations de prélèvements.....	81
Figure 33 : Boite de dispersion des concentrations dans les sédiments pour le 4-tert-octylphenol selon les différentes typologies de stations de prélèvements.....	81
Figure 34 : Boite de dispersion des concentrations dans les sédiments pour le diosgénine selon les différentes typologies de stations de prélèvements	82
Figure 35 : Boite de dispersion des concentrations dans les sédiments pour la pendiméthaline selon les différentes typologies de stations de prélèvements.....	82
Figure 36 : Boite de dispersion des concentrations pour l'acide niflumique dans l'eau et dans les sédiments.....	83
Figure 37 : Répartition des substances selon la valeur maximale par campagne d'échantillonnage	84
Figure 38 : Variabilité des concentrations en acétochlore lors de 3 campagnes de prélèvement eau	86
Figure 39 : Variabilité des concentrations dans l'eau pour la carbamazépine selon les trois campagnes.....	88
Figure 40 : Variabilité des concentrations dans l'eau pour le sulfaméthoxazole selon les trois campagnes	88
Figure 41 : Variabilité des concentrations dans l'eau pour le plomb-diéthyl selon les trois campagnes.....	89
Figure 42 : Variabilité des concentrations dans l'eau pour le diisobutyl phtalate selon les trois campagnes.....	89
Figure 43 : Fréquence de quantification des médicaments recherchés dans la matrice « eau » – cours d'eau métropole	98
Figure 44 : Substances médicamenteuses quantifiées dans les sédiments	100
Figure 45 : Fréquence de quantification des pesticides recherchés dans la matrice eau – cours d'eau métropole (En rouge les substances interdites)	102
Figure 46 : Pesticides quantifiés dans la matrice sédiment (cours d'eau)	104

Résumé

L'étude prospective sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM (Martinique, Guadeloupe, La Réunion, Mayotte et Guyane), réalisée en 2012, s'intègre dans les travaux du plan d'action national pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques (Plan Micropolluants) qui prévoit, dans son action 16, la mise à jour des listes de substances qui doivent faire l'objet d'une surveillance. Par ailleurs, le plan national sur les résidus de médicaments publié en mai 2011, prévoit une étude prospective permettant de rechercher spécifiquement des résidus de médicaments dans les eaux. De plus, dans le cadre de cette action, le Plan Micropolluants souligne la nécessité de surveiller des substances non réglementées à ce jour au niveau communautaire afin d'anticiper et définir les substances spécifiques nationales pour lesquelles des actions doivent être engagées.

Les spécifications techniques de l'étude ont été produites par l'INERIS et AQUAREF en 2011 sur la base des besoins exprimés par le Ministère de l'Ecologie et de l'ONEMA. La coordination technique de l'étude a été confiée à l'INERIS par le Ministère de l'Ecologie. L'INERIS a par ailleurs pris en charge la mise en œuvre de l'étude pour le volet eaux de surface continentales de Métropole et des DOM, en partenariat avec des laboratoires experts pour l'analyse des molécules étudiées. L'ensemble de ces actions ont été réalisées avec le concours financier de l'ONEMA, et sous la conduite d'un comité de pilotage présidé par la DEB, impliquant l'INERIS, le BRGM, l'IFREMER, les Agences de l'Eau, l'ONEMA et les Offices de l'Eau. L'objectif premier de ces campagnes a été d'acquies des informations statistiques sur la présence de molécules dites « émergentes » dans les milieux aquatiques. Trois informations principales ont été dégagées de l'analyse des résultats substance par substance : présence ou non dans les différentes matrices (à des concentrations supérieures à la limite de quantification), niveaux de concentration et statistiques de dépassement des valeurs de concentration prédite sans effets sur les écosystèmes et sur l'homme via le milieu aquatique (PNEC - *Predicted No-Effect Concentrations*).

La liste des substances de l'étude prospective eaux de surface (ESU) a été élaborée au sein d'un comité national (Comité Experts Priorisation - CEP) en collaboration avec le réseau européen NORMAN, à partir d'un ensemble de départ de 2400 molécules (dont 1600 non surveillées à ce jour) qui ont ensuite été priorisées par l'attribution d'un score, établi sur la base de critères spécifiques (usage et propriétés de danger des substances en particulier).

Au final, 182 substances ont été sélectionnées (dont 82 substances en métropole/100 dans les DOM pour une recherche dans la matrice eau, 134 dans la matrice sédiment dont 48 dans les deux matrices). Trois campagnes de prélèvement ont été organisées sur la matrice eau et une sur la matrice sédiment, en périodes hydrologiques différentes sur un total de 158 points répartis sur l'ensemble du territoire métropolitain et DOM. Les pressions agricoles, urbaines et industrielles ont été considérées. Des stations de référence (sans pressions anthropiques) et des stations classées en « mauvais état écologique » ont également été incluses. Au total, environ 400 résultats par substance ont ainsi été collectés sur la matrice eau (et 150 sur la matrice sédiment).

Globalement, sur les 82 substances recherchées dans la matrice eau, 60 ont été quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau (c'est-à-dire, au moins un résultat supérieur à la limite de quantification) pendant les trois campagnes de prélèvement et 23 l'ont été au moins une fois dans les plans d'eau (une seule campagne) en métropole. Pour la matrice sédiment, 85 substances sur les 134 recherchées ont été quantifiées dans les cours d'eau et 59 substances dans les plans d'eau de la métropole. Au moins une substance pour chacune des catégories d'usage investiguées (HAP & produits de dégradation, alkyl perfluorés, plastifiants, médicaments, pesticides, additifs d'essences, antioxydants, produits industriels, produits de soins corporels) a été quantifiée.

Dans la matrice eau, 21 substances sur 60 présentent au moins un dépassement de la PNEC. Trois composés utilisés comme substances actives phytosanitaires et / ou comme biocides, l'acétochlore (herbicide récemment retiré du marché), la deltaméthrine (insecticide) et le triclosan (biocide présent dans des produits de large consommation comme les savons, les dentifrices, etc.) sont parmi les substances pour lesquelles on observe la plus forte fréquence de dépassement de la PNEC. Pour la matrice sédiment, 50 substances sur les 85 quantifiées, ont été retrouvées au moins une fois à des concentrations supérieures à la PNEC. Parmi les substances avec la plus forte fréquence de dépassement de la PNEC on retrouve 5 HAP, suivis par un surfactant (4-nonylphénol di-éthoxylate) et un pesticide (terbutryne, un herbicide interdit d'usage et qui fait partie de la nouvelle liste de Substances Prioritaires de la DCE - Directive 2013/39/UE).

Pour ce qui concerne la présence des substances recherchées, associée à des typologies de pressions spécifiques, pour la matrice eau, les phtalates et les parabènes ont été retrouvés dans plus de 95% des stations, y compris des stations de référence, sans distinction par rapport aux pressions. Il s'agit de substances utilisées dans des produits de large consommation et elles peuvent être considérées comme « omniprésentes » dans le milieu aquatique, sous réserve de confirmation de l'absence de faux positifs liés à des contaminations parasites lors de l'échantillonnage. Pour les résidus de médicaments, il semblerait ne pas y avoir de différence en termes de typologie de pression : des fréquences de quantification homogènes ont été constatées pour les trois types pressions : industrielles, agricoles et urbaines. Un profil spécifique est retrouvé uniquement dans le cas des pesticides, avec une fréquence de quantification plus faible dans les stations industrielles. Pour la majorité des contaminants recherchés dans les sédiments, aucun lien n'a pu être établi avec les pressions. Seuls les HAP sont majoritairement plus présents dans les stations urbaines par rapport aux stations de type agricole ou industriel.

Cette étude a permis d'acquies environ 50000 données sur les eaux de surface continentales. On attire cependant l'attention sur le fait que cette étude, qui porte sur une liste restreinte de molécules et de sites, ne se veut pas le reflet exhaustif de la contamination des milieux aquatiques en France par les micropolluants. L'étude n'avait pas vocation à identifier des éventuels impacts ecotoxiques ou toxiques à l'échelle des points de mesure individuels. Par ailleurs, certaines valeurs de PNEC produites spécifiquement pour les besoins de cette étude ne présentent pas toutes des caractéristiques de robustesse requises pour mener des exercices d'évaluation de risque.

Mots clés : priorisation, polluants émergents, milieux aquatiques, matrices, PNEC, surveillance

Abstract

This screening study on emerging contaminants was carried out in 2012 in surface waters in both metropolitan France and overseas departments (Martinique, Guadeloupe, Reunion, Mayotte et French Guiana) as part of the work of the National Action Plan against pollution of the aquatic environment, which requires (Action n.16) the regular updating of the lists of substances to be included in monitoring programmes. The Action Plan stresses the need to set up a watch list of substances to be investigated at the national level in order to acquire missing information about the level of exposure to emerging contaminants in the aquatic environment and allow identification of substances for which specific actions need to be implemented.

The Ministry of Ecology (in its role of pilot of the study) appointed ONEMA as principal contractor and INERIS as project leader. ONEMA required the support of public operators (INERIS, in particular for continental surface waters) to ensure technical implementation and of AQUAREF for development of technical and analytical requirements. The primary objective of this screening study was to gain knowledge about the occurrence of substances of "emerging" concern in the aquatic environment. Different data were collected, such as the presence/absence of each investigated compound (at concentration levels above the limit of quantification), the level of concentration observed in the aquatic environment and the degree to which estimated no effect concentration threshold values (*PNEC* - *Predicted No-Effect Concentrations*) had been exceeded.

A National Expert Group (CEP) for prioritisation of substances in the aquatic environment was set up in 2010, coordinated by INERIS, in collaboration with the European NORMAN network, in order to organise the overall prioritisation process from a candidate list of 2400 substances (1600 of which were not monitored in France). For the selection and prioritisation of the watch list's compounds, the CEP decided to adopt the main criteria defined in the NORMAN methodology (i.e. a first step of identification of the substances for which further monitoring is needed, followed by the ranking of the pre-selected substances on the basis of their use pattern and hazardous properties).

182 substances were selected (out of which 82 analytes measured in the water matrix, 134 in the sediment matrix and 48 in both matrices). Three sampling campaigns were conducted on water and one on sediment, in different hydrological periods for a total of 158 sites selected throughout metropolitan and overseas departments. The agricultural, urban and industrial pressures were considered for the selection of the sampling sites. Moreover, reference sites (no anthropogenic pressures) and some sites classified as "poor ecological status" according to the definitions of the Water Framework Directive, were included in the study. A total of about 400 data for each substance was collected for the water matrix (and 150 for the sediment matrix).

Overall, out of the 82 substances analysed in water, 60 were quantified at least once in the rivers (i.e. at least one concentration value above the limit of quantification) during the three sampling campaigns and 23 in lakes in Metropolitan France. For the sediment matrix, out of the 134 measured compounds, 85 were quantified in rivers and 59 in lakes in Metropolitan France. At least one substance was quantified for each category of use (PAHs & degradation products, alkyl perfluorinated compounds, plasticisers, pharmaceuticals, pesticides, antioxidants, petrol additives, industrial products and personal care products).

In the water matrix, for 21 out of 60 substances a risk of exceedance of the estimated *PNEC* values was observed. The highest frequency of *PNEC* exceedance was observed for three compounds used as plant protection products / biocides: acetochlor (a herbicide recently withdrawn from the market); deltamethrin (an insecticide); and triclosan (a biocide widely used in products such as soap and toothpaste). For the sediment matrix, 50 out of 85 substances exceeded the *PNEC* value at least once. Among these substances, the highest frequency of *PNEC* exceedance was observed for five PAHs, followed by a surfactant (4-nonylphenol diethoxylate) and a pesticide (terbutryn, a banned herbicide on the new list of Priority Substances under Directive 2013/39/EU).

As regards the level of occurrence of the investigated substances, and its association with particular types of pressure, phthalates and parabens were found in the water matrix at 95% of the sites – including reference stations – regardless of the pressure type. These substances derive from widely used consumer products and can be considered as « ubiquitous » substances in the water matrix. For residues of pharmaceuticals, our results do not show any specific pattern correlated to the type of pressure (i.e. the frequency of quantification is evenly distributed across the three types of pressure: industrial, agricultural and urban). The only exception is pesticides, which display a lower frequency of quantification at sites affected by industrial activities. For the majority of contaminants measured in sediments no clear link to specific pressures could be established. Only PAHs are predominantly present in most urban sites compared to sites located in agricultural or industrial areas.

In conclusion, this screening study allowed the collection of about 50000 data for chemical contaminants in continental surface water. It has, however, to be noted that this study was focused on a limited number of substances/sites and it is therefore not intended to display the status of contamination of the aquatic environment by micropollutants in France.

Key words: prioritisation, emerging pollutants, water, sediment, matrix, PNEC, monitoring

Synthèse opérationnelle

1. CONTEXTE DE L'ETUDE ET ENJEUX ASSOCIES

L'étude prospective réalisée en 2012, sur les contaminants émergents dans les milieux aquatiques s'intègre dans les travaux du plan d'action national pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques (Plan Micropolluants) qui prévoit, dans son action 16, la mise à jour des listes de substances qui doivent faire l'objet d'une surveillance. Dans le cadre de cette action, le Plan Micropolluants souligne la nécessité de surveiller des substances non réglementées à ce jour au niveau communautaire afin d'anticiper et définir les substances spécifiques nationales pour lesquelles des actions doivent être engagées. Par ailleurs, le plan national sur les résidus de médicaments publié en mai 2011, prévoit une étude prospective permettant de rechercher spécifiquement des résidus de médicaments dans les eaux.

2. OBJECTIFS DE L'ETUDE

Cette étude prospective a été conduite en 2012 au niveau national sur les eaux superficielles (continentales et littorales) et dans les eaux souterraines (DOM uniquement) afin de déterminer les niveaux d'occurrence de substances peu ou pas recherchées à ce jour dans le milieu aquatique, ou recherchées avec des méthodes analytiques insuffisamment robustes. La sélection des substances pour les eaux de surface retenues dans cette étude s'est appuyée sur une démarche de priorisation formalisée au niveau national dans le cadre des travaux du Comité d'Experts Priorisation (CEP).

Selon le Plan Micropolluants, les résultats de cette étude devront servir à définir la liste des substances qui seront pertinentes à surveiller de manière régulière sur un nombre de points limité du RCS dans les prochains plans de gestion. A l'issue de cette surveillance sur un cycle de gestion, les bassins auront à disposition de nouvelles données qui contribueront à l'identification des substances spécifiques de l'état écologique pour le cycle suivant. Il est important de rappeler que l'étude n'avait par contre pas vocation à identifier des éventuels impacts écotoxiques ou toxiques à l'échelle des points de mesure individuels. En effet, il aurait fallu pour cela davantage de données par point de mesure. Par ailleurs il convient de garder à l'esprit que les seuils de danger écotoxiques ou toxiques utilisés dans ce travail pour l'exploitation des résultats, même s'ils sont ad-hocs pour un exercice de priorisation, ne présentent pas nécessairement le niveau de validation requis pour mener des exercices d'évaluation de risque.

L'étude devra également permettre de valoriser des méthodes analytiques développées par des laboratoires « experts » et de favoriser leur transfert. Elle permettra aussi de fournir des éléments pour les prochaines étapes des travaux de priorisation du CEP comme par exemple, l'identification des substances pour lesquelles des actions pour l'amélioration des connaissances toxicologiques et écotoxicologiques sont nécessaires.

3. GOUVERNANCE ET ORGANISATION

Cette action a été encadrée par un comité de pilotage présidé par la DEB (Direction de l'Eau et de la Biodiversité, MEDDE) et constitué de l'ONEMA, les Agences de l'Eau, les Offices de l'Eau, les DEAL, l'INERIS, le BRGM, l'IFREMER et AQUAREF. Les spécifications techniques de l'étude ont été produites par l'INERIS et AQUAREF en 2011 sur la base des besoins exprimés par le Ministère de l'Ecologie et de l'ONEMA. L'ensemble de ces actions ont été réalisées avec le concours financier de l'ONEMA, et sous la conduite d'un comité de pilotage présidé par la DEB. A la demande de la DEB, l'INERIS a assuré la coordination de l'étude avec trois tâches principales: la coordination de l'ensemble des acteurs impliqués, le pilotage des actions techniques et le suivi de l'ensemble de l'étude. L'INERIS a par ailleurs pris en charge la mise en œuvre de l'étude pour le volet eaux de surface continentales de Métropole et des DOM, en partenariat avec des laboratoires experts pour l'analyse des molécules étudiées. Les prélèvements ont été réalisés sous la coordination des Agences ou des Offices de l'Eau. Quant à la partie analytique, compte-tenu des molécules retenues dont l'analyse pour certaines n'est pas encore bien maîtrisée, la DEB a souhaité qu'il soit fait appel à des laboratoires académiques compétents et reconnus dans le domaine de l'analyse de substances « émergentes ». Le laboratoire national de référence AQUAREF s'est vu confier la tâche de sélection de ces équipes académiques.

Cette étude prospective s'est donc déroulée comme une opération de recherche et développement d'ampleur nationale. Dans ce contexte, des outils de surveillance innovants (échantillonneurs passifs et bioessais) ont pu être testés sur un nombre de points limité.

4. DEROULEMENT DE L' ETUDE

La liste des substances (eaux de surface) candidates pour l'étude prospective a été élaborée au sein du comité d'expert priorisation (CEP) à partir d'une liste d'environ 2400 molécules candidates. L'ensemble des substances candidates avaient été catégorisées selon le niveau d'information disponible sur l'exposition dans les milieux. Les molécules insuffisamment recherchées ou « mal »¹ recherchées aujourd'hui en France avaient ensuite été priorisées avec l'attribution d'un score établi sur la base d'indicateurs associés aux propriétés intrinsèques des substances, comme le type d'usage, les effets sur les écosystèmes (écotoxicité), les effets sur la santé humaine (cancérogénicité, mutagénicité, et reprotoxicité), les effets perturbateur endocrinien et le classement comme substances PBT et/ou vPvB (selon les critères de persistance, bioaccumulation et toxicité des molécules définis dans l'Annexe XIII de REACH). L'INERIS avait collecté et exploité l'ensemble des données correspondantes à ces indicateurs afin d'élaborer le score final pour les 2400 substances candidates. Le détail de cet exercice est présenté dans le rapport Dulio et Andres, 2013². 540 molécules avaient ainsi été sélectionnées pour leur score.

La première étape de l'étude prospective a consisté en la création d'un groupe de travail réunissant dans un premier temps uniquement les membres d'AQUAREF et l'ANSES-LHN pour traiter les aspects liés à la faisabilité analytique des 540 molécules identifiées. Les équipes académiques, sélectionnées sur la base d'une analyse bibliométrique, ont ensuite été conviées à participer à ce groupe dans l'objectif de réduire la liste initiale à une liste compatible avec les performances analytiques des méthodes disponibles, les disponibilités des équipes académiques et le budget alloué à l'étude. Au final, pour les eaux de surface, 182 substances (82 substances en métropole/100 substances dans les DOM à rechercher dans la matrice eau et 134 dans la matrice sédiment dont 48 dans les deux matrices) ont été sélectionnées, comme meilleur compromis entre performances analytiques et coûts des méthodes. Les analyses ont été effectuées au sein de 4 laboratoires de chimie de l'environnement : le laboratoire EPOC/LPTC (Université Bordeaux I), le laboratoire ISA (Université de Lyon), le laboratoire LHE (Université Paris VI/EPHE) et le laboratoire IPREM-LCABIE (Université de Pau et des Pays de l'Adour).

Les eaux de surface continentales ont fait l'objet d'une large investigation, avec l'analyse des matrices eau et sédiment dans les cours d'eau et dans les plans d'eau. Les points d'échantillonnage pour la métropole (115 points pour les cours d'eau et 18 pour les plans d'eau) ont été choisis par les Agences de l'Eau parmi les stations du réseau de contrôle de surveillance (RCS) sur la base des critères proposés par l'INERIS (nombre de points par bassin proportionnel au nombre de stations du RCS). Par ailleurs le MEDDE a fixé à 25 les points sur les cours d'eau des DOM (Martinique, Guadeloupe, La Réunion, Mayotte et Guyane). A l'issue de ce travail, 158 points répartis sur l'ensemble du territoire métropolitain et DOM ont été sélectionnés. Les pressions agricoles, urbaines et industrielles ont été considérées. Des stations de référence (sans pressions anthropiques) et des stations classées en « mauvais état écologique »³ ont également été incluses.

Pour les cours d'eau, trois campagnes de prélèvement ont été réalisées sur la matrice eau et une sur la matrice sédiment, en périodes hydrologiques différentes. Au total, environ 400 résultats par substance ont ainsi été collectés sur la matrice eau (et 150 sur la matrice sédiment). Pour les plans d'eau, une seule campagne de prélèvement pour les deux matrices a été réalisée : environ une vingtaine de données par substances pour chaque matrice ont été collectées.

Les résultats présentés dans ce rapport ont été exploités en cohérence avec un cadre méthodologique fixé par le comité de pilotage en février 2013. Trois informations principales ont été dégagées de l'analyse des résultats substance par substance : présence ou non dans les différentes matrices (à des concentrations supérieures à la limite de quantification), niveaux de concentration et

² Dulio et Andrès (2012) *Référentiel méthodologique pour la priorisation des micropolluants des milieux aquatiques*, 58 pp.

³ Selon les critères définis par la directive cadre sur l'eau (2000/60/CE)

statistiques de dépassement des valeurs de concentration prédite sans effets sur les écosystèmes et sur l'homme via le milieu aquatique (PNEC - *Predicted No-Effect Concentrations*). Les résultats ont été exploités au niveau national et par bassin afin d'identifier une possible distribution géographique des contaminants. Un croisement entre l'occurrence des substances et la typologie des stations de prélèvement a été effectué pour tenter d'associer les substances à des pressions anthropiques.

5. PRINCIPAUX RESULTATS

Les résultats présentés dans ce rapport concernent exclusivement les statistiques de présence et de quantité des molécules recherchées dans les eaux de surface continentales. Pour les autres milieux étudiés lors de cette étude (eaux littorales et eaux souterraines DOM), des rapports spécifiques à chacune des catégories d'eau ont été produits par l'IFREMER⁴ et par le BRGM⁵. Les enseignements de cette étude en terme méthodologique et organisationnel font l'objet d'un rapport séparé⁶, de la même façon que les résultats issus du déploiement des outils biologiques⁷.

A l'issue de l'exercice, plus de 50 000 analyses dans les eaux de surface continentales ont été réalisées. L'INERIS a mis en place une solution intermédiaire pour bancariser les données (SUPREMA) dans l'attente de pouvoir verser les résultats dans la banque nationale NAIADES.

a. Eaux de surface continentales de métropole

Globalement, sur les 82 substances recherchées dans la matrice eau, 60 (73%) ont été quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau pendant les trois campagnes de prélèvement et 23 (28%) dans les plans d'eau (une seule campagne). Pour la matrice sédiment, 85 (63%) substances ont été quantifiées dans les cours d'eau et 59 (44%) substances dans les plans d'eau de la métropole sur les 134 recherchées. Au moins une substance pour chacune des catégories d'usage recherchées (HAP et produits de dégradation, alkyl perfluorés, plastifiants, médicaments, pesticides, additifs d'essences, antioxydants, produits industriels, produits de soins corporels) a été quantifiée. Toutes les substances retrouvées dans les plans d'eau (23 substances quantifiées dans l'eau et 59 dans les sédiments) le sont également dans les cours d'eau.

Des tendances se dessinent. Parmi les substances quantifiées dans l'eau, les **parabènes**, composés utilisés entre autre dans les produits de soins corporels et jamais recherchés dans le réseau RCS avant cette étude prospective, ont été retrouvés dans plus de 99% des échantillons ;

A signaler également en raison des importantes fréquences de quantification et des niveaux de concentration mesurés, les **phtalates** et le **bisphénol A**, utilisés comme plastifiants dans des produits de large consommation. Le diisobutyl-, le diéthyl-, le n-butyl phtalate et le bisphénol A ont été quantifiés dans plus de 50% des échantillons d'eau et le benzyl butyl phtalate dans environ 35% des échantillons de sédiments. A noter que des données pour ces substances étaient déjà disponibles dans les réseaux de surveillance, mais selon les critères utilisés dans la démarche de priorisation, leur nombre et/ou leur qualité avaient été jugés insuffisants.

Ces substances peuvent être considérées comme « **omniprésentes** » sur le territoire. Cependant, du fait de leur large utilisation et présence dans de nombreux matériaux/produits, des risques de contamination lors de l'échantillonnage sont à considérer car cela a pu conduire à une surestimation des niveaux de concentration mesurés dans le milieu aquatique. Des études ont déjà été lancées par AQUAREF pour estimer d'éventuels biais.

25 substances utilisées dans les **produits phytosanitaires** et/ou dans les **biocides** ont été quantifiées au moins une fois **dans l'eau**, soit 76% environ des substances actives recherchées dans cette catégorie. Environ la moitié (12 substances) a été quantifiée à une fréquence comprise entre 1% et 10%. Les seules substances quantifiées dans plus de 50% des échantillons sont **deux métabolites**

⁴ Abarnou A., Bocquené G., Champin M., et al. (2014) - *Rapport de l'étude prospective sur les contaminants émergents dans les eaux littorales de la métropole et des DOM*, 53p.

⁵ Lopez B., Laurent A., Ghestem J.P. et al. (2013) – *Recherche de contaminants organiques dans les eaux souterraines des DOM – Synthèse des travaux 2012-2013*. BRGM/RP-62810-FR. 125p, 67 illustrations, 8 annexes

⁶ Botta F. (2014). *Retour d'expérience sur l'organisation de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les milieux aquatiques*, pp.179 - DRC-14-127331-02749A

⁷ Ait Aissa S. et al. (2014). *Etude prospective 2012 : Apport des outils biologiques (bioessais et biomarqueurs) pour le diagnostic de la contamination des milieux aquatiques*, p. 44 - DRC-14-127339-06620A

du S-métolachlore. Parmi les substances quantifiées au moins une fois sur la matrice eau, 6 ne sont plus présents sur le marché et interdits à l'utilisation comme phytosanitaires: il s'agit du parathion méthyl, du parathion éthyl, de l'ométhoate (qui est cependant le principal métabolite du diméthoate encore présent sur le marché), du monocrotophos, du carbofuran et de la carbendazime (cependant, ce dernier est encore utilisé comme biocide). **L'iprodione, l'acétochlore, le métolachlore-ESA, et - OXA** sont à signaler parmi les substances retrouvées aux concentrations les plus élevées dans l'eau. Pour la matrice **sédiment**, **21 pesticides** (soit environ 50% des substances actives recherchées dans cette matrice) ont été quantifiés au moins une fois lors de l'étude prospective. Deux métabolites du DDT (**DDD 44'** et **DDE 44'**) ont été quantifiés sur plus de 50% des analyses dans cette matrice. Huit autres substances actives ont été quantifiées sur plus de 10% des analyses réalisées. Parmi ces composés on retrouve le **flusilazole** et le **prochloraz**, deux fongicides autorisés à l'usage et fréquemment quantifiés dans l'eau aussi bien que dans les sédiments, la **pendiméthaline**, un herbicide autorisé à l'usage, perturbateur endocrinien suspecté et identifié comme substance PBT, des **biocides** comme la **terbutryne** (interdite d'usage comme produit phytosanitaire, mais utilisée comme biocide en milieu urbain), la **perméthrine** et le **triclocarban**. Quand aux **concentrations mesurées, les valeurs maximales** les plus élevées ont été observées pour le flusilazole (déjà cité ci-dessus), l'hexachlorophène (fongicide) et la tetraméthrine (insecticide).

17 résidus médicamenteux ont été quantifiés au moins une fois **dans les eaux** de surface de métropole (matrice eau), soit environ 75% des substances actives recherchées pour cette catégorie d'usage. Quatre molécules (la **carbamazépine**, **l'acide niflumique**, **l'oxazepam** et **le kétoprofène**) ont été retrouvées dans plus de 50% des échantillons. Sont également à signaler deux hormones (un **estrogène**, **l'estrone-** et un **progestatif de synthèse**, **le norethindrone**) quantifiés sur environ 5% des analyses. **Dans les sédiments**, 15 molécules ont été quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en métropole, soit environ 52% des médicaments recherchés dans cette matrice. Aucune substance ne dépasse 50% de fréquence de quantification. Sont cependant à signaler 3 molécules, **l'amiodarone**, **la diosgénine** et **l'acide niflumique**, qui présentent une fréquence de quantification supérieure à 10%. Il y a lieu de souligner que ni le diclofenac, ni l'ibuprofène n'avaient été sélectionnés pour inclusion dans l'étude prospective car au moment de la priorisation ces deux substances actives étaient candidates pour faire partie de la nouvelle liste des Substances Prioritaires de la DCE⁸.

95% des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sélectionnés pour cette étude prospective (20 substances) ont été quantifiés au moins une fois dans les sédiments avec une fréquence de quantification comprise entre 50% et 98% des échantillons, sur 100% des bassins. Il s'agit de HAP non réglementés et pour lesquels un manque d'information sur l'occurrence dans les sédiments avait été constaté lors de la priorisation.

Parmi les produits industriels, **11 retardateurs de flammes non réglementés** dans la DCE au moment de l'étude prospective, ont été recherchés dans la matrice sédiment. Il s'agit de huit composés de la famille des polybromodiphényléthers, de l'hexabromobiphenyl (HBB), de l'hexabromocyclododecane⁹ (HBCDD) et du tetrabromo bisphenol A (TBBPA). Six ont été quantifiés au moins une fois dans les cours d'eau de métropole. Il s'agit de composés hydrophobes présents presque exclusivement dans les matrices sédiment et biote et qui ont donc été recherchés uniquement dans les sédiments dans cette étude prospective. Parmi ces composés, celui qui a été le plus fréquemment retrouvé est le décabromodiphényléther (BDE-209), quantifié sur 64% des analyses, suivi par le HBCDD (15% des analyses) et le TBBPA (10% des analyses).

Pour les **surfactants**, exception faite du 4-octylphénol-mono- et du diethoxylate, tous les composés recherchés dans cette étude (famille des nonyl- et octyl-phénols) ont été quantifiés.

Enfin, dans la catégorie des **alkyl perfluorés**, sur les six composés recherchés, deux n'ont jamais été quantifiés, notamment la N-méthylperfluorooctanesulfonamide (N-MeFOSA) et la N-éthylperfluorooctanesulfonamide (N-EtFOSA). **L'acide perfluoro-decanoïque (PFDA) et l'acide perfluoro-n-undecanoïque (PFUnA)** ont été quantifiés dans l'eau et dans les sédiments. L'acide **perfluoro-dodecanoïque (PFDoA)** n'a jamais été quantifié dans l'eau. Il a été en revanche le plus

⁸ Suite à l'approbation de la Directive 2013/39/UE du 12 août 2013 le diclofénac figure aujourd'hui dans la première liste de vigilance (Art. 8 ter)

⁹ Suite à l'approbation de la Directive 2013/39/UE du 12 août 2013, l'hexabromocyclododecane fait aujourd'hui partie de la nouvelle liste de Substances Prioritaires de la DCE

retrouvé dans les sédiments. Les fréquences de quantification et les niveaux de concentration sont comparables avec ceux retrouvés dans la littérature.

Globalement sur les 33 substances faisant déjà partie des programmes de surveillance des bassins, 31 substances ont été quantifiées à une fréquence plus importante que celle enregistrée lors des programmes de surveillance réguliers, du fait de la meilleure sensibilité analytique obtenue par les laboratoires experts.

Des dépassements des valeurs de concentration prédite sans effets sur les écosystèmes et sur l'homme via le milieu aquatique ont été observés pour certaines substances. Il faut néanmoins noter que :

- Les valeurs écotoxicologiques considérées dans cet exercice ne présentent toutes des conditions de robustesse suffisantes pour mener une analyse de risque, à l'inverse des valeurs publiées sur le portail substances chimiques (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>) élaborées à partir d'un nombre suffisant d'études pour pouvoir être qualifiées de robustes,
- Les dépassements observés ne peuvent en aucun cas être pris en compte pour une analyse de risque au niveau local, il s'agit juste d'un signal qui permet de pousser plus loin les investigations.

Dans la matrice eau, 21 substances sur les 60 quantifiées présentent des dépassements de la PNEC. Trois composés utilisés comme substances actives phytosanitaires et / ou comme biocides, l'acétochlore (herbicide récemment retiré du marché), la deltaméthrine (insecticide) et le triclosan (biocide présent dans des produits de large consommation comme les savons, les dentifrices, etc.) sont parmi les substances pour lesquelles on observe la plus forte fréquence de dépassement de la PNEC.

Pour la matrice sédiment, 50 substances sur les 85 quantifiées, ont été retrouvées au moins une fois à des concentrations supérieures à la PNEC. Parmi les substances avec la plus forte fréquence de dépassement de la PNEC on retrouve 5 HAP, suivis par un surfactant (4-nonylphenol di-ethoxylate), un pesticide (terbutryne, un herbicide interdit d'usage et qui fait aujourd'hui partie de la nouvelle liste de Substances Prioritaires de la DCE - Directive 2013/39/UE) et un résidu de médicament, l'amiodarone.

Concernant la variabilité temporelle des concentrations, les résultats des trois campagnes (printemps, été et automne) ont été comparés. La plupart des produits phytosanitaires ont été quantifiés au cours de trois campagnes, avec un taux de quantification plus élevé dans la 1ère campagne (avril-mai). Les métabolites ont, cependant, été plus fréquemment quantifiés lors de la 3ème campagne (novembre-décembre). Pour les médicaments, toutes les substances appartenant aux catégories thérapeutiques des analgésiques, antibiotiques et anticonvulsifs ont été quantifiées lors des trois campagnes, avec des taux de quantification plus élevés lors de la première ou de la deuxième campagne. Une variabilité faible ou nulle a été observée pour les plastifiants et les produits de soins corporels lors des trois campagnes.

Quant à la présence des substances recherchées, associée à des typologies de pressions spécifiques, pour la matrice eau, les plastifiants et des composés utilisés dans les produits de soins corporels ont été retrouvés dans plus de 95% des stations industrielles, agricoles et urbaines. Il s'agit de substances qui peuvent être considérées « omniprésentes » sur le territoire sans distinction par rapport aux pressions. Il faut cependant souligner, comme déjà rappelé auparavant, le possible risque de contamination au moment du prélèvement, pour ces familles de molécules.

Certaines substances présentent des concentrations moyennes nettement plus élevées en milieu agricole (notamment des produits de dégradation du S-métolachlore, le métolachlore ESA et le métolachlore OXA). On note une fréquence de quantification plus faible dans les stations « industrielles » seulement pour la famille des pesticides. Pour la famille des médicaments, il semblerait ne pas y avoir de différence en termes de typologie de pression, avec des fréquences de quantification homogènes pour les trois typologies de pressions.

Pour la majorité des contaminants recherchés dans les sédiments, peu de lien a pu être établi avec les pressions. Seuls les HAP sont majoritairement plus présents dans les stations urbaines par rapport aux stations à typologie agricole ou industrielle. Quatre autres substances appartenant à différentes familles, présentent ce type de profil : il s'agit de trois biocides utilisés en milieu urbain, la perméthrine, la terbutryne et le triclocarban et du plomb diethyl (additif d'essence).

b. Eaux de surface continentales (DOM)

Globalement le nombre de substances quantifiées est plus important pour la métropole que pour les DOM. 45 substances sur les 100 recherchées ont été quantifiées dans la matrice eau et 45 sur les 134 recherchées ont été quantifiées dans les sédiments. Les résultats obtenus dans les départements d'outre mer sont de manière générale cohérents avec ceux de la métropole (même type de substances retrouvées, exception faite du mirex et de la chlordécone). Parmi les substances retrouvées dans les cinq DOM, on observe les trois parabènes et les plastifiants. Les deux surfactants appartenant à la famille des nonylphénols, recherchés uniquement dans les cours d'eau dans les DOM, font aussi partie des molécules omniprésentes. Par rapport à la métropole, très peu des médicaments et des pesticides recherchés ont été quantifiés. 18 substances supplémentaires spécifiques aux DOM ont été recherchées, et 13 n'ont jamais été retrouvées. Ces substances appartiennent toutes à la catégorie d'usage « pesticides » : elles avaient été priorisées par les DOM comme substances pertinentes à rechercher sur leur territoire compte tenu des usages. La chlordécone a été retrouvée seulement en Martinique et Guadeloupe, jamais dans les trois autres DOM.

6. SUITES DE L'ETUDE

a. Liste des substances

Les résultats de cette étude ainsi que les données de surveillance des Agences de l'Eau, ont été soumis à un nouvel exercice de priorisation (effectué par le CEP) pour fournir une liste de « substances pertinentes à surveiller » dans le prochain cycle de gestion. Fin 2013, le CEP a pu diffuser une proposition de liste, qui a été soumise à la DEB et l'ONEMA en vue d'un examen dans les GT thématiques en charge de la mise en œuvre de la DCE.

b. REX méthodologique

Parallèlement à ce rapport, l'INERIS a rédigé un retour d'expérience organisationnel et technique (portant sur les marchés, le prélèvement, l'analyse, la bancarisation et l'interprétation, coût d'analyse), qui pourra servir de base à la préparation de futures campagnes du même type.

c. Valorisation 2014

Les premiers résultats exploités de manière globale en 2013 sont destinés à être valorisés en 2014 en direction d'un plus large public. Ils seront valorisés avec les résultats obtenus dans les eaux souterraines et les eaux littorales en collaborations avec les autres partenaires publics impliqués (BRGM et IFREMER). Le croisement des données de cette étude avec les résultats des bioessais est également prévu. Par ailleurs l'INERIS et le BRGM travailleront conjointement à une exploitation approfondie des résultats, qui comprendra également un croisement avec les données issues de la campagne exceptionnelle 2011 dans les eaux souterraines de métropole.

d. Publications scientifiques

Compte tenu de l'approche R&D retenu dans cette étude et de la participation financière des différents laboratoires académiques, une valorisation scientifique (publications, participation à des colloques, etc.) est prévue à partir de l'année 2014 sur l'ensemble des substances analysées.

1. INTRODUCTION

L'étude prospective réalisée en 2012, sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM et dans les eaux souterraines des DOM, s'intègre dans les travaux du plan d'action national pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques (Plan Micropolluants) qui prévoit, dans son action 16, la mise à jour des listes de substances qui doivent faire l'objet d'une surveillance. Dans le cadre de cette action, le Plan Micropolluants souligne la nécessité de surveiller des substances non réglementées à ce jour au niveau communautaire afin d'anticiper et définir les substances spécifiques nationales pour lesquelles des actions doivent être engagées. Par ailleurs, le plan national sur les résidus de médicaments publié en mai 2011, prévoit une étude prospective permettant de rechercher spécifiquement des résidus de médicaments dans les eaux.

Cette étude, d'ampleur nationale, a été conduite sur les eaux superficielles (continentales et littorales) et dans les eaux souterraines (DOM uniquement) afin de déterminer les niveaux d'occurrence de substances peu ou pas recherchées à ce jour dans le milieu aquatique, ou recherchées avec des méthodes analytiques insuffisamment robustes. La sélection des substances retenues pour les eaux de surface dans cette étude s'est appuyée sur une démarche de priorisation formalisée au niveau national dans le cadre des travaux du Comité d'Experts Priorisation (CEP).

Les attentes de la Direction de l'Eau et de la Biodiversité (DEB) au moment du lancement de l'étude étaient :

- acquérir des connaissances sur la présence de molécules « nouvelles » dans les eaux surfaces (résidus de médicaments et autres substances émergentes). A ce jour, il n'existe pour ces molécules aucune obligation réglementaire sur les niveaux de concentration à ne pas dépasser. L'étude prospective permettra d'établir leur présence ou non dans les eaux surfaces et d'identifier les molécules pour lesquelles des études complémentaires devront être conduites en priorité ;
- anticiper la révision des futurs programmes de surveillance des bassins qui aura lieu d'ici fin 2015. Les résultats de cette étude prospective serviront de base pour la priorisation des substances dites « pertinentes à surveiller » à intégrer dans les listes des substances à suivre en vue de la mise à jour des programmes de surveillance. A l'issue de cette surveillance sur un cycle de gestion, les bassins auront à disposition de nouvelles données qui contribueront à l'identification des substances spécifiques de l'état écologique pour le cycle suivant ;
- vérifier qu'il n'existe pas de contamination « inattendue » des eaux souterraines des DOM. Malgré les efforts faits pour adapter les molécules analysées aux pressions qui s'exercent sur un point de prélèvement, des contaminations inattendues sont possibles. D'une part parce que les écoulements souterrains ne sont pas entièrement connus (contamination possible via un cours d'eau, un autre aquifère, une circulation rapide, etc.), d'autre part parce que la connaissance des sources n'est pas complète.

Cette action a été encadrée par un comité de pilotage présidé par la DEB (Direction de l'Eau et de la Biodiversité, MEDDE) et constitué notamment de l'ONEMA, des Agences de l'Eau et des Offices de l'Eau. L'ONEMA a été désigné maître d'ouvrage et a fait appel à des opérateurs publics (INERIS pour les eaux de surface, BRGM pour les eaux souterraines et IFREMER pour les eaux littorales) pour la mise en œuvre technique de l'étude, et à AQUAREF pour l'élaboration des prescriptions techniques et le suivi des travaux analytiques. A la demande de la DEB, l'INERIS a assuré la coordination de l'étude avec trois tâches principales : la coordination de l'ensemble des acteurs impliqués, le pilotage des actions techniques et le suivi de l'ensemble de l'étude. Les prélèvements ont été réalisés sous la coordination des Agences ou des Offices de l'Eau. Quant à la partie analytique, compte-tenu des molécules retenues dont l'analyse pour certaines n'est pas encore bien maîtrisée, la DEB a souhaité qu'il soit fait appel à des laboratoires académiques compétents et reconnus dans le domaine de l'analyse de substances « émergentes ». Le laboratoire national de référence AQUAREF s'est vu confier la tâche de sélection de ces équipes académiques.

Les rôles et les responsabilités de chacun par rapport aux différentes étapes techniques de préparation de l'étude peuvent être résumés ainsi :

- sélection des substances à analyser : INERIS à travers les travaux du CEP (ESU), BRGM/Offices de l'eau/DEAL/INERIS (ESOU)
- prescriptions techniques pour la réalisation des analyses et des prélèvements : AQUAREF
- pilotage des conventions avec les laboratoires d'analyses : INERIS
- pilotage des marchés du transport et du matériel : INERIS
- présélection des points de prélèvement : INERIS (ESC), BRGM (ESOU), IFREMER (EL¹⁰)
- sélection finale des points de prélèvement : Agences de l'eau / Offices de l'eau
- réalisation des prélèvements : Agences de l'eau / Offices de l'eau en régie ou externalisation
- interprétation des résultats : INERIS (ESC), BRGM (ESOU DOM), IFREMER (EL).

Le schéma suivant permet de visualiser les interactions entre les différents organismes ayant pris part à cette étude (Figure 1).

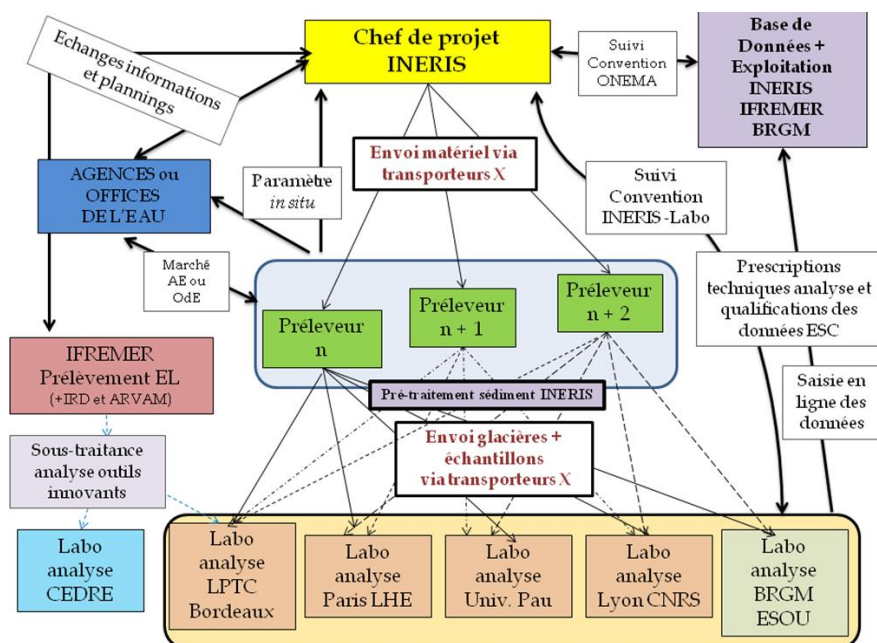


Figure 1 : Schéma organisationnel de l'étude prospective 2012

L'étude permettra également de valoriser des méthodes analytiques développées par des laboratoires «experts» et de favoriser leur transfert. Elle permettra aussi de fournir des éléments pour les prochaines étapes des travaux de priorisation du CEP comme par exemple, l'identification des substances pour lesquelles des actions pour l'amélioration des connaissances toxicologiques et écotoxicologiques sont nécessaires.

Cette étude prospective s'est donc déroulée comme une opération de recherche et développement d'ampleur nationale. Dans ce contexte, des outils de surveillance innovants (échantillonneurs passifs et bioessais) ont pu être testés sur un nombre de points limité.

¹⁰ ESC (eaux de surface continentales), ESOU (eaux souterraines) et EL (eaux littorales)

2. PREPARATION DE L'ETUDE

Avant le lancement des campagnes de mesure différentes étapes de préparation ont été nécessaires :

- la sélection des substances à inclure dans l'étude,
- la sélection des points de prélèvement,
- le choix des laboratoires d'analyse,
- la définition des prescriptions techniques.

2.1. CHOIX DES SUBSTANCES

La démarche adoptée pour le choix des substances à rechercher dans cette étude prospective est fondée sur les principes de base du Référentiel de Priorisation (Dulio V. et Andres S., 2013) du Comité Experts Priorisation (CEP). Ce comité a été créé en 2010 pour répondre à l'action n°1 du Plan National Micropolluants qui vise à assurer une harmonisation des listes priorisées au niveau national dans le milieu aquatique. Il s'agit d'une structure pérenne, dont le rôle central est le développement et la maintenance à long terme d'un référentiel méthodologique pour guider l'ensemble des exercices de priorisation des micropolluants pour la préservation des milieux aquatiques en France. Le CEP travaille en collaboration avec le Working Group « Prioritisation of Emerging Substances » du réseau européen NORMAN (www.norman-network.net).

La liste des substances candidates pour l'étude prospective a été élaborée à partir d'une liste d'environ 2400 molécules candidates.

En accord avec la procédure globale de priorisation développée par le CEP, l'ensemble des substances candidates ont été catégorisées selon le niveau d'information disponible sur l'exposition dans les milieux. Les molécules insuffisamment recherchées ou « mal »¹¹ recherchées aujourd'hui en France ont ensuite été priorisées avec l'attribution d'un score établi sur la base d'indicateurs associés aux propriétés intrinsèques des substances, comme le type d'usage, les effets sur les écosystèmes (écotoxicité), les effets sur la santé humaine (cancérogénicité, mutagénicité, et reprotoxicité), les effets perturbateur endocrinien et le classement comme substances PBT et/ou vPvB (selon les critères de persistance, bioaccumulation et toxicité des molécules définis dans l'Annexe XIII de REACH). L'INERIS a collecté et exploité l'ensemble des données correspondantes à ces indicateurs afin d'élaborer le score final pour les 2400 substances candidates. 540 molécules ont ainsi été sélectionnées pour leur score.

La première étape de l'étude prospective a consisté en la création d'un groupe de travail réunissant dans un premier temps uniquement les membres d'AQUAREF et l'ANSES-LHN pour traiter les aspects liés à la faisabilité analytique des 540 molécules identifiées. Les équipes académiques, sélectionnées sur la base d'une analyse bibliométrique, ont ensuite été conviées à participer à ce groupe dans l'objectif de réduire la liste initiale à une liste compatible avec les performances analytiques des méthodes disponibles, les disponibilités des équipes académiques et le budget alloué à l'étude. Au final une liste de 182 substances (dont 100 substances à rechercher uniquement dans la matrice eau, 134 dans la matrice sédiment et 48 dans les deux matrices) a été arrêtée, comme meilleur compromis entre performances analytiques et coûts des méthodes. Les analyses ont été effectuées au sein de 4 laboratoires de chimie de l'environnement : le laboratoire EPOC/LPTC (Université Bordeaux I), le laboratoire ISA (Université de Lyon), le laboratoire LHE (Université Paris VI/EPHE) et le laboratoire IPREM/LCABIE (Université de Pau et des Pays de l'Adour) (Tableau 1).

Tableau 1 : Répartition du nombre de substances à rechercher par laboratoire et par matrice

Matrice (ESC)	LHE	IPREM/LCABIE	ISA	EPOC/LPTC	Total
Eau	3 subst.	6 subst.	25 subst.	48 subst. eau métropole 66 subst. eau DOM.	82 subst. eau métropole 100 subst. eau DOM
Sédiment	1 subst.	7 subst.	20 subst.	106 subst.	134 subst. (communes métropole/DOM)

La répartition des substances par catégorie d'usage, avec indication de la catégorie d'eau et de la matrice dans laquelle elles ont été recherchées, et leur limite de quantification associée est présentée dans l'Annexe 1.

2.2. SELECTION DES POINTS DE PRELEVEMENT

A la demande de la DEB, l'INERIS a été chargé de définir les critères de sélection des points de prélèvement (ou les secteurs) à partir de critères communs au niveau national. La note de cadrage du Ministère de l'Ecologie du 30 juin 2011 adressée aux DAE (2011 255 GR3 TD), précisait que les substances seraient recherchées sur un nombre de stations limité, représentatives des différents types de pression (agricole – urbaine – industrielle) et des sites de référence. Pour tenir compte des contraintes budgétaires et logistiques qu'un tel exercice impose, la DEB a proposé un cadrage du nombre de points à 200 (toutes catégories d'eau confondues).

La répartition, proposée par l'INERIS, pour la métropole se base sur un nombre de points par bassin proportionnel au nombre des stations présentes dans le réseau de contrôle de surveillance (RCS) de chaque bassin. Par ailleurs pour les DOM, le MEDDE a fixé à 25 les points sur les cours d'eau. La quasi-totalité de stations sélectionnées pour cette étude font déjà l'objet d'un suivi dans le cadre de la mise en œuvre de la Directive Cadre sur l'Eau (contrôle de surveillance). Ce choix s'explique aussi par la nécessité d'optimiser les tournées de prélèvements et permet également de disposer de l'historique du suivi sur ces sites.

A l'issue de ce travail, 158 points répartis sur l'ensemble du territoire métropolitain et DOM ont été sélectionnés pour les eaux de surface continentales par les Agences de l'Eau (Tableau 2).

Tableau 2 : Nombre de points de prélèvement ESC en métropole

	Cours d'eau	Plan Eau
Adour-Garonne	26	4
Artois-Picardie	4	0
Loire-Bretagne	30	5
Rhin-Meuse	8	2
Rhône-Méditerranée	31	5
Seine-Normandie	16	2

Dans les DOM, les stations de prélèvement ont été choisies avec les ODE/DEAL et sont distribuées sur le territoire de la manière suivante (Tableau 3).

Tableau 3 : Nombre de points de prélèvement ESC dans les DOM

	Cours d'eau	Plan Eau
Mayotte	5	0
Guadeloupe	5	0
La Réunion	5	0
Martinique	5	0
Guyane	4	1

Pour ce qui concerne le choix des stations par type de pression, les pressions agricoles, urbaines et industrielles ont été considérées. Des stations de référence (sans pressions anthropiques) et des stations classées en « mauvais état écologique » ont également été incluses. La répartition entre les stations « pressions spécifiques » a été la suivante (Figure 2) :

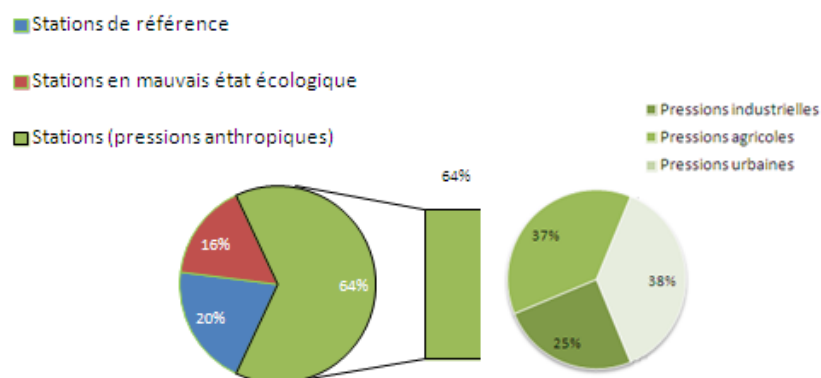


Figure 2 : Répartition des stations ESC selon le type de pression

Le choix de ces critères a été basé sur les recommandations contenues dans la note de la DEB (pression agricole – urbaine – industrielle) aux Directeurs d'Agences de l'Eau. Dans la figure ci-dessous (Figure 3) on observe la distribution des points en métropole.

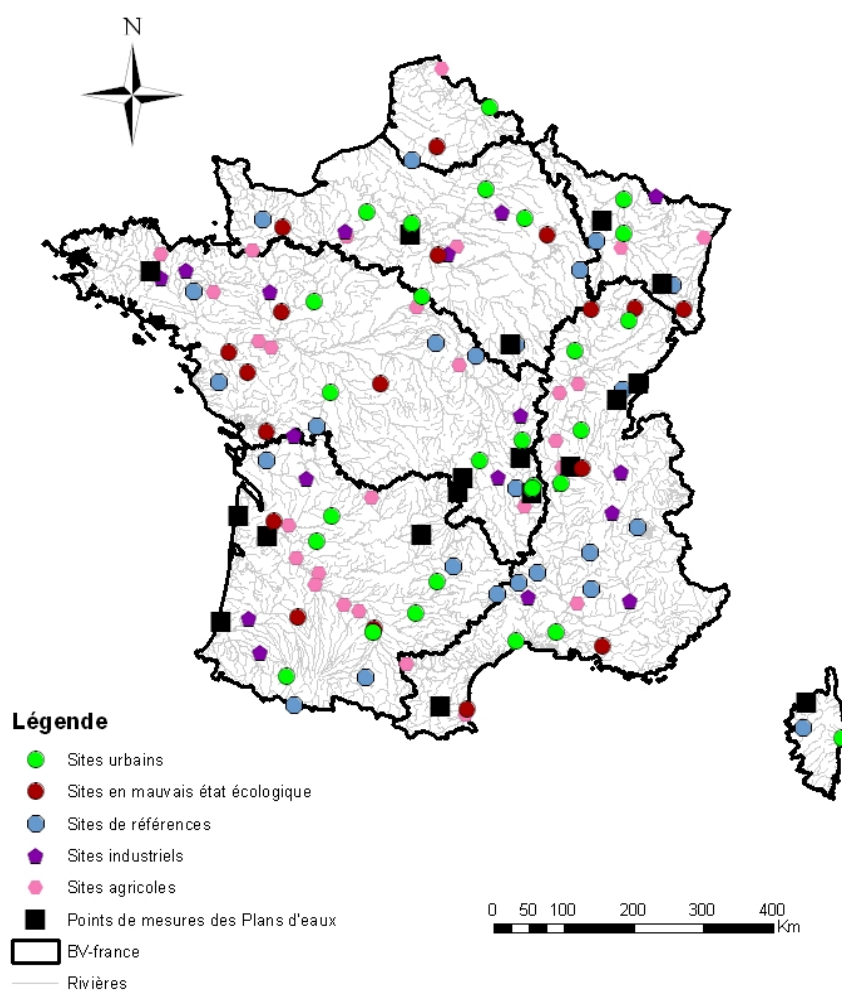


Figure 3 : Représentation cartographique des sites de prélèvement ESC en France Métropolitaine

2.3. PRESCRIPTIONS TECHNIQUES

2.3.1. Période de prélèvement eaux de surface continentales

L'hydrologie française présente une variété remarquable des régimes saisonniers, rassemblant toutes les catégories possibles en Europe Occidentale et Centrale, avec des moyennes mensuelles maximales échelonnées depuis janvier jusqu'en août. Afin de tenir compte de cette variabilité saisonnière, trois périodes de prélèvements ont été choisies : « printemps », « été » et « automne ».

Tous les points ont été prélevés lors des trois campagnes. Cependant, compte tenu des caractéristiques des plans d'eau et notamment la faible recharge des eaux et la faible variabilité temporelle, les Agences ont proposé d'effectuer un seul prélèvement par plan d'eau (Tableau 4).

Les périodes de prélèvement « printemps », « été » et « automne » pour les cours d'eau ont été respectées par tous les bassins et pour tous prélèvements.

Tableau 4 : Planning de prélèvements des cours d'eau et des plans d'eau

	Cours d'eau Matrice eau			Cours d'eau Matrice sédiment	Plan d'eau
	C1	C2	C3	C1	C1
Agence Artois – Picardie	Avril	Septembre- Octobre	Novembre- Décembre	Septembre	-
Agence Rhin-Meuse	Mai	Septembre- Octobre	Novembre- Décembre	Aout-Octobre	Septembre
Agence Seine-Normandie	Avril-Mai	Septembre- Octobre	Novembre- Décembre	Septembre-Octobre	Juin
Agence Loire-Bretagne	Avril-Mai	Septembre- Octobre	Novembre- Décembre	Septembre-Octobre	Septembre
Agence Adour-Garonne	Mai-Juin	Septembre- Octobre	Novembre- Décembre	Septembre-Octobre	Septembre- Octobre
Agence Rhône-Méditerranée et Corse	Mai-Juin	Septembre- Octobre	Novembre- Décembre	Juillet-Septembre	Septembre- Octobre
Guadeloupe	23-24/04/2012	2-3/07/2012	8-9/10/2012	23-24/04/2012	-
Guyane	25/05/2012	27/08/2012	12/11/2012	25/05/2012	25/05/2012
Martinique	16-17/04/2012	2-3/07/2012	8-9/10/2012	16-17/04/2012	-
Mayotte	02/04/2012	03/09/2012	03/12/2012	-	-
La Réunion	11/06/2012	15/10/2012	10/12/2012	-	-

2.3.2. Prescriptions techniques pour le prélèvement

Les prélèvements ont été pris en charge par les six Agences de l'Eau dans le cadre de leurs marchés en cours pour la métropole, en respectant autant que possible les cahiers des charges AQUAREF (<http://www.aquaref.fr/tous-les-produits/assistance-pour-la-surveillance>). Dans les DOM, des prescriptions techniques spécifiques ont été rédigées (Lepot B. et Botta F., 2012). Exceptionnellement et pour des raisons spécifiques aux contextes locaux, le BRGM est également intervenu, à la demande des Offices de l'Eau et des DEAL, pour les prélèvements des eaux superficielles continentales à Mayotte et en Guyane.

Le prélèvement est un acte qui conditionne la validité et la représentativité de toutes les analyses qui seront effectuées ultérieurement sur l'échantillon. Dans la chaîne de mesure de la qualité des eaux de surface, l'étape de l'échantillonnage est celle dont on maîtrise le moins la variabilité. Il est donc primordial d'opérer avec le plus grand soin. Le personnel a justifié d'une formation et d'une expérience suffisante en la matière. Les organismes préleveurs se sont de plus engagés à respecter, dans la mesure du possible, les cahiers de charges techniques rédigés par AQUAREF.

2.3.3. Prescriptions techniques pour l'analyse des substances

L'INERIS, en collaboration avec le BRGM, l'IFREMER et le GT analyse, a proposé des préconisations techniques pour la réalisation des analyses qui portaient en particulier sur :

- La réception des échantillons au laboratoire ;

- Les analyses à réaliser au laboratoire (fractions, format de restitution des résultats, performances analytiques, méthodes d'analyses, délais de démarrage des protocoles analytiques) ;
- Les termes de la démarche qualité que doit justifier le laboratoire d'analyse.

Toutes les analyses présentées dans ce document pour la matrice eau ont été effectuées sur des échantillons filtrés à 0,7 µm. Pour les sédiments, les analyses ont été réalisées sur la fraction inférieure à 2 mm.

2.3.4. Restitution de données, validation et stockage

Afin de faciliter le stockage des résultats dans les bases de données et leur successive exploitation, l'INERIS a développé un format unique pour la saisie des résultats d'analyse et des métadonnées qui les accompagnent. Le format final, validé par le GT analyse a été construit à partir de formats existants (ADES, QUADRIGE, NORMAN) selon les spécifications établies par le Service d'Administration National des Données et Référentiels sur l'Eau (Sandre).

Grâce à ce travail l'ensemble des résultats (données brutes) de l'étude prospective 2012 pourra être versé dans les bases des données nationales dédiées aux eaux de surface, eaux souterraines et eaux littorales à partir d'avril 2014.

3. EXPLOITATION DES DONNEES EAUX DE SURFACE CONTINENTALES

L'étude prospective de 2012 dans les eaux de surface continentales a permis de collecter environ 55 000 analyses au total (métropole et DOM) pour 100 substances recherchées dans la matrice eau et 134 dans la matrice sédiment. L'objectif de ce rapport d'exploitation est de fournir une analyse qualitative et quantitative des résultats de la campagne.

Une exploitation qualitative (chapitre 3.1) au niveau national pour les cours d'eau et les plans d'eau a été effectuée afin de dresser un bilan global de l'étude et d'établir la présence ou non de chaque substance dans les matrices investiguées à une concentration supérieure à la limite de quantification.

Une exploitation quantitative (chapitre 3.2) des fréquences de quantification observées dans les différentes catégories d'eau et dans les matrices investiguées permet de donner une vision d'ensemble des résultats de l'étude.

Ensuite d'autres types d'exploitation sont présentés dans les chapitres suivants.

Pour ce qui concerne les niveaux de concentration observés et les molécules pour lesquelles un dépassement des seuils de concentration sans effets a été mis en évidence dans cette campagne de mesure, les résultats sont présentés dans les chapitres 3.3 et 3.4, respectivement.

Une exploitation des données au niveau des bassins métropolitains et des DOM (chapitre 3.5) et au niveau des stations par rapport aux pressions (chapitre 3.6) a également été effectuée afin d'aider la caractérisation de la distribution spatiale des substances recherchées et les possibles sources de contamination.

Enfin, une comparaison des résultats par campagne de mesure (chapitre 3.7) a été effectuée pour mettre en évidence de possibles effets saisonniers sur la présence et/ou le niveau de contamination des eaux de surface par certaines molécules.

Aussi, afin de faciliter l'interprétation des données issues de l'étude, il a paru pertinent de faire une présentation des résultats par famille de substance (usages les plus connus ou famille chimique), selon les groupements indiqués dans le tableau suivant (Tableau 5).

Tableau 5 : Nombre de substances analysées par famille (usage ou famille chimique)

Catégorie d'usage/Famille chimique	Descriptif / exemples	Eau	Sédiment
Organoétains	Dibutyl étain, triphenyl étain	2	4
Retardateurs de flamme	Polybromo diphenyl éthers (PBDE)	0	11
Additifs d'essence	Organo plombs	3	3
Produits industriels	1,2,3,4,6,7-Hexachloronaphtalene 3,4-dichloroaniline Decahydronaphtalene (Dekalin)	6	6
HAP & produits de dégradation	HAP	1	20
Produits de soins corporels	Parabènes et UV screening	4	3
Pesticides (produits phytosanitaires / biocides)	Insecticides, Herbicides, Fongicides	47 (31 métropole)	40
Pesticides (métabolites)	Herbicides et Insecticides	2	4
Médicaments	Une dizaine de familles thérapeutiques différentes (antibiotiques, anti convulsant, hormones, etc....)	22	29
Plastifiants	Phtalates et bisphénol A	5	5
Alkyl perfluorés	Substances perfluorés	6	6
Surfactants	Octyl- et Nonylphénols	2 (uniquement DOM)	4
Total général		100	134

Globalement on retrouve 11 catégories d'usage, la famille la plus représentée étant celle des pesticides, suivie par les médicaments et les HAP. Pour compléter l'exploitation des données, une illustration des résultats par catégories d'usage est enfin présentée dans le chapitre 3.9. Les étapes d'exploitation décrites ci-dessus ont été définies en mars 2013 dans une note rédigée afin de cadrer l'ensemble des points à aborder pour toutes les catégories d'eau (Annexe 2).

3.1. EXPLOITATION QUALITATIVE DES DONNEES

Ce chapitre présente une analyse globale des résultats de cette campagne d'un point de vue qualitatif. Notamment, il présente un bilan du nombre d'analyses validées pour les différentes catégories d'eau (cours d'eau et plans d'eau) par rapport au total d'analyses effectuées (Section 3.1.1), ainsi qu'un focus sur les substances qui ont été quantifiées et sur celles qui n'ont jamais été quantifiées pendant cette étude, par matrice(s) et par catégorie(s) d'eau investiguée(s) (Section 3.1.2. et Section 3.1.3).

3.1.1. Nombre de résultats validés

Sur l'ensemble des mesures effectuées en France métropolitaine, un taux de réalisation des prélèvements de 95% a été atteint pour l'eau et 91% pour les sédiments. Sur l'ensemble des mesures dans les DOM, un taux de réalisation de 98% a été atteint pour l'eau et 99% pour les sédiments. Sur l'ensemble des mesures effectuées et des données transmises par les laboratoires d'analyse, seulement 5 données ont été « invalidées » (Tableau 6).

Tableau 6 : Nombre de résultats attendus et réalisés selon la catégorie d'eau

		métropole			DOM		
		Nb prélèvements effectués	Nb analyses réalisées	Nb résultats non corrects	Nb prélèvements effectués	Nb analyses réalisées	Nb résultats non validés
Cours d'eau	Eau	330	26 370	5	72	7 056	0
	Sédiment	111	14 069	0	15	1 335	0.
Plan d'eau	Eau	18	1 476	0	1	100	0
	sédiment	18	2 412	0	1	134	0

Les données classées comme « non-valides » sont des données pour lesquelles des problèmes de contamination avérés ont été constatés lors de la première campagne de prélèvement par analyse statistique. Ceci a été vérifié par la suite lors des prélèvements pendant les campagnes successives. En revanche, les données relatives à des substances connues pour poser des problèmes de contamination pendant la phase d'échantillonnage n'ont pas pu faire l'objet de vérification systématique. Elles sont donc considérées comme valides **même si des blancs de terrains seraient indispensables à l'avenir pour mieux maîtriser le risque de contamination**. Il convient donc d'être prudent sur l'interprétation des données pour les substances pour lesquelles des contaminations lors du prélèvement ont pu se produire (phtalates, bisphénol A, parabènes).

3.1.2. Nombre de substances quantifiées en métropole

Globalement, sur 82 substances recherchées dans la matrice eau, 60 ont été quantifiées au moins une fois (i.e. retrouvées au moins une fois à un niveau de concentration supérieure à la limite de quantification) dans les cours d'eau pendant les trois campagnes de prélèvement et 23 dans les plans d'eau (une seule campagne) (Figure 4).

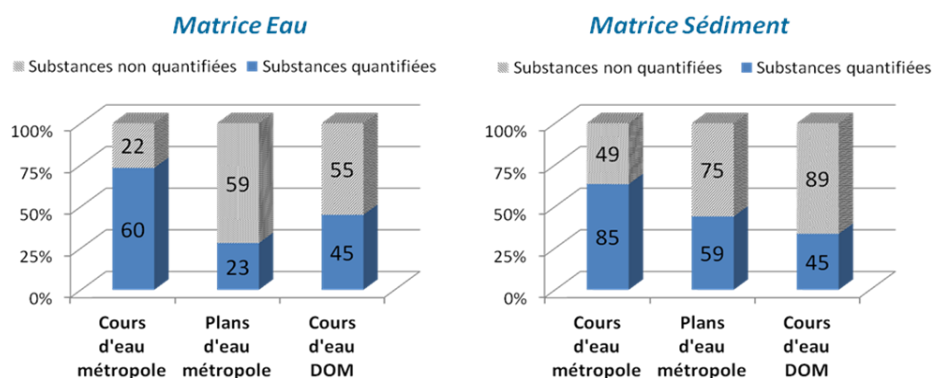


Figure 4 : Nombre de substances quantifiées par matrice et par catégorie d'eau

Dans la matrice sédiment, 85 substances ont été quantifiées dans les cours d'eau et 59 substances dans les plans d'eau de la métropole. Au moins une substance pour chacune des catégories d'usage recherchées (HAP & produits de dégradation, Alkyl perfluorés, Plastifiants, Médicaments, Pesticides, Additifs d'essences Antioxydants, Produits industriels, Produits de soins corporels) a été quantifiée. Globalement, le nombre de substances quantifiées est plus important pour les cours d'eau de la métropole que pour les DOM ; 16% des analyses montrent des quantifications sur les deux matrices.

3.1.3. Nombre et liste de substances jamais quantifiées

45 substances n'ont jamais été quantifiées dans aucunes des matrices investiguées ni en métropole ni dans les DOM lors de l'étude prospective 2012. Cela correspond à 27% des 163 substances recherchées (418 analyses dans la matrice eau et 132 analyses dans la matrice sédiment). La liste des substances est présentée dans le Tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7 : Substances jamais quantifiées dans les ESC en métropole

Catégorie d'usage	Substances	Code CAS	Code SANDRE	LQ Etude prospective eau (µg/L)	LQ Etude prospective sédiment (ng/g)
Antioxydants	2,6-Di-tert-butylphenol	128-39-2	7134	0,1	1
	3,5-Di-tert-butylphenol	1138-52-9	7135	-	1
Retardateurs de flammes	BDE-85	182346-21-0	2914	-	0,2
	BDE-66	84303-45-7	2918	-	0,2
	BDE-49	243982-82-3	7085	-	0,2
	BDE-12	83694-71-7	7127	-	0,2
	2,2',6,6'-Tetrachlorobisphenol A	79-95-8	7098	-	1
Additifs d'essence	Tetraéthyle de plomb	78-00-2	3362	0,001	0,1
HAP	1-Nitropyrene	5522-43-0	7125	-	10
Plastifiants	Dipentyl phtalate	131-18-0	2450	-	1
Pesticides	Benfluraline	1861-40-1	1112	-	1
	Difethialone	104653-34-1	2983	-	1
	Fenpropathrine	39515-41-8	1188	-	1
	Chlorthal-diméthyl	1861-32-1	2966	0,01	-
	Procymidone	32809-16-8	1664	-	4
	Pyriproxyfène	95737-68-1	5499	-	4
	Spinosad	168316-95-8	5610	-	10
	Methoprene	40596-69-8	5653	-	1

Pesticides	Dimoxystrobine	149961-52-4	5748	-	10
	Flubenzimine	37893-02-0	1488	-	1
	Leptophos	21609-90-5	5785	-	1
	Profluralin	26399-36-0	5823	-	1
	Fluvalinate-tau	102851-06-9	1193	0,005	10
	Hexythiazox	78587-05-0	1876	0,001	-
	Dicofol	115-32-2	1172	-	18
	Méthoxychlore	72-43-5	1511	-	1
	Phosphamidon	13171-21-6	1238	0,001	-
	Fenchlorphos	299-84-3	1186	0,001	1
	Télodrine	297-78-9	1265	0,001	-
	trans-Nonachlor	39765-80-5	7097	-	1
Médicaments	Drospirenone	67392-87-4	6757	0,001	1
	Fluphenazine	69-23-8	7138	0,003	1
	Tamoxifen	10540-29-1	5833	-	10
	Mestranol	72-33-3	7139	0,001	2
	Midazolam	59467-70-8	7140	0,01	10
	Pimozide	2062-78-4	7122	-	1
	Hydroxyprogesterone caproate	630-56-8	7121	-	1
	Flunarizine	52468-60-7	7120	-	1
	Timiperone	57648-21-2	7132	0,001	1
Alkyl Perfluorés	N-methylperfluorooctane Sulfonamide (MeFOSA)	31506-32-8	7089	0,001	0,5
	N-ethylperfluorooctane Sulfonamide (EtFOSA)	4151-50-2	6662	0,001	0,5
	Perfluorooctanesulfonamide (PFOSA)	754-91-6	6548	0,001	0,5
Surfactants	4-t-Octylphenol diethoxylate (OPE2O)	2315-61-9	-	-	20
	4-t-Octylphenol monoethoxylate (OPE1O)	2315-67-5	-	-	20

18 substances supplémentaires ont été recherchées dans les DOM et 13 n'ont jamais été retrouvées. Ces substances appartiennent toutes à la catégorie d'usage « pesticides » : elles avaient été priorisées par les DOM comme substances pertinentes à rechercher sur leur territoire compte tenu des usages (Tableau 8).

Tableau 8 : Substances recherchées seulement dans les DOM et jamais quantifiées

Paramètre	Code CAS	Code Sandre	LQ Eau (µg/L)
Alpha-cyperméthrine	67375-30-8	1812	0,1
Cyromazine	66215-27-8	2897	0,001
Diméthoate	60-51-5	1175	0,01
Foramsulfuron	173159-57-4	2806	0,0001
Fosthiazate	98886-44-3	2744	0,005
Isoxaflutole	141112-29-0	1945	0,001
Monolinuron	1746-81-2	1227	0,001
Propachlore	1918-16-7	1712	0,001
Pymétrozine	123312-89-0	5416	0,001
Thirame	137-26-8	1718	0,0001
Quizalofop ethyl P	100646-51-3	6637	0,001
Endosulfan	115-29-7	1178	0,001
Fluazifop-P-butyl	79241-46-6	1404	0,001

3.2. EXPLOITATION QUANTITATIVE DES DONNEES

Cette section illustre les résultats de l'étude prospective pour les substances quantifiées dans les matrices eau et sédiment en métropole. Une présentation détaillée pour les cours d'eau est tout d'abord proposée, en raison du nombre significatif des données, suivie par une comparaison entre les résultats obtenus pour les cours d'eau et pour les plans d'eau. La partie DOM est traitée dans un autre chapitre en raison du nombre réduit d'analyses et des spécificités relatives à chaque territoire d'outre mer.

Afin de qualifier la présence d'une substance dans les eaux de surface, la fréquence de quantification (FQ) a été calculée pour chaque substance quantifiée sur l'ensemble des analyses effectuées au cours de la campagne de prélèvement sur le territoire métropolitain (toutes campagnes confondues). La fréquence de quantification correspond au ratio :

$$FQ(\%) = \text{nombre d'analyses quantifiées} / \text{nombre total d'analyses}$$

Les limites de quantification de cette étude ont été définies par rapport à la valeur seuil de chaque substance (LQ < ou = PNEC).

3.2.1. Fréquence de quantification dans les cours d'eau (matrice eau)

Les substances quantifiées au moins une fois dans la matrice eau sont présentées dans le Tableau 9 avec les fréquences de quantification et les concentrations maximales associées. Dans le tableau, les substances sont classées par fréquence de quantification décroissante, avec un découpage par gamme de fréquence de quantification.

Parmi les substances quantifiées dans les cours d'eau en métropole dans la matrice eau, on retrouve toutes les catégories d'usage recherchées.

Des tendances se dessinent : parmi les substances quantifiées à plus de 99%, on retrouve des composés comme les parabènes, contenus entre autre dans les produits de soins corporels. Le triclosan, inclus dans cette famille, est quantifié à une fréquence d'environ 10%.

Les plastifiants (phtalates et bisphénol A) recherchés ont tous été quantifiés, quatre d'entre eux à plus de 50% de fréquence de quantification.

26 substances utilisées comme pesticides (produits phytosanitaires et/ou biocides) ont été quantifiées au moins une fois lors de l'étude prospective, soit 76% environ des substances recherchés dans cette catégorie d'usage. La majorité (12 substances) a été quantifiée à une fréquence comprise entre 1% et 10 %. Les seules substances quantifiées à plus de 50% sont trois métabolites (2 métabolites du S-métolachlore et le métabolite du diflufénican). Parmi les pesticides quantifiés au moins une fois dans la matrice eau, 5 ne sont plus présents sur le marché et interdits à l'utilisation : il s'agit du carbofuran, du parathion méthyle et du parathion éthyle, de l'ométhoate, et du monocrotophos.

15 résidus de médicaments ont été quantifiés au moins une fois dans les eaux de surface en métropole lors de l'étude prospective, soit environ 73 % des pharmaceutiques recherchés. 6 substances montrent des fréquences de quantification comprises entre 1% et 10 %. 3 substances pharmaceutiques présentent une fréquence de quantification supérieure à 50 %, notamment la carbamazépine, l'oxazepam et le kétoprofène.

Tableau 9 : Liste des substances quantifiées au moins une fois lors de l'étude prospective dans les eaux de surface métropole (matrice eau)

Fréquence de quantification	Catégorie	Paramètre	Code CAS	Nb analyses	Fréquence de quantification	Conc. Max (µg/L)
> 99%	Produits de soins corporels	Ethyl-parabène	120-47-8	336	100%	0,4
	Plastifiants	Diisobutyl phthalate	84-69-5	330	99,7%	16,1
	Produits de soins corporels	Propyl-parabène	94-13-3	336	99,7%	0,4
	Produits de soins corporels	Méthyl-parabène	99-76-3	336	99,1%	1,03
Entre 99% et 50%	Plastifiants	Diéthyl phtalate	84-66-2	330	82,4%	10,89
	Plastifiants	n-Butyl Phtalate	84-74-2	330	78,2%	2,09
	Pesticides (metabolites)	Métolachlore ESA	171118-09-5	330	77,3%	0,98
	Plastifiants	Bisphenol A	80-05-7	331	86,5%	11,6
	Médicaments	Carbamazepine	298-46-4	336	72%	0,54
	Pesticides (metabolites)	Métolachlore OXA	152019-73-3	330	71,5%	1,62
	Médicaments	Acide niflumique	4394-00-7	331	66,5%	1,53
	Médicaments	Oxazepam	604-75-1	336	62,2%	2,01
	Médicaments	Ketoprofene	22071-15-4	336	52,9%	0,57
Entre 50% et 10%	Pesticides	Carbendazime	10605-21-7	336	49,4%	0,17
	Médicaments	Sulfamethoxazole	723-46-6	326	39,2%	0,08
	Additifs d'essence	Plomb diethyl	24952-65-6	229	38,8%	0,02
	Médicaments	Ofloxacin	82419-36-1	336	24,1%	0,90
	Pesticides	Acétochlore	34256-82-1	336	20,5%	0,90
	Pesticides	Piperonyl butoxyde	51-03-6	336	16,3%	0,64
	Médicaments	Acetazolamide	59-66-5	331	16,3%	0,03
	Pesticides	Prochloraz	67747-09-5	331	13,9%	0,14
	Pesticides	Flusilazole	85509-19-9	330	12,4%	0,02
	Produits industriels	Decahydronaphtalene	91-17-8	330	12,4%	0,07
	Alkyl perfluorés	Acide perfluoro-decanoïque	335-76-2	331	11,1%	0,13
	HAP & produits de dégradation	Dibenzothiophène	132-65-0	330	10,9%	0,02
	Produits de soins corporels	Triclosan	3380-34-5	331	10,2%	0,21

Fréquence de quantification	Catégorie	Paramètre	Code CAS	Nb analyses	Fréquence de quantification	Conc. Max (µg/L)
Entre 1% et 10%	Médicaments	Lorazepam	846-49-1	334	9,6%	0,07
	Pesticides	Iprodione	36734-19-7	331	8,8%	0,57
	Plastifiants	Butyl benzyl phtalate	85-68-7	330	8,2%	0,20
	Pesticides	Carbofuran	1563-66-2	336	7,1%	0,05
	Pesticides	Spiroxamine	118134-30-8	330	6,7%	0,01
	Médicaments	Sulfamethazine	57-68-1	336	6,5%	0,08
	Médicaments	Dextropropoxyphene	469-62-5	331	6,3%	0,02
	Médicaments	Estrone	53-16-7	336	5,6%	0,09
	Pesticides	Trifloxystrobine	141517-21-7	330	4,5%	0,03
	Pesticides	Deltaméthrine	52918-63-5	330	4,2%	0,01
	Pesticides	Malathion	121-75-5	331	4,2%	0,01
	Médicaments	Diazepam	439-14-5	331	3,9%	0,006
	Produits industriels	Dichloroaniline-3,4	95-76-1	336	3,5%	2,935
	Pesticides	Parathion méthyl	298-00-0	331	3,3%	0,002
	Médicaments	Norethindrone	68-22-4	336	3,2%	0,018
	Pesticides	Quizalofop	76578-12-6	336	2,0%	0,009
	Pesticides	Ométhoate	1113-02-6	331	1,8%	0,01
	Produits industriels	Phenyl-étain	2406-68-0	229	1,7%	0,001
	Pesticides	Phoxime	14816-18-3	330	1,5%	0,003
	Pesticides	Monocrotophos	6923-22-4	330	1,5%	0,014
	Antioxydants	Irganox 1076	2082-79-3	336	1,4%	0,048
	Pesticides	Tébufénozide	112410-23-8	330	1,2%	0,044
<1%	Produits industriels / médicaments	1,3,5-Benzenetriol	108-73-6	331	0,9%	0,232
	Médicaments	Cyclophosphamide	50-18-0	331	0,9%	0,003
	Additifs d'essence	Plomb triethyl	5224-23-7	229	0,8%	0,001
	Pesticides	Fénarimol	60168-88-9	330	0,6%	0,003
	Pesticides	Méthomyl	16752-77-5	336	0,6%	0,007
	Pesticides	Triadiménol	55219-65-3	336	0,6%	0,016

Fréquence de quantification	Catégorie	Paramètre	Code CAS	Nb analyses	Fréquence de quantification	Conc. Max (µg/L)
<1%	Médicaments	Diethylstilbestrol	56-53-1	331	0,6%	0,003
	Produits de soins corporels	4-Methylbenzylidene camphor	36861-47-9	336	0,6%	0,002
	Alkyl perfluorés	Acide perfluoro-n-undecanoïque	2058-94-8	331	0,6%	0,001
	Médicaments	17 beta-Estradiol	50-28-2	336	0,6%	0,002
	Pesticides	Parathion éthyl	56-38-2	331	0,3%	0,003
	Pesticides	Fenthion	55-38-9	331	0,3%	0,0004

Globalement, au cours de cette étude nous nous sommes intéressés essentiellement à des substances qui n'avaient jamais fait l'objet d'un suivi dans les cours d'eau, mais aussi aux substances insuffisamment¹² et / ou «mal»¹³ recherchées sur le territoire national selon les critères de l'exercice de priorisation. Pour ces dernières, les résultats de cette campagne montrent (Figure 5) qu'avec des méthodes d'analyse plus performantes (Tableau 10) (LOQ conformes avec les valeurs des seuils sans effet), les taux de quantification sont significativement plus élevés que ceux correspondants aux données de surveillance régulière.

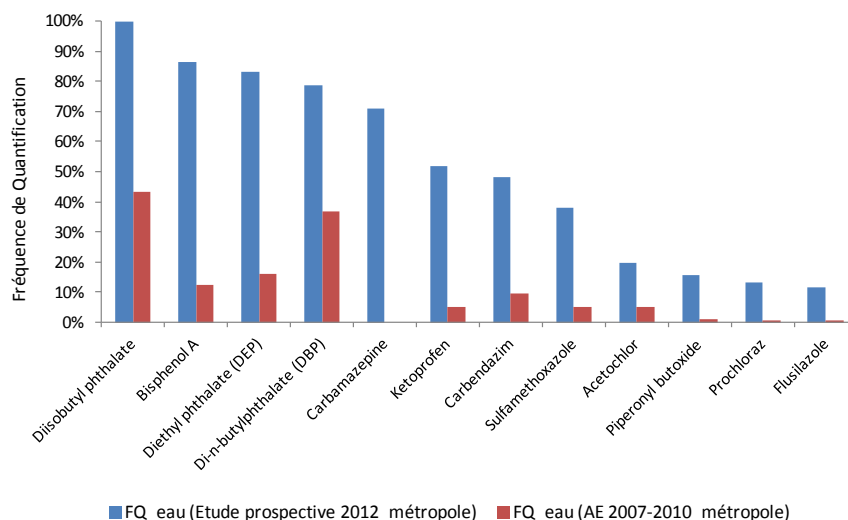


Figure 5 : Comparaison des fréquences de quantification pour les substances quantifiées dans l'étude prospective (>10%) et « mal » recherchées dans les réseaux de surveillance

Tableau 10 : Comparaison entre les limites de quantification associées aux données de l'étude prospective 2012 et celles des bases des données des Agence de l'Eau 2007-2010 (surveillance DCE)

Nom du Paramètre	LOQ (µg/L)_moy_eau (Etude prospective 2012_métropole)	LOQ (µg/L)_moy_eau (AE 2007-2010_métropole)	Rapport LOQ EP2012 / LOQ AE 2007-2010
Diisobutyl phthalate	0,02	0,984	0,02
Bisphenol A	0,001	0,124	0,01
Diethyl phthalate (DEP)	0,03	0,204	0,15
Di-n-butylphthalate (DBP)	0,02	0,441	0,05
Carbamazepine	0,008	0,05	0,06
Ketoprofen	0,002	50	0,00004
Carbendazime	0,001	0,034	0,03
Sulfamethoxazole	0,002	50	0,00004
Acetochlor	0,001	0,028	0,04
Piperonyl butoxide	0,001	0,051	0,02
Prochloraz	0,001	0,031	0,03
Flusilazole	0,001	0,032	0,03

¹² Recherchées sur moins de 30% des stations selon les données des agences de l'eau 2007-2009

¹³ Limites quantification non conformes avec les valeurs des seuils sans effet sur les écosystèmes et la santé humaine via l'environnement.

Globalement sur les 33 substances faisant partie des programmes de surveillance des bassins et de l'étude prospective, 31 substances ont été quantifiées à un taux plus important que celui enregistré lors de la surveillance 2007-2010. Les différences entre les LQ sont sans doute une des raisons de cette observation.

Seules deux substances, le benzylbutylphthalate (BBP) et le parathion éthyle, ont été mesurées à des fréquences de quantification plus faibles dans l'étude prospective par rapport aux mesures effectuées par les Agences de l'Eau entre 2007 et 2010 (malgré des LQ plus élevées).

Deux substances ont été uniquement quantifiées dans les DOM. La chlordécone, jamais quantifiée en métropole, a été quantifiée en Martinique et en Guadeloupe. L'imidaclopride, substance recherchée uniquement dans les DOM, a été quantifiée dans l'eau en Guadeloupe, en Guyane et en Martinique (Tableau 11).

Tableau 11 : Fréquence de quantification de l'imidaclopride et de la chlordécone dans les DOM

Paramètre	Code CAS	Fréquence de quantification Guadeloupe	Fréquence de quantification Guyane	Fréquence de quantification Martinique	Fréquence de quantification Mayotte	Fréquence de quantification La Réunion
Imidaclopride	138261-41-3	27%	17%	80%	0%	0%
Chlordécone	143-50-0	93%	0%	100%	0%	0%

3.2.2. Fréquence de quantification dans les cours d'eau (matrice sédiment)

Les substances quantifiées au moins une fois dans la matrice sédiment sont présentées dans le Tableau 12, avec les fréquences de quantification et les concentrations maximales associées. Les substances sont classées par fréquence de quantification décroissante, avec un découpage par gamme de fréquence de quantification.

En résumé, 21 pesticides (soit 50% environ des substances recherchés dans cette catégorie d'usage) ont été quantifiés au moins une fois lors de l'étude prospective : 2 ont été quantifiés à une fréquence supérieure à 50 %, notamment le DDD 44' et le DDE 44', et 8 à une fréquence de quantification entre 50 % et 10 % des analyses réalisées. Les concentrations maximales les plus significatives ont été observées pour le flusilazole (conc. max 196 ng/g poids sec), le hexachlorophene (conc. max 72,9 ng/g poids sec) et la tetramethrine (conc. max 52,1 ng/g poids sec).

15 médicaments ont été quantifiés au moins une fois en métropole dans les sédiments des cours d'eau lors de l'étude prospective, soit environ 52 % des médicaments recherchés. Aucune substance ne dépasse 50% de fréquence de quantification. Pour trois molécules (amiodarone, diosgenine et acide niflumique) ont observé une fréquence de quantification supérieure à 10%, avec une concentration maximale 10 fois plus importante pour l'amiodarone par rapport à la diosgenine.

19 HAP (soit 95% des HAP recherchés) ont été quantifiés au moins une fois. Parmi ces 19 substances, 7 l'ont été à une fréquence supérieure à 90%. Les concentrations maximales ont été observées pour le benzo(j)fluoranthène, le benzo(e)pyrène et l'anthanthrene. Parmi les 11 retardateurs de flammes recherchés dans la matrice sédiment, 6 ont été quantifiés au moins une fois dans les cours d'eau de métropole, soit une proportion d'environ 55%. Enfin, ont été quantifié 4 plastifiants (butyl benzyl phtalate, diisobutyl phthalate, n-butyl phtalate et bisphenol A) sur 5, les parabènes (methyl-, ethyl- et propyl-parabène avec une prédominance du méthyl-parabène¹⁴), 3 perfluorés (PFDoA, PFDA, PFUnA) sur 6 et tous les surfactants recherchés.

¹⁴ Seulement le propylparabène a fait officiellement partie des substances analysées dans l'étude prospective. Cependant le laboratoire LHE a effectué sur des fonds propres les analyses pour tous les trois parabènes.

Tableau 12 : Liste des substances quantifiées au moins une fois lors de l'étude prospective dans les eaux de surface métropole (matrice sédiment)

Fréquence de quantification	Catégories	Paramètre	Code CAS	Nb analyses	Fréquence de quantification	Conc. Max (ng/g)
>95%	HAP & produits de dégradation	Benzo(e)pyrène	192-97-2	110	98%	788,5
	HAP & produits de dégradation	Benzo(g,h,i)fluoranthène	203-12-3	110	97%	148,5
	HAP & produits de dégradation	Triphenylene	217-59-4	110	97%	251,3
	HAP & produits de dégradation	Benzo(c)phenanthrene	195-19-7	110	97%	167,9
	HAP & produits de dégradation	1-Methylpyrene	2381-21-7	110	95%	187,2
Entre 50% et 95%	HAP & produits de dégradation	1-Methylchrysene	3351-28-8	110	94%	67,6
	HAP & produits de dégradation	6-Methylchrysene	1705-85-7	110	90%	40,1
	HAP & produits de dégradation	7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene	57-97-6	110	86%	37,8
	HAP & produits de dégradation	Dibenzo(a,l)pyrene	191-30-0	110	86%	208
	HAP & produits de dégradation	Dibenzo(a,e)pyrene	192-65-4	110	85%	247,3
	HAP & produits de dégradation	Benzo(j)fluoranthène	205-82-3	111	83%	1406,7
	Additifs d'essence (metabolites)	Plomb diethyl	24952-65-6	111	82%	154
	HAP & produits de dégradation	Anthanthrene	191-26-4	110	75%	290
	Produits industriels	Decahydronaphtalene	91-17-8	110	73%	10,7
	Antioxydants	4-tert-Butylphenol	98-54-4	110	73%	1250,4
	HAP & produits de dégradation	Dibenzo(a,i)pyrene	189-55-9	110	71%	107,6
	HAP & produits de dégradation	Dibenzothiophène	132-65-0	110	70%	237,2
	Pesticides	DDE 44'	72-55-9	109	67%	26,1
	Produits industriels	Dibutyletain cation	818-08-6	111	61%	56,8
	Retardateurs de flamme	Décabromodiphényl ether (BDE-209)	1163-19-5	110	60%	115,2
	Pesticides	DDD 44'	72-54-8	109	58%	4,8
	HAP & produits de dégradation	Dibenzo(a,h)pyrene	189-64-0	110	55%	59,4
	HAP & produits de dégradation	Dibenzo(a,c)anthracene	215-58-7	111	50%	226,6
	HAP & produits de dégradation	Coronene	191-07-1	110	50%	233,2

Fréquence de quantification	Catégories	Paramètre	Code CAS	Nb analyses	Fréquence de quantification	Conc. Max (ng/g)
Entre 10% et 50%	HAP & produits de dégradation	Dibenzo(a)anthracene	224-41-9	111	47%	276
	Pesticides	DDE 24'	3424-82-6	109	44%	4,1
	Pesticides	Terbutryne	886-50-0	110	44%	3,1
	Médicaments	Amiodarone	1951-25-3	110	44%	381,1
	Plastifiants	Butyl benzyl phthalate	85-68-7	110	36%	125,8
	Pesticides	Pendiméthaline	40487-42-1	110	36%	32,8
	Produits industriels	Diphenyl-étain	1011-95-6	111	35%	6,9
	Pesticides (metabolites)	DDD 24'	53-19-0	109	32%	11,8
	Surfactants	Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)-	104-35-8	110	31%	185,2
	Médicaments	Diosgenine	512-04-9	110	28%	42,7
	Pesticides	Triclocarban	101-20-2	103	26%	35,1
	Surfactants	4-tert-Octylphenol	140-66-9	110	23%	-
	Médicaments	Acide niflumique	4394-00-7	110	23%	19
	Surfactants	Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)-	20427-84-3	110	20%	50,3
	Additifs d'essence (metabolites)	Plomb triethyl	5224-23-7	111	19%	2,5
	Retardateurs de flamme	Somme de 3 Hexabromocyclododecanes (HBCDDs)	25637-99-4	110	17%	481,1
	Plastifiants	Diisobutyl phthalate	84-69-5	110	15%	234,04
	Pesticides	Perméthrine	52645-53-1	110	15%	22,6
	Pesticides	Flusilazole	85509-19-9	110	15%	195,9
	Produits de soins corporels	Propyl-parabène	94-13-3	110	13%	1,9
	Alkyl perfluorés	Acide perfluoro-dodecanoïque	307-55-1	111	13%	1,9
	Pesticides	Prochloraz	67747-09-5	110	12%	17,9
	Antioxydants	4-sec-Butyl-2,6-di-tert-butylphenol	17540-75-9	110	11%	515,4

Fréquence de quantification	Catégories	Paramètre	Code CAS	Nb analyses	Fréquence de quantification	Conc. Max (ng/g)
Entre 2% et 10%	Pesticides	Hexachlorophene	70-30-4	110	9%	72,9
	Retardateurs de flamme	Tetrabromobisphenol A	79-94-7	110	9%	70,5
	Pesticides	Métolachlore	51218-45-2	110	7%	12,7
	Pesticides	Prométryne	7287-19-6	110	6%	1,4
	Plastifiants	n-Butyl Phtalate	84-74-2	110	6%	620,8
	Médicaments	Miconazole	22916-47-8	110	6%	23,7
	Médicaments	Carbamazepine	298-46-4	111	6%	12,2
	Retardateurs de flamme	Hexabromobiphényle	36355-01-8	110	5%	0,3
	Médicaments	Bithionol	97-18-7	110	5%	4,2
	Pesticides	Tetramethrin	7696-12-0	111	5%	52,1
	Alkyl perfluorés	Acide perfluoro-decanoïque	335-76-2	111	5%	2,4
	Alkyl perfluorés	Acide perfluoro-n-undecanoïque	2058-94-8	111	5%	2,65
	Produits de soins corporels	Triclosan	3380-34-5	111	4%	65
	Médicaments	Econazole	27220-47-9	111	4%	23,7
	Pesticides	Piperonyl butoxyde	51-03-6	111	4%	7,8
	Produits industriels	1,2,3,4,6,7-Hexachloronaphthalene	103426-96-6	109	3%	0,51
	Médicaments	Clotrimazole	23593-75-1	110	3%	2,75
	Médicaments	Dextropropoxyphene	469-62-5	110	3%	1,22
	Médicaments	Astemizole	68844-77-9	110	3%	1,52
	Pesticides	Alpha-cyperméthrine	67375-30-8	110	2%	7,37
	Pesticides	Fénazaquin	120928-09-8	110	2%	2,61
	Pesticides	Norflurazone	27314-13-2	110	2%	1,55
	Pesticides	Propazine	139-40-2	110	2%	1,83
	Pesticides	Iprodione	36734-19-7	110	2%	11,5
	Retardateurs de flamme	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether (BDE-183)	207122-16-5	110	2%	0,27
	Médicaments	Oxyclozanide	2277-92-1	110	2%	4,35
	Médicaments	Penfluridol	26864-56-2	110	2%	15,31
	Plastifiants	Bisphenol A	80-05-7	111	2%	71,8

Fréquence de quantification	Catégories	Paramètre	Code CAS	Nb analyses	Fréquence de quantification	Conc. Max (ng/g)
1%	Médicaments	Chlorpromazine	50-53-3	107	1%	0,12
	Pesticides	Lambda-cyhalothrine	91465-08-6	110	1%	1,94
	Médicaments	Prochlorperazine	58-38-8	110	1%	0,25
	HAP & produits de dégradation	3-Methylcholanthrene	56-49-5	110	1%	2,35
	Retardateurs de flamme	4,4'-Dibromodiphenyl ether (BDE-15)	2050-47-7	110	1%	5,22
	Médicaments	Estrone	53-16-7	111	1%	6,36
	Produits industriels	Phenyl-étain	2406-68-0	111	1%	4,00
	Pesticides	Deltaméthrine	52918-63-5	111	1%	1,90
	Pesticides	Triphenyletain cation	668-34-8	111	1%	3,30
	Produits de soins corporels	4-Methylbenzylidene camphor	36861-47-9	111	1%	21,80

3.2.3. Comparaison des fréquences de quantification entre plans d'eau et cours d'eau

Globalement, sur les deux catégories d'eau, on observe 23 substances communes quantifiées au moins une fois. Pour ces 23 substances communes, les fréquences de quantification dans les cours d'eau sont en général supérieures à celles observées dans les plans d'eau (Figure 6). Six substances présentent un taux de quantification plus élevé dans les plans d'eau que dans les cours d'eau: il s'agit de phtalates, du bisphénol A, du phényl étain et du triadiménol. Pour les phtalates, la forte fréquence de quantification pourrait être liée aux matériels utilisés dans les prélèvements sur plan d'eau (utilisation d'un système de prélèvement autre que le flacon destiné à l'analyse en laboratoire). Des blancs de terrains seraient indispensables à l'avenir pour mieux maîtriser le risque de contamination sur le terrain.

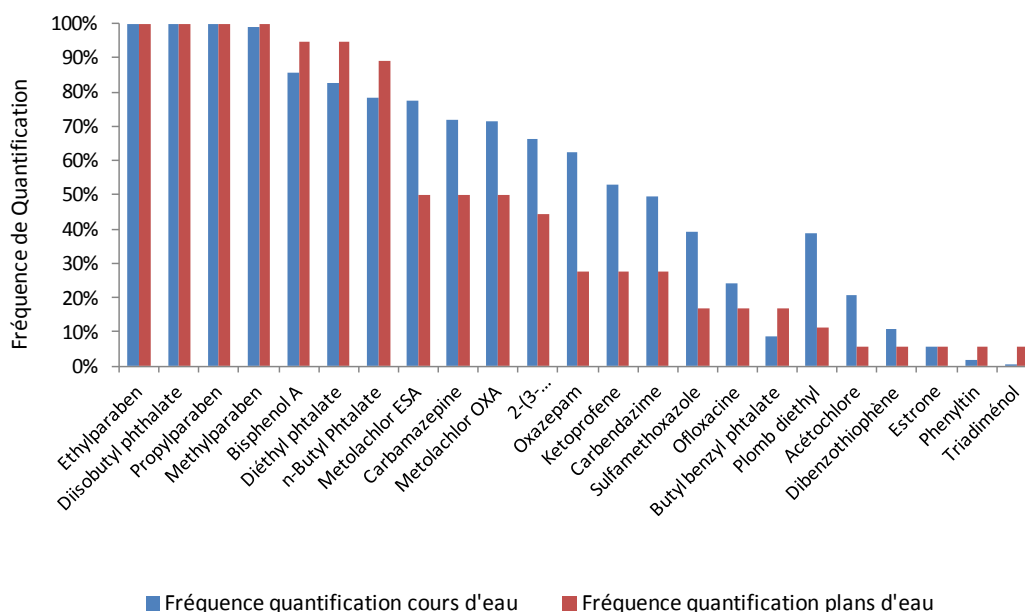


Figure 6 : Fréquence de quantification - cours d'eau vs plans d'eau (matrice eau)

Pour ce qui concerne les sédiments, sur les 134 substances mesurées dans cette matrice, 59 substances ont été quantifiées dans les sédiments des plans d'eau. Ces substances, à l'exception de la perfluorooctanesulfonamide, ont toutes également été quantifiées dans les sédiments des cours d'eau.

Pour la plupart de ces substances on observe une fréquence de quantification supérieure dans les plans d'eau par rapport aux cours d'eau. Parmi les substances présentant le plus fort écart de fréquence de quantification (Figure 7) on retrouve essentiellement des HAP, quelques pesticides, des retardateurs de flamme bromés (BDE-183 et BDE-209) et la diosgenine.

Parmi les HAP, c'est le coronene qui montre le plus fort écart de fréquence de quantification entre les deux catégories d'eau. Cette substance a été quantifiée à une fréquence de 83% dans les plans d'eau et à 50% dans les cours d'eau.

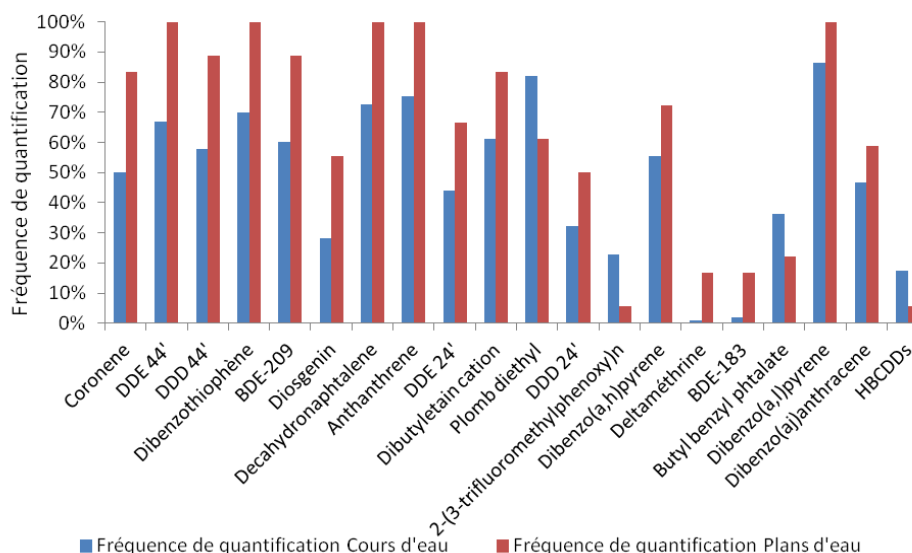


Figure 7 : Fréquence de quantification cours d'eau vs plans d'eau (matrice sédiment)

Dans la catégorie d'usage « pesticides », les substances qui montrent une fréquence de quantification plus forte dans les plans d'eau sont essentiellement des métabolites, notamment le DDE 44' et le DDD 44'. Le dichlorodiphényldichloroéthylène (DDE) est l'un des produits de décomposition les plus communs du DDT, comme le DDD. La deltaméthrine (insecticide) montre elle aussi une fréquence de quantification plus forte dans les sédiments des plans d'eau.

A noter que la fraction de matière inférieure à 63 µm dans les échantillons de sédiments provenant des plans d'eau était proche de 50% en moyenne, alors qu'on a constaté des valeurs aux alentours de 20% dans la plupart des échantillons prélevés en cours d'eau. Ce constat pourrait donc expliquer les taux d'occurrence plus élevés observés pour ces substances dans les échantillons des plans d'eau.

3.3. ANALYSE STATISTIQUE DES DONNEES (METROPOLE)

A l'échelle nationale, le niveau de contamination des eaux de surface par les substances recherchées lors de l'étude prospective peut être caractérisé de différentes manières (résultats détaillés en annexe 3) :

- Cmax (µg/L) : Concentration maximale de chaque substance qui correspond à la concentration la plus élevée relevée lors de l'étude prospective. Ce calcul considère les analyses faites sur l'ensemble du territoire et durant les trois campagnes de prélèvements ;
- Cmoy (µg/L) : Concentration moyenne de chaque substance calculée sur l'ensemble des analyses en appliquant la substitution des données inférieures à la LQ avec (i) valeur = LQ/2 ; (ii) valeur = LQ.;
- Cmédiane (µg/L) : Concentration médiane de chaque substance calculée sur l'ensemble des analyses ; les valeurs reportées inférieures à la limite de quantification seront prises en compte, la médiane pouvant prendre la valeur < LQ ;
- MEC 95 (µg/L) : 95ème percentile des concentrations maximales relevées sur chaque point de mesure ;
- Percentile 90 et 95 (µg/L) : L'hypothèse est faite que les résultats suivent une loi statistique appelée loi "log normale". Par exemple, le 95ème percentile est la valeur à laquelle 95% des données (résultats d'analyses) sont inférieures.

Les 10 substances retrouvées aux niveaux de concentration les plus élevés (percentile 95 dans les matrices eau et sédiment) sont listées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Liste des 10 substances avec les valeurs les plus élevées du percentile 95 (matrices eau et sédiment)

Paramètre	Conc Max Eau (µg/L)	Percentile 90 Eau (µg/L)	Percentile 95 Eau (µg/L)	Paramètre	Conc Max Sed (ng/g)	Percentile 90 Séd (ng/g)	Percentile 95 Séd (ng/g)
Diisobutyl phthalate	18,94	2,17	2,81	Benzo(e)pyrène	788	330,77	490,48
3,4-Dichloroaniline	2,94	1,08	1,70	Somme de 3 Hexabromo cyclododecanes	481	64,04	478,15
Oxazepam	2,01	0,71	0,98	Benzo(j)fluoranthène	1406	297,39	404,83
Triclosan	3,06	0,32	0,76	4-sec-Butyl-2,6-di-tert-butylphenol	515	311,88	347,22
Diéthyl phtalate	10,89	0,31	0,59	Coronene	233	117,25	168,60
n-Butyl Phtalate	6,02	0,31	0,47	Dibenzo(a,e)pyrene	247	100,56	151,63
Acétochlore	0,91	0,16	0,44	Dibenzo(aj)anthracene	276	121,36	145,58
Bisphenol A	11,60	0,23	0,40	Triphenylene	251	89,41	143,01
Ofloxacin	0,91	0,26	0,37	Diisobutyl phthalate	234	83,96	137,94
Métolachlore ESA	0,98	0,14	0,24	Dibenzo(a,c)anthracene	226	93,50	128,71

Les concentrations les plus élevées dans l'eau sont retrouvées pour le diisobutyl phtalate, la 3,4-dichloroaniline et l'oxazepam. La valeur du percentile 95 pour ces substances est proche ou supérieur à 1µg/L sur l'ensemble des échantillons en cours d'eau (330 échantillons environ).

Dix huit molécules dépassent le seuil de 0,1 µg/L (percentile 95), notamment : le triclosan, le diéthyl phtalate, le n-butyl phtalate, l'acétochlor, le bisphénol A, le métolachlore ESA, métolachlore OXA, la carbamazépine, l'acide niflumique (2-(3-trifluorométhylphénoxy)nicotinamide dans le graphique), le méthyl-parabène, le 1,3,5-benzotriol, l'éthyl-parabène, butyl benzyl phtalate, le ketoprofène et le triclosan.

Dans la matrice sédiment, les substances classées dans le top 10 ont des valeurs du percentile 95 supérieures à 100 ng/g poids sec. Il s'agit essentiellement d'HAP, mais on retrouve aussi un retardateur de flamme, l'hexabromocyclododecane¹⁵, un antioxydant, le 4-sec-butyl-2,6-di-tert-butylphenol et le diisobutyl phthalate.

Un récapitulatif des valeurs de concentration (médiane et percentile 95) mesurées dans l'eau (µg/L) et dans les sédiments (ng/g poids sec) est présenté dans les figures suivantes (Figure 8 à Figure 11).

¹⁵ L'hexabromocyclododecane (somme de 3 hexabromocyclododecanes) fait aujourd'hui partie des PS de la DCE (Dir. 2013/39/UE)

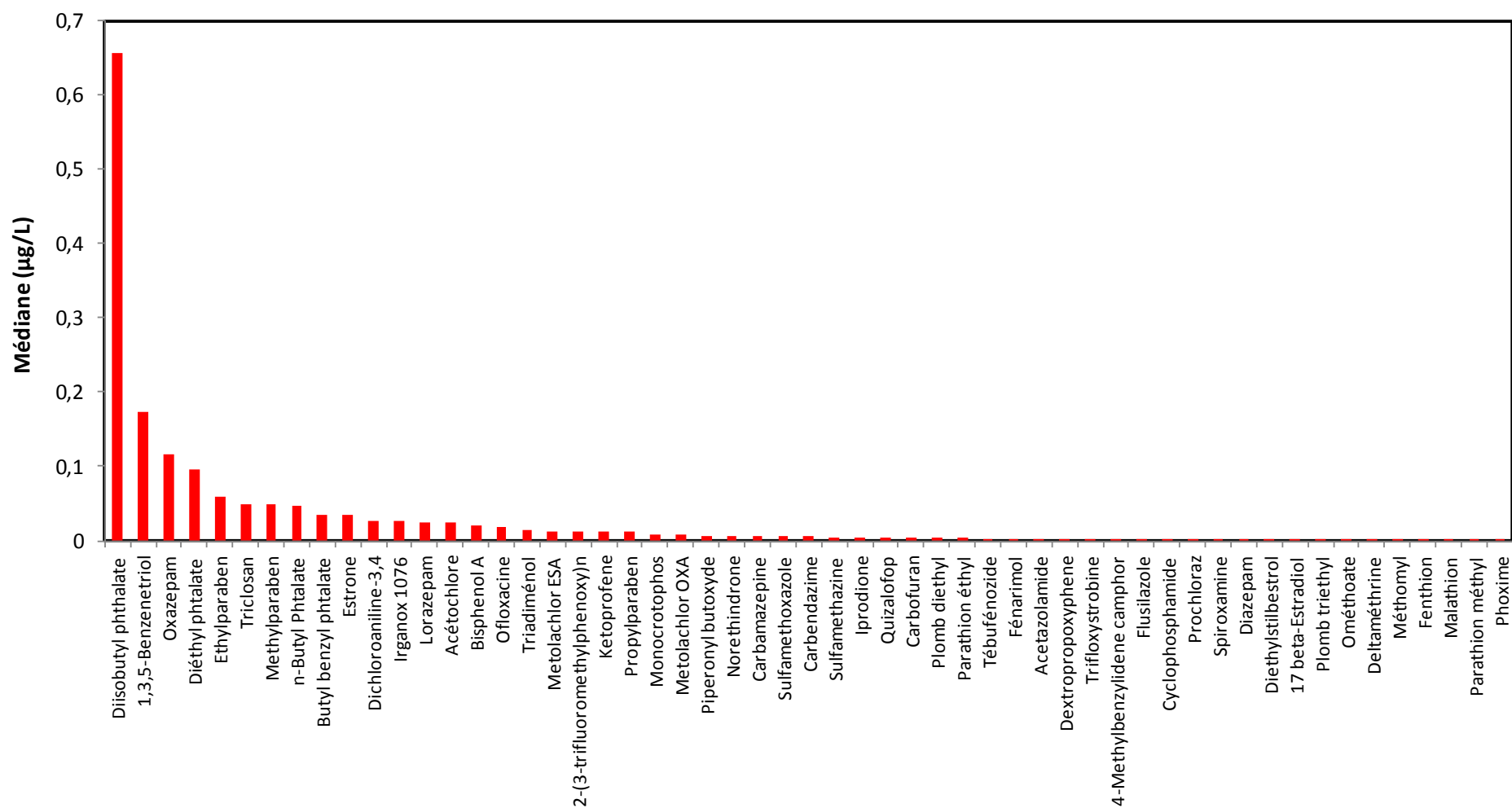


Figure 8 : Médiane des concentrations mesurées dans les cours d'eau métropolitains (µg/L, matrice eau)

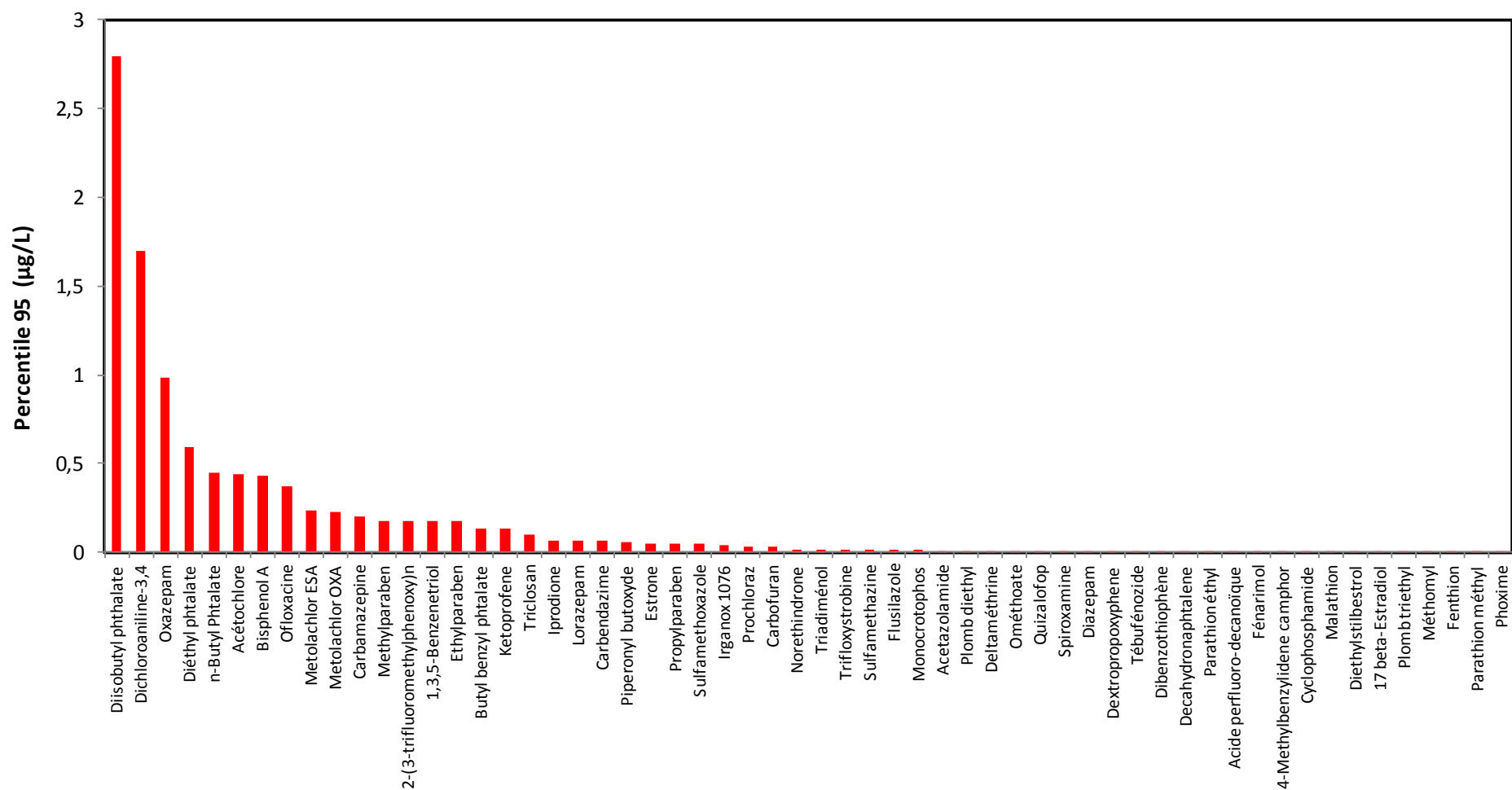


Figure 9 : Percentile 95 des concentrations mesurées dans les cours d'eau métropolitains (µg/L, matrice eau)

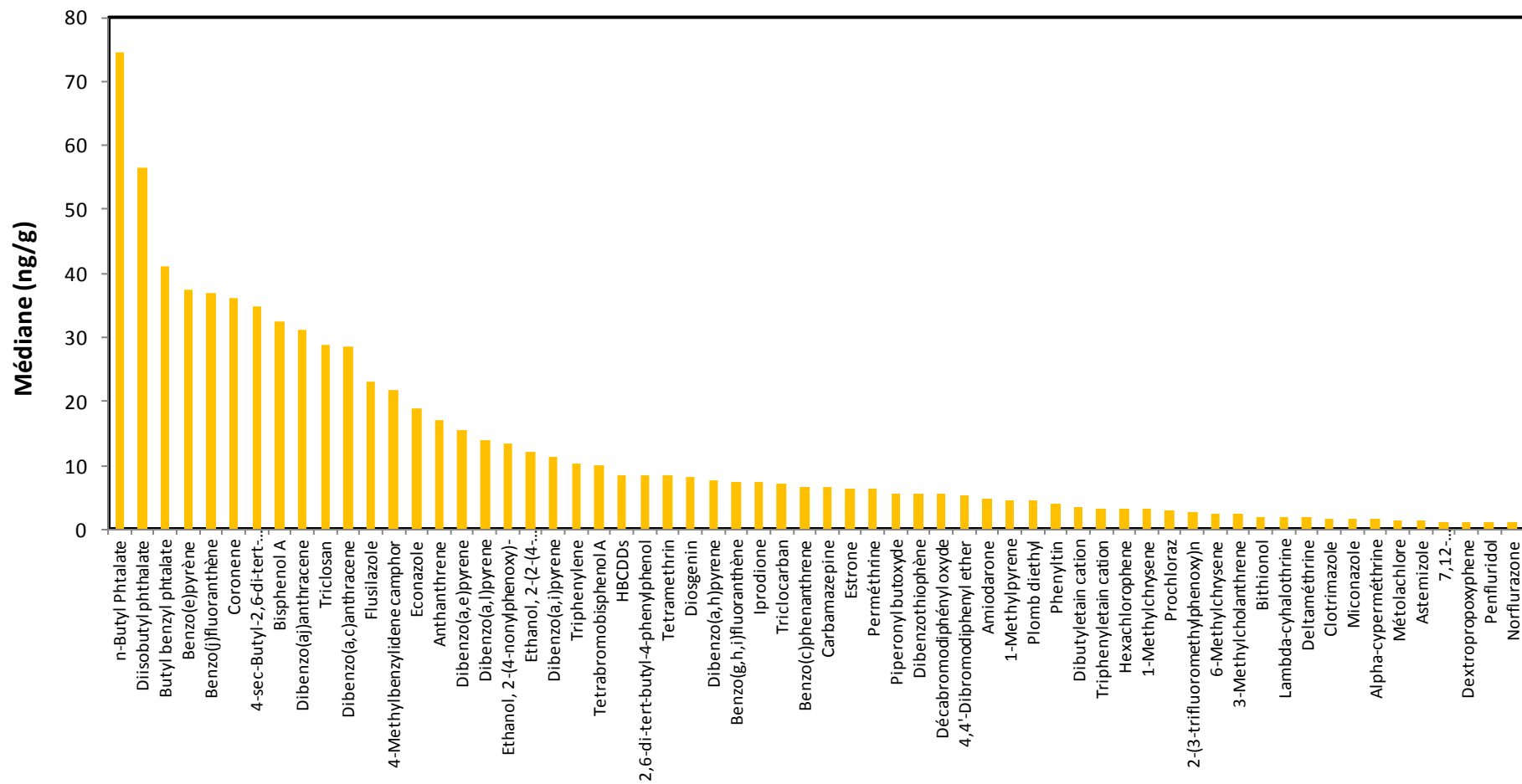


Figure 10 : Médiane des concentrations dans les cours d'eau métropolitains (ng/g poids sec, matrice sédiment) pour les substances avec concentration >1ng/g poids sec

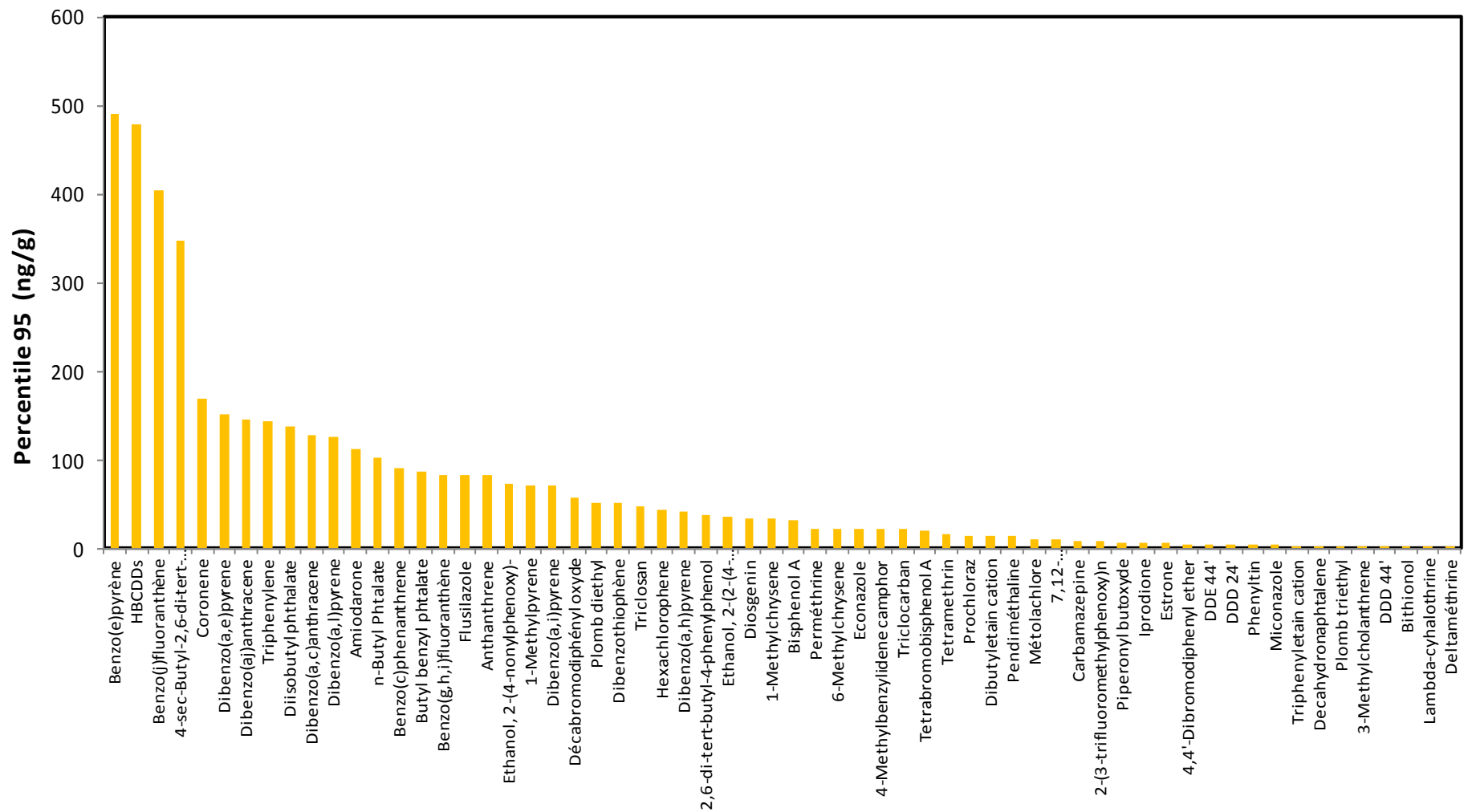


Figure 11 : Percentile 95 des concentrations dans les cours d'eau métropolitains (ng/g poids sec, matrice sédiment) pour les substances avec concentration >1ng/g poids sec

3.4. CALCUL D'UN INDICATEUR D'ALERTE (MÉTROPOLE)

En lien avec le référentiel de priorisation du CEP et afin d'identifier les substances qui présentent un risque potentiel pour le milieu aquatique, il est proposé de s'appuyer sur le paradigme classique d'évaluation des risques, selon lequel un risque peut être exprimé par la comparaison entre une concentration dans l'environnement et une concentration prédite sans effets sur les écosystèmes et sur l'homme via le milieu aquatique.

- **Estimation de la valeur de concentration sans effets**

A cet effet, selon la méthodologie générale expliquée dans le référentiel de priorisation du CEP, une valeur de concentration sans effets (ici appelé *PNEC*) a été déterminée pour chacune des substances candidates et pour chacune des matrices pertinentes (eau et /ou sédiments pour cette étude), sur la base des meilleures données d' (éco)toxicité disponibles et dans une perspective de pire cas. Les effets sur la santé humaine, quand les données sont disponibles¹⁶, sont pris en compte pour la définition des valeurs guide finales. A noter que, pour un nombre significatif de substances ils manquent actuellement des données expérimentales d'écotoxicité et de ce fait des *PNEC* calculées via des modèles QSAR ont été utilisées.

Pour les substances les plus hydrophobes, se distribuant préférentiellement dans le compartiment sédimentaire des valeurs *PNEC* pour les sédiments ont été définies et exprimées en concentration dans les sédiments (ng/g poids sec). Elles sont obtenues par une conversion reposant sur la méthode du coefficient de partage à l'équilibre à partir de la valeur de la *PNEC* dans l'eau et du coefficient de partition entre l'eau et les solides (*Koc*), normalisé par rapport à la teneur en carbone organique, comme décrit dans le référentiel de priorisation du CEP.

Il est important de rappeler que les valeurs seuils calculées pour les sédiments pour cette étude n'étant pas déduites de valeurs écotoxiques sur organismes benthiques, elles n'ont pas pour objectif la protection des populations des sédiments. Elles correspondent à des concentrations dans le sédiment équivalentes aux concentrations dans l'eau quand le système est à l'équilibre.

- **Indicateurs de risques utilisés pour cette étude**

Les deux indicateurs de risque définis dans le référentiel du CEP et employés dans l'exploitation des données de cette étude sont le Degré de dépassement de la *PNEC* (a) et la Fréquence de dépassement de la *PNEC* (b) (rappelés ci-dessous) :

a) Le Degré de dépassement de la *PNEC* est représenté par l'équation (1) :

$$(1) \quad \text{MEC95} / \text{PNEC}$$

Où le MEC95 est calculé comme le percentile 95 de toutes les « *MECmax_site* » pour une molécule donnée (i.e. de toutes les *concentrations maximales mesurées par site*, pour une molécule donnée).

Cet indicateur permet de mettre en évidence les molécules pour lesquelles un dépassement du seuil sans effets est identifié. Dans le calcul de cet indicateur, l'utilisation des valeurs maximales de concentration (*MECmax_site*) pour l'évaluation de l'exposition à la station, par rapport à la moyenne, ainsi que le choix du 95ème percentile des valeurs maximales pour chaque station, par rapport au 90ème percentile, est recommandée dans le référentiel du CEP pour les raisons suivantes :

- elle permet d'éviter le traitement de données non quantifiées (i.e. <LOQ) ;
- elle permet de définir une situation de « pire cas », ce qui est acceptable dans une logique d'identification de substances pour lesquelles des mesures de surveillance doivent être mises en œuvre.

Afin de pouvoir comparer différents scénarios, le calcul du degré de dépassement de la *PNEC* a été effectué également avec la moyenne des concentrations mesurées.

b) La Fréquence de dépassement de la *PNEC* est représentée par l'équation (2)

$$(2) \quad n / N \quad \text{Où :}$$

n = Nombre de sites avec *MECmax_site*/*PNEC* > 1 pour une molécule donnée et *N* = Nombre total de sites avec analyses pour une molécule donnée.

¹⁶ Pour des raisons de cohérence, les valeurs des *PNEC* utilisées dans cette étude sont celles qui avaient servi pour l'exercice de priorisation du CEP (en juillet 2011) pour la sélection des substances de la campagne exploratoire.

Cet indicateur permet d'identifier les polluants associés à des « pressions significatives » sur le territoire, région ou bassin considérées. En effet, une fréquence de dépassement élevée pourra être associée à la présence de sources de pollution suffisamment nombreuses (ou étendues s'agissant des pollutions diffuses), ainsi que suffisamment intenses (teneurs >PNEC) sur le bassin en question. Cela est cohérent avec la notion de « substances pertinentes à surveiller », c'est-à-dire de substances qui nécessitent de faire l'objet d'actions régulières de surveillance.

Dans les sections suivantes, les résultats obtenus pour le calcul des deux indicateurs d'alerte, sont présentés et discutés pour les matrices eau et sédiment. Il est important de souligner que l'information obtenue avec les deux indicateurs d'alerte ici présentés ne fournit qu'une information indicative au niveau du risque associé. Si la substance est identifiée comme substance pertinente à surveiller, cette première information indicative sera confrontée aux jeux de données plus larges collectées.

Attention : les valeurs de PNEC utilisées dans ce rapport ont vocation à évoluer dans le temps en fonction de nouvelles études, ce qui peut amener à des conclusions différentes pour cet indicateur d'alerte.

3.4.1. Degré de dépassement de la PNEC (matrice eau)

Les substances pour lesquelles les résultats de la campagne montrent au moins un dépassement de la PNEC sont listées dans le Tableau 14. Trois scénarios différents sont présentés :

- 95ème percentile des toutes les concentrations maximales mesurées par site /PNEC
- Moyenne des concentrations /PNEC (avec valeurs <LQ remplacées par LQ/2)
- Moyenne des concentrations /PNEC (avec valeurs <LQ remplacées par LQ).

Tableau 14 : Substances pour lesquelles un dépassement de la PNEC a été identifié (matrice eau)

Catégorie d'usage	Paramètre	LQ (µg/L)	PNEC (µg/L)	Fréquence de quantif (%)	MEC95 / PNEC	Moy/PNEC (valeurs <LQ remplacées par LQ/2)	Moy/PNEC (valeurs <LQ remplacées par LQ)
Produits industriels	3,4-Dichloroaniline	0,001	0,01	3%	170	12,53	23,01
Pesticides	Deltaméthrine	0,0001	0,0001	4%	74,9	1,33	1,81
Pesticides	Acétochlore	0,001	0,006	20%	73,3	3,26	3,55
Produits de soins corporels	Triclosan	0,003	0,0047	10%	21,3	2,19	3,00
Pesticides	Ométhoate	0,0001	0,0008	1%	7,4	0,13	0,19
Pesticides	Carbendazime	0,001	0,015	49%	5,4	0,53	0,56
Pesticides	Carbofuran	0,001	0,0094	7%	3,1	0,13	0,19
Pesticides	Trifloxystrobine	0,001	0,0053	4%	2,3	0,13	0,22
Pesticides	Malathion	0,0001	0,0006	4%	1,9	0,17	0,26
Pesticides	Spiroxamine	0,001	0,003	7%	1,8	0,21	0,37
Pesticides	Parathion éthyl	0,002	0,0025	0,3%	1,3	0,40	0,80

Sur l'ensemble des substances quantifiées, 11 substances ont un rapport MEC95 sur PNEC supérieur à 1 dans la matrice eau. Pour quatre substances (3,4-dichloroaniline, deltaméthrine, acétochlore, triclosan) la valeur seuil (PNEC) est toujours dépassée, que l'on considère la MEC95 (pire cas) ou la concentration moyenne. En revanche, pour 7 substances de la famille des pesticides (ométhoate, carbendazime, carbofuran, trifloxystrobine, malathion, spiroxamine et parathion éthyle) la valeur seuil est dépassée uniquement si on prend en compte la MEC95.

L'acétochlore, la carbendazime et le triclosan sont aussi, parmi les substances recherchées, celles qui dépassent plus fréquemment la valeur de la PNEC (chapitre 3.4.2).

3.4.2. Fréquence de dépassement de la PNEC (matrice eau)

La fréquence de dépassement de la PNEC pour les substances quantifiées dans la matrice eau est présentée dans la Figure 12.

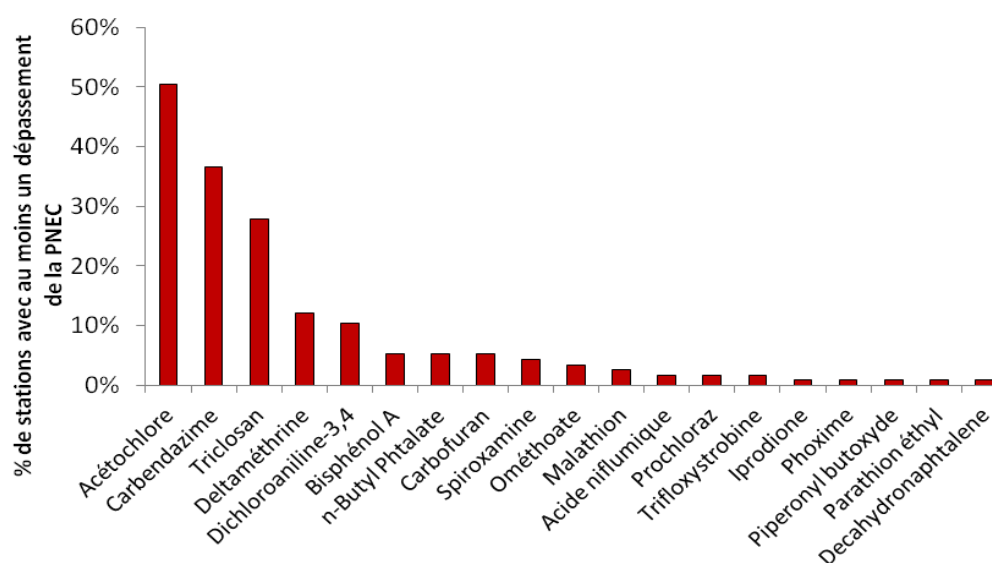


Figure 12 : Fréquence de dépassement de la PNEC pour les substances quantifiées dans les cours d'eau dans la matrice eau

Trois composés utilisés comme substances actives phytosanitaires et / ou comme biocides, l'acétochlore (herbicide récemment retiré du marché), la deltaméthrine (insecticide) et le triclosan (fongicide et bactéricide) sont parmi les substances pour lesquelles on observe la plus forte fréquence de dépassement de la PNEC. Pour les cours d'eau, une possible relation entre le nombre de dépassements de la PNEC et le taux de quantification a été mise en évidence (Figure 13).

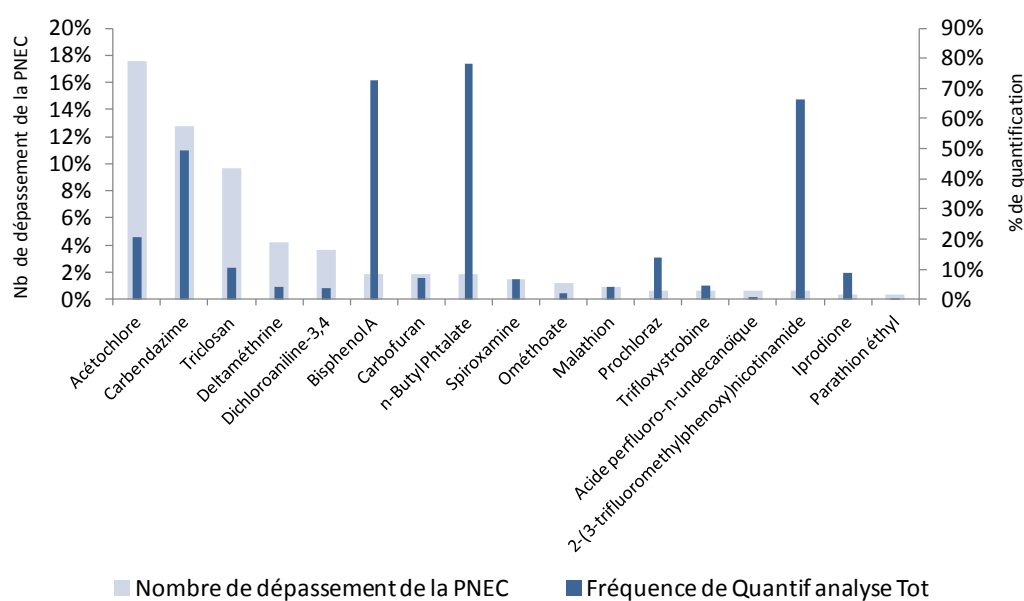


Figure 13 : Relation entre le nombre de dépassements de la PNEC et le taux de quantification pour certaines substances quantifiées dans les cours d'eau métropole (matrice eau)

Une première analyse montre que deux groupes différents de molécules peuvent se dégager:

- un groupe de molécules avec un nombre significatif de dépassements mais une faible fréquence de quantification : c'est notamment le cas de l'acétochlore, du triclosan, de la deltaméthrine et de la 3,4-dichloroaniline ;
- un groupe de substances avec une fréquence de quantification assez importante mais avec un faible nombre de dépassement de la PNEC : c'est notamment le cas du bisphénol A et du n-butyl phtalate.

Pour les plans d'eau, seulement deux substances montrent un dépassement de la PNEC : le n-butyl phtalate (1 dépassement) et la carbendazime (2 dépassements).

3.4.3. Degré de dépassement de la PNEC (matrice sédiment)

Parmi les substances quantifiées dans les sédiments, 32 ont un rapport MEC95/PNEC supérieur à 1. Il est intéressant de noter que pour 11 substances (parmi lesquelles on signale la dichloroaniline-3,4, la deltaméthrine, l'acétochlore et le triclosan) la valeur seuil (PNEC) est dépassée, que l'on considère la MEC95 (pire cas) ou la concentration moyenne pour le calcul de l'indicateur d'alerte (Tableau 15).

3.4.4. Fréquence de dépassement de la PNEC (matrice sédiment)

Sur l'ensemble des substances mesurées dans la matrice sédiment, 47 dépassent au moins une fois la PNEC et pour 20 d'entre elles la fréquence de dépassement est supérieure à 10% (Figure 14).

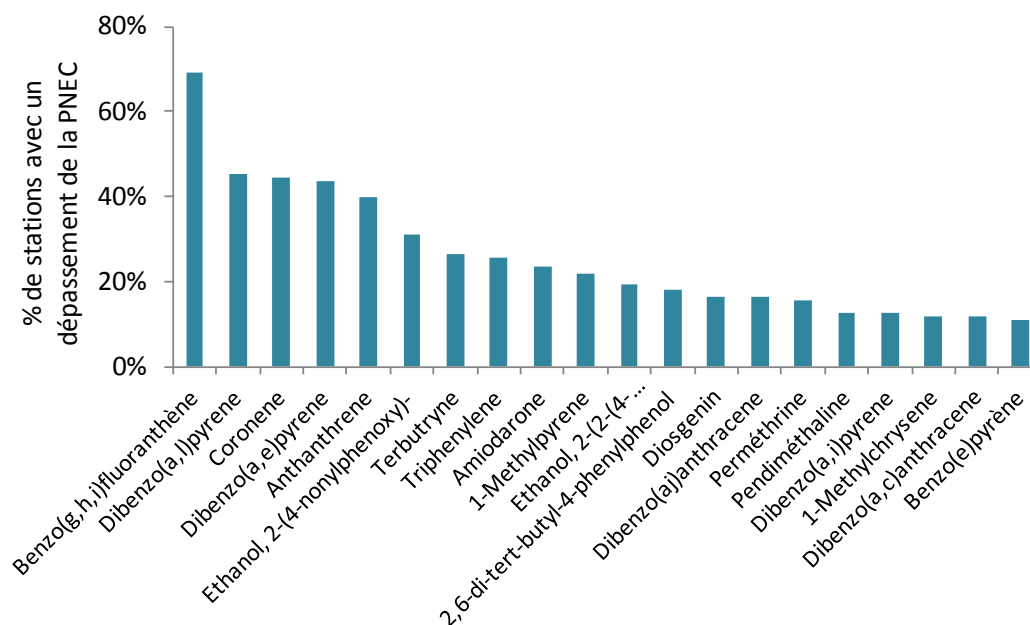


Figure 14 : Fréquence de dépassement de la PNEC pour les substances quantifiées dans les cours d'eau dans la matrice sédiment

Parmi les substances présentant la plus forte fréquence de dépassement de la PNEC, on retrouve 5 HAP, suivis par un surfactant et un pesticide. L'amiodarone (médicament) aussi se retrouve parmi les 10 substances avec les fréquences de dépassement plus significatives.

En regardant simultanément les fréquences de quantification et les fréquences de dépassement de la PNEC deux profils différents peuvent se dégager. Pour un premier groupe de substances, essentiellement des médicaments, des pesticides et des produits industriels, on constate une fréquence de quantification significative accompagnée par un dépassement systématique de la PNEC (Figure 15).

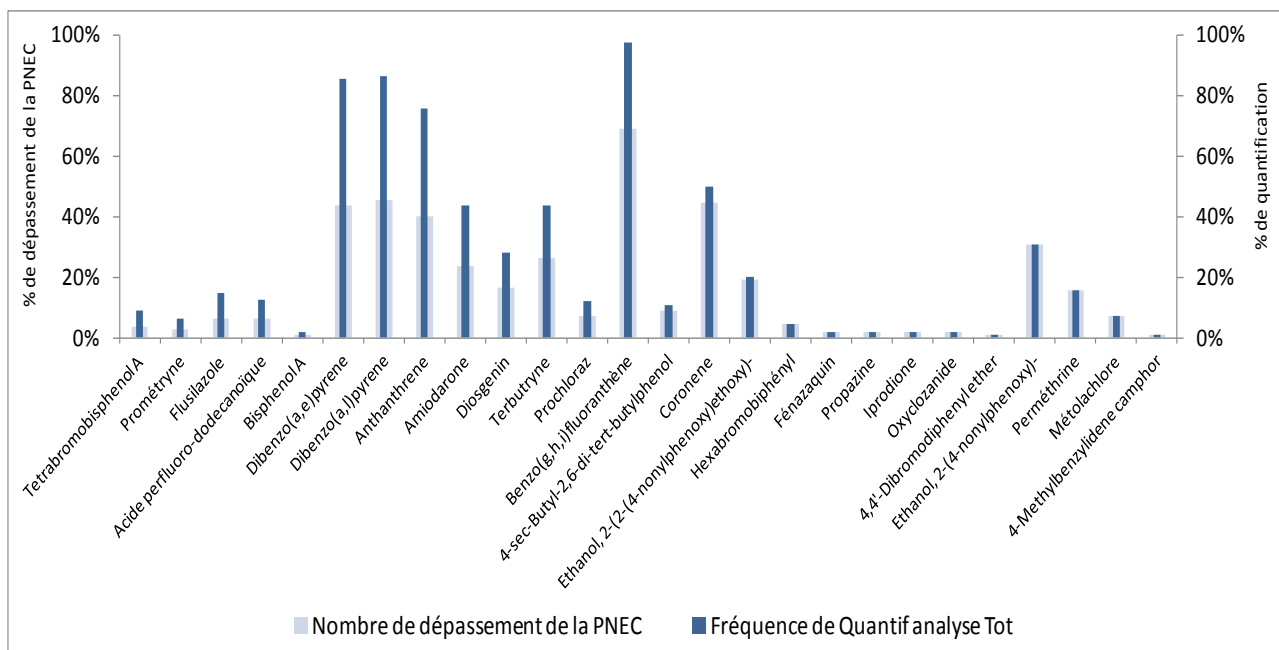


Figure 15 : Relation significative entre le nombre de dépassements de la PNEC et le taux de quantification pour certaines substances quantifiées dans les cours d'eau métropole (matrice sédiment)

Il s'agit de substances pour lesquelles les valeurs de la PNEC sont très proches des limites de quantification, ce qui explique le lien étroit entre le taux de quantification et la fréquence de dépassement de la PNEC.

Pour un deuxième groupe de substances, essentiellement des HAP et quelques pesticides comme le triclocarban et la pendiméthaline, on observe des taux de quantification très importants (> 50%) et un faible nombre de dépassements (≤ 10) (Figure 16).

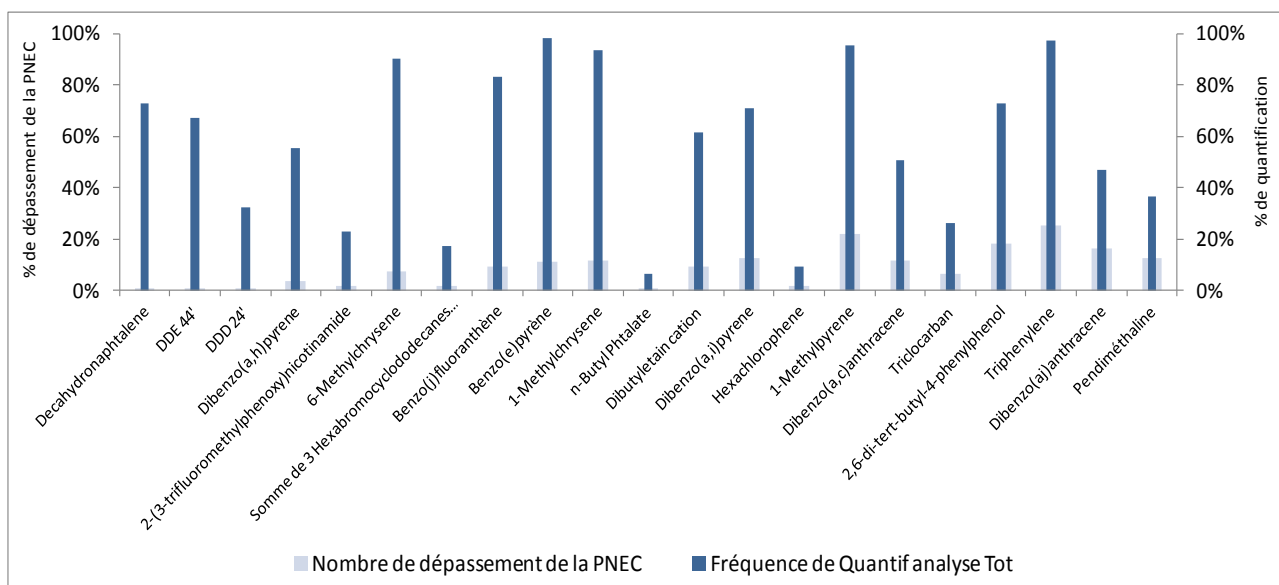


Figure 16 : Relation non significative entre le nombre de dépassements de la PNEC et le taux de quantification pour certaines substances quantifiées dans les cours d'eau métropole (matrice sédiment)

Tableau 15 : Substances pour lesquelles un dépassement de la PNEC a été identifié (matrice sédiment)

Catégorie d'usage	Paramètre	Code CAS	Fréquence de quantification (FQ)	LQ (ng/g)	PNEC (ng/g)	MEC95/PNEC	Moy/ PNEC (LQ/2)	Moy/ PNEC (LQ)
Antioxydants	4-sec-Butyl-2,6-di-tert-butylphenol	17540-75-9	11%	1,00	2,41	144,29	5,54	5,73
Pesticides	Pendiméthaline	40487-42-1	36%	0,10	0,47	29,44	1,95	2,02
HAP & produits de dégradation	Benzo(g,h,i)fluoranthène	203-12-3	97%	0,10	2,82	29,37	6,99	6,99
Pesticides	Métolachlore	51218-45-2	7%	0,10	0,44	23,96	1,77	2,82
Médicaments	Amiodarone	1951-25-3	44%	1,00	4,81	23,43	2,35	2,41
Pesticides	Perméthrine	52645-53-1	15%	1,00	1,15	19,71	1,64	2,01
Surfactants	Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)-	104-35-8	31%	5,00	5,08	14,45	2,16	2,50
HAP & produits de dégradation	Dibenzo(a,e)pyrene	192-65-4	85%	1,00	11,34	13,37	2,88	2,88
HAP & produits de dégradation	Coronene	191-07-1	50%	10,00	12,96	13,01	2,31	2,50
HAP & produits de dégradation	Dibenzo(a,l)pyrene	191-30-0	86%	1,00	11,34	11,11	2,68	2,68
Pesticides	Terbutryne	886-50-0	44%	0,10	0,24	7,37	1,23	1,35
Surfactants	Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)-	20427-84-3	20%	1,00	5,28	6,75	1,07	1,45
Retardateurs de flamme	Somme de 3 Hexabromocyclododecanes (HBCDDs)	25637-99-4	17%	1,00	70,90	6,74	0,16	0,17
Médicaments	Diosgenine	512-04-9	28%	1,00	5,27	6,50	0,80	0,87
Pesticides	Prochloraz	67747-09-5	12%	1,00	2,50	6,02	0,41	0,59
HAP & produits de dégradation	Anthanthrene	191-26-4	75%	1,00	14,23	5,82	1,76	1,77
Pesticides	Prométryne	7287-19-6	6%	0,10	0,35	4,18	0,26	0,39
HAP & produits de dégradation	1-Methylpyrene	2381-21-7	95%	0,10	18,59	3,81	0,85	0,85
HAP & produits de dégradation	Triphenylene	217-59-4	97%	0,10	39,67	3,60	0,81	0,81
Pesticides	Propazine	139-40-2	2%	0,10	0,27	3,60	0,28	0,46
Retardateurs de flamme	4,4'-Dibromodiphenyl ether	2050-47-7	1%	0,20	1,57	3,32	0,09	0,16
Pesticides	Flusilazole	85509-19-9	15%	10,00	25,44	3,25	0,42	0,59
HAP & produits de dégradation	Dibenzo(a,j)anthracene	224-41-9	47%	1,00	45,15	3,22	0,58	0,61
Pesticides	Fénazaquin	120928-09-8	2%	0,10	0,32	2,92	0,26	0,41
Retardateurs de flamme	Hexabromobiphényle	36355-01-8	5%	0,10	0,10	2,61	0,55	1,01

Catégorie d'usage	Paramètre	Code CAS	Fréquence de quantification (FQ)	LQ (ng/g)	PNEC (ng/g)	MEC95/PNEC	Moy/ PNEC (LQ/2)	Moy/ PNEC (LQ)
Antioxydants	2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol	2668-47-5	73%	1,00	15,08	2,58	1,45	1,48
HAP & produits de dégradation	Dibenzo(a,i)pyrene	189-55-9	71%	1,00	29,81	2,37	0,47	0,47
HAP & produits de dégradation	Dibenzo(a,c)anthracene	215-58-7	50%	1,00	62,08	2,07	0,37	0,38
HAP & produits de dégradation	1-Methylchrysene	3351-28-8	94%	0,10	17,85	1,89	0,45	0,45
Personal care products	4-Methylbenzylidene camphor	36861-47-9	1%	1,00	12,20	1,79	0,58	1,14
Médicaments	Oxyclozanide	2277-92-1	2%	0,10	0,22	1,76	0,42	0,64
Pesticides	Hexachlorophene	70-30-4	9%	1,00	26,75	1,66	0,07	0,09
HAP & produits de dégradation	Benzo(e)pyrène	192-97-2	98%	0,10	299,72	1,64	0,39	0,39
Retardateurs de flamme	Tetrabromobisphenol A	79-94-7	9%	5,00	12,94	1,50	0,30	0,48
Produits industriels	Dibutyletain cation	818-08-6	61%	0,20	9,95	1,45	0,40	0,43
HAP & produits de dégradation	Dibenzo(a,h)pyrene	189-64-0	55%	1,00	29,81	1,43	0,21	0,22
Pesticides	Triclocarban	101-20-2	26%	1,00	15,74	1,38	0,20	0,22
HAP & produits de dégradation	Benzo(j)fluoranthène	205-82-3	83%	0,10	299,72	1,35	0,30	0,30
HAP & produits de dégradation	6-Methylchrysene	1705-85-7	90%	0,10	17,85	1,24	0,29	0,29
Pesticides	lprodione	36734-19-7	2%	2,00	7,09	1,04	0,16	0,30

3.5. DISTRIBUTION GEOGRAPHIQUE DES CONTAMINANTS

Les travaux menés à l'échelle nationale sur l'analyse des fréquences de quantification et des niveaux de contamination ont permis de mettre en évidence plusieurs substances ayant une forte occurrence et/ou des teneurs de concentration élevées. Ces valeurs par substance peuvent cependant différer selon l'échelle à laquelle elles sont exploitées.

Aussi, les différences hydrologiques, climatiques et d'occupation du sol des différents bassins influencent les niveaux d'occurrence des contaminants dans les différents bassins. C'est pourquoi une analyse des résultats de l'étude prospective à l'échelle de chaque bassin a été effectuée, ce qui permet d'identifier les substances à caractère omniprésent ainsi que les spécificités au niveau des bassins métropolitains et des DOM.

3.5.1. Bassins métropolitains

3.5.1.1. Matrice eau

Parmi les 62 substances retrouvées dans les cours d'eau en métropole, plus de la moitié (34 substances) ont été quantifiées au moins une fois dans chaque bassin et peuvent donc être considérées comme « omniprésentes » (Figure 17).

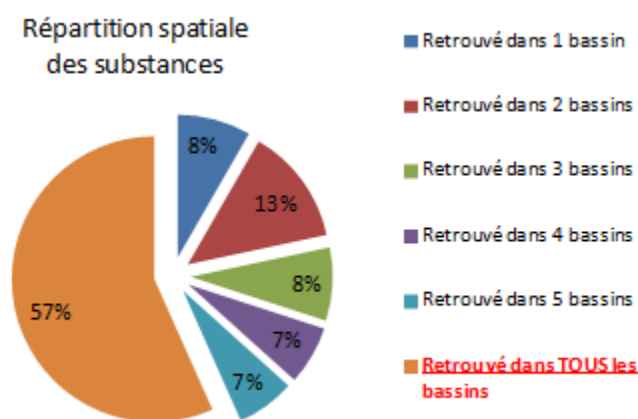


Figure 17: Répartition du nombre de substances quantifiées par bassin

Pour les plans d'eau, parmi les 23 substances quantifiées, seulement 1/3 ont été quantifiées au moins une fois dans les 5 bassins investigués (il y a lieu de rappeler qu'il n'y a pas eu de prélèvements en plan d'eau pour le bassin Artois-Picardie). Les substances à caractère omniprésent pour la matrice eau (cours d'eau) sont listées dans le tableau ci-dessous. Toutes les substances avec plus de 6% de fréquence de quantification sont systématiquement quantifiées au moins une fois dans chaque bassin. Toutes les catégories d'usage sont représentées (Tableau 16).

Tableau 16 : Substances dites omniprésentes (retrouvées dans tous les bassins - matrice eau, cours d'eau)

Catégorie d'usage	Paramètre
Additifs d'essence	Plomb diethyl
Produits industriels	Decahydronaphtalene
HAP	Dibenzothiophène
Produits de soins corporels	Ethyl-parabène, Méthyl-parabène, Propyl-parabène, Triclosan
Pesticides	Acétochlore, Carbendazime, Carbofuran, Flusilazole, Iprodione, Malathion, Parathion méthyl, Piperonyl butoxyde, Prochloraz, Spiroxamine, Métolachlore ESA , Métolachlore OXA
Médicaments	Acetazolamide, Carbamazepine, Ketoprofene, Lorazepam, Norethindrone, Ofloxacine, Oxazepam, Sulfamethoxazole, Acide Niflumique
Plastifiants	Bisphenol A, Butyl benzyl phthalate, Diéthyl phthalate, Diisobutyl phthalate, n-Butyl Phtalate
Alkyl perfluorés	Acide perfluoro-decanoïque

Parmi les substances retrouvées dans tous les bassins, on signale tout d'abord les parabènes, mais également des pesticides qui ne sont actuellement plus autorisés sur le marché français (c'est notamment le cas du carbofuran, de la carbendazime, qui est cependant encore utilisé comme biocide, du parathion méthyle) et de deux métabolites du S-métolachlore (métolachlore OXA et ESA). Le norethindrone, un progestatif de synthèse, est la substance omniprésente qui présente le taux de quantification le plus bas dans cette étude à l'échelle nationale (3,6%). 28 substances ont été retrouvées au moins une fois en métropole mais pas dans tous les bassins.

Certaines substances sont spécifiques à un seul bassin, notamment le fenthion, le parathion éthyl, le triadiménol, le fénarimol, le 1,3,5-benzenetriol. Par exemple, le 1,3,5-benzenetriol, peu quantifié au niveau national présente un taux de quantification beaucoup plus important en Rhin-Meuse (15%) (Tableau 17).

Tableau 17 : Substances présentant des différences de fréquence de quantification entre les bassins (matrice eau)

Paramètre	FQ Nationale	FQ AEAP	FQ AERM	FQ AESN	FQ AELB	FQ AEAG	FQ AERMC
Diéthyl phtalate	82%	92%	87,5%	85%	88%	76%	78%
n-Butyl Phtalate	78%	58%	83%	77%	81%	78%	77%
Métolachlore ESA	77%	58%	71%	83,0%	87%	83%	65%
Ofloxacin	24%	42%	46%	36%	29%	10%	16%
Acétochlore	20%	42%	21%	8%	27%	29%	11%
Piperonyl butoxyde	16%	33%	42%	13%	17%	14%	10%
Acetazolamide	16%	33%	29%	15%	15%	6%	20%
Prochloraz	14%	58%	17%	23%	12%	12%	6%
Flusilazole	12%	42%	17%	19%	6%	13%	9%
Decahydronaphtalene	12%	25%	29%	4%	7%	12%	16%
Dibenzothiophène	11%	33%	37%	11%	7%	5%	9%
Iprodione	9%	42%	12%	8%	5%	8%	8%
Butyl benzyl phtalate	8%	8%	25%	13%	5%	7%	6%
Spiroxamine	7%	8%	12%	8%	1%	3%	12%
Sulfamethazine	6%	8%	0%	15%	9%	8%	0%
Dextropropoxyphène	6%	0%	8,3%	4%	5%	0%	15%
Estrone	6%	0%	8,3%	15%	6%	4%	2%

Les substances quantifiées seulement dans 2 bassins versants (plomb triethyl, 17 beta-estradiol, acide perfluoro-n-undecanoïque, cyclophosphamide, diethylstilbestrol, 4-methylbenzylidene camphor, méthomyl) sont quantifiées dans moins de 1% des mesures, sauf le tébufénozide.

Parmi les 5 substances quantifiées sur 3 bassins, c'est le diazepam qui a une fréquence de quantification significative. Parmi les substances quantifiées dans 4 bassins on retrouve le dextropropoxyphène, la sulfaméthazine et l'ométhoate (insecticide interdit à l'usage en France, mais aussi métabolite principal du diméthoate).

La trifloxostrobine a été quantifiée dans 5 bassins sur 6. Elle n'a jamais été quantifiée en Seine-Normandie. Ce résultat semble difficile à expliquer car cette substance est utilisée sur plusieurs types de culture (orge, vigne, etc...). 3 autres substances (3,4-dichloroaniline, l'hormone estrone et la deltaméthrine) ont été quantifiées systématiquement dans tous les bassins, à l'exception de l'Artois-Picardie.

Les substances qui montrent une plus forte variabilité inter-agences en termes de quantification sont le prochloraz, le dibenzothiophène et l'ofloxacin. Les fréquences de quantification du prochloraz et de l'ofloxacin sont nettement plus importantes dans les bassins Artois-Picardie (AEAP), Seine-Normandie (AESN) et Rhin-Meuse (AERM) par rapport aux autres bassins. Le prochloraz est utilisé essentiellement sur le blé. Pour le dibenzothiophène, la fréquence de quantification dans les bassins Artois-Picardie et Rhin-Meuse est trois fois plus importante que la fréquence de quantification moyenne au niveau nationale.

L'acétochlore a été quantifié à des fréquences doubles dans quatre bassins par rapport à AESN et AERM&C. L'acétochlore, molécule herbicide du maïs, a été retirée du marché. Les stocks pouvaient être écoulés jusqu'au 23 juin 2013. De même la valeur en AEAP d'iprodione est nettement plus élevée que pour les autres bassins. Pour l'AEAP, il s'agit essentiellement d'un problème identifié sur 2 stations sur les 4 investiguées (5 analyses sur 6 supérieures à la LQ).

Le flusilazole est nettement moins quantifié dans les bassins Loire-Bretagne et Rhône-Méditerranée et Corse par rapport aux autres agences.

Globalement, d'après l'analyse des données, on constate qu'en Artois-Picardie et Rhin-Meuse les fréquences de quantification sont nettement supérieures à la moyenne nationale. Par exemple, pour l'ofloxacin (substances quantifiées sur tous types de stations) on observe un taux de quantification supérieure en AERM par rapport aux autres agences. Il faudra donc regarder plus précisément certains résultats par rapport à la typologie des stations.

En revanche, c'est surtout dans les bassins Adour-Garonne et Loire Bretagne que les fréquences de quantification sont les plus faibles par rapport à la moyenne nationale. Des différences inter-agences assez importantes ont été observées également pour la concentration maximale dans l'eau (Tableau 18).

Tableau 18 : Comparaison entre bassins pour les substances avec concentration maximale > 1 µg/L (matrice eau)

Paramètre	Concentration Max (µg/L)					
	AEAP	AERM	AESN	AELB	AEAG	AERMC
Diisobutyl phthalate	1,86	12,69	6,14	16,07	3,09	4,93
Bisphenol A	1,2	0,18	3	11,6	0,61	0,43
Diéthyl phtalate	0,59	1,7	10,89	1,76	0,67	0,66
3,4-Dichloroaniline	-	0,03	1,7	2,93	0,06	0,04
n-Butyl Phtalate	0,32	2,09	1,37	1,18	0,65	0,34
Oxazepam	0,75	1,44	1,8	1,56	2,01	1,29
Métolachlore OXA	0,02	0,13	0,12	0,3	1,623	0,96
Acide niflumique	0,2	0,17	0,09	0,2	0,5	1,54
Méthyl-parabène	1,03	0,14	0,26	0,71	0,18	0,54

Les différences les plus importantes en termes de valeurs maximales de concentration dans les cours d'eau concernent essentiellement les plastifiants (phtalates) et les produits industriels (3,4-dichloroaniline). Parmi les médicaments, la substance avec une plus grande différence interbassins des valeurs maximales est l'oxazepam.

Pour les pesticides, c'est le métolachlore OXA qui montre une forte variabilité des concentrations maximales. Le méthyl parabène est la substance avec la plus forte différence de concentration maximale parmi les parabènes.

3.5.1.2. Matrice sédiment

Pour ce qui concerne les sédiments, les substances recherchées dans cette étude et retrouvées dans tous les bassins sont listées dans le tableau ci-dessous. Toutes les catégories d'usage sont représentées (Tableau 19).

Tableau 19 : Substances dites omniprésentes, retrouvées dans tous les bassins (matrice sédiment, cours d'eau)

Catégorie	Paramètre
Retardateurs de flamme	Décabromodiphényl oxyde, Somme de 3 Hexabromocyclododecanes (HBCDDs)
Additif d'essence (métabolites)	Plomb diethyl, Plomb triethyl
Produits industriels	Decahydronaphtalene, Diphenyl-étain, Dibutyletain cation
Médicaments	Amiodarone, Acide niflumique, Diosgenine
HAP & produits de dégradation	Benzo(e)pyrène, Benzo(g,h,i)fluoranthène, Benzo(j)fluoranthène, Dibenzothiophène, Triphenylene, 1-Methylchrysene, Benzo(c)phenanthrene, 6-Methylchrysene, 1-Methylpyrene, Dibenzo(a,j)anthracene, Dibenzo(a,c)anthracene, Anthanthrene, Dibenzo(a,l)pyrene, Dibenzo(a,h)pyrene, Dibenzo(a,e)pyrene, Dibenzo(a,i)pyrene, Coronene, 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene
Pesticides	DDE 44', DDD 44', DDD 24', DDE 24', Terbutryne, Pendiméthaline, Prochloraz
Plastifiants	Butyl benzyl phthalate, Diisobutyl phthalate
Antioxydants	2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol
Surfactants	4-tert-Octylphenol, Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)-, Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)-

Par rapport aux résultats obtenus dans la matrice eau, on observe que les médicaments sont moins omniprésents spatialement dans la matrice sédiment. Seulement trois substances (médicaments) ont été quantifiées sur l'ensemble des six bassins : il s'agit de l'amiodarone, du diosgenine et de l'acide niflumique.

Parmi les additifs d'essence, le plomb-diethyl a été retrouvé dans tous les bassins comme déjà observé dans l'eau. En revanche, le triethyl-plomb, quantifié uniquement dans deux bassins dans la matrice eau, a été quantifié dans tous les bassins dans la matrice sédiment. 18 HAP (la quasi-totalité) ont été quantifiés dans tous les bassins.

Parmi les plastifiants, deux phthalates montrent une distribution homogène entre les différents bassins.

Deux substances utilisées comme surfactants (4-nonylphenol mono-ethoxylate et 4-nonylphenol di-ethoxylate) recherchés uniquement dans les sédiments, ont été retrouvées dans tous les bassins.

Pour les pesticides, 7 substances ont été quantifiées sur au moins une station dans tous les bassins. Les autres substances (44) ont été retrouvées uniquement dans 5 bassins (ou moins)

Le Tableau 20 présente les six substances quantifiées dans 5 bassins.

Tableau 20 : Substances quantifiées dans 5 bassins (matrice sédiment)

Nom des bassins avec valeur sup LQ	Paramètre	FQ
RM - RM&C - LB - AP - AG	n-Butyl Phtalate	6%
	Perméthrine	15%
SN - RM&C - LB - AP - AG	Flusilazole	15%
SN - RM - RM&C - LB - AG	Acide perfluoro-dodecanoïque	13%
	Propyl-parabène	13%
SN - RM - RM&C - LB - AP	Triclocarban	26%

12 substances (dont le fenthion, le parathion éthyl, le triadiménol, le fénarimol, le 1,3,5-benzenetriol) ont été quantifiées dans un seul bassin.

Le triclocarban n'a jamais été retrouvé dans le bassin Adour-Garonne, bien que sa fréquence de quantification au niveau national soit assez élevée (26%). Le bisphénol A a été quantifié seulement dans deux bassins contrairement aux analyses sur la matrice eau, où il avait été quantifié dans tous les bassins. La carbamazépine, substance omniprésente dans l'eau, a été quantifiée seulement dans 4 bassins dans les sédiments, avec aucune quantification dans les bassins Artois-Picardie et Seine-Normandie.

Enfin, comme déjà observé dans la matrice eau, une certaine variabilité des fréquences de quantification est observée pour certaines substances entre les différents bassins (Tableau 21).

Tableau 21 : Substances présentant des différences significatives d'occurrence entre les bassins (matrice sédiment)

Paramètre	FQ Nationale	FQ AEAP	FQ AERM	FQ AESN	FQ AELB	FQ AEAG	FQ AERMC
2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol	72%	100%	100%	75%	35%	100%	71%
Dibenzo(a,i)pyrene	71%	100%	100%	100%	77%	50%	58%
Dibenzothiophène	70%	100%	100%	100%	77%	46%	58%
Décabromodiphényl oxyde	60%	100%	100%	62%	58%	35%	68%
Dibenzo(a,h)pyrene	55%	100%	100%	93%	50%	31%	45%
Dibenzo(a,c)anthracene	50%	75%	100%	87%	48%	19%	45%
Coronene	50%	100%	100%	81%	46%	27%	39%
Dibenzo(aj)anthracene	47%	75%	100%	87%	41%	19%	39%
Terbutryne	44%	75%	85%	62%	50%	19%	35%
Hexachlorophene	9%	75%	0%	25%	4%	0%	6%

Les HAP ont été en général quantifiés dans 100% des échantillons prélevés dans les bassins Artois-Picardie et Rhin-Meuse.

Deux pesticides, l'hexachlorophène et la terbutryne montrent une variabilité d'occurrence assez importante entre les différents bassins. Si l'hexachlorophène a été relativement peu quantifié au niveau national (FQ 9%), il a été très fréquemment retrouvé en Artois-Picardie (75%) et en Seine-Normandie (25%). En revanche, aucune quantification n'est observée ni en Rhin-Meuse ni en Adour Garonne. Le prochloraz a le même comportement que dans l'eau, avec une fréquence de quantification beaucoup plus importante en Artois-Picardie par rapport à la moyenne nationale.

Parmi les 15 substances avec la plus forte variabilité interbassins en termes de fréquence de quantification, on observe également l'amiodarone. Cette substance est beaucoup plus quantifiée en Artois-Picardie et surtout en Rhin-Meuse, par rapport aux autres bassins.

3.5.2. Distribution géographique des contaminants par DOM

Les substances recherchées dans les DOM pour cette étude et retrouvées de manière « omniprésente » dans la matrice eau sont listées dans le tableau ci-dessous (Tableau 22) : 5 catégories d'usage sont représentées. Parmi les substances retrouvées dans les cinq DOM, on observe les trois parabènes et les plastifiants. Les deux surfactants appartenant à la famille des nonylphenols, recherchées uniquement dans les cours d'eau dans les DOM, font aussi partie des molécules à caractère omniprésent.

Tableau 22 : Substances dites omniprésentes, retrouvées dans tous les DOM (matrice eau, cours d'eau)

Catégories	Paramètre
Surfactants	2-(4-nonylphenoxy)-ethanol
	2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)-ethanol
Plastifiants	Bisphenol A
	Diéthyl phtalate
	Diisobutyl phthalate
	n-Butyl Phtalate
Médicaments	Carbamazepine
	Ketoprofene
	Acide niflumique
Pesticides / biocides	Carbendazime
	Piperonyl butoxyde
Produits de soins corporels	Méthyl-parabène
	Ethyl-parabène
	Propyl-parabène

Par rapport à la métropole, très peu des médicaments et des pesticides recherchés ont été quantifiés dans les 5 DOM. La sulfaméthazine a été retrouvée uniquement en Guadeloupe. Il s'agit d'un antibiotique qui avait été proposé par la Réunion dans la liste de priorisation mais il n'a pas été retrouvé dans ce département.

Trois substances ont été retrouvées uniquement en Martinique : le 17 beta-estradiol, la cyclophosphamide et le midazolam. Il s'agit de trois résidus de médicaments / hormones commercialisés également dans les autres DOM.

Deux substances, l'acide perfluoro-decanoïque et le phenyl-étain, ont été quantifiées seulement à la Réunion et toujours sur la même station (zone agricole).

La deltaméthrine (utilisée principalement comme insecticide et répulsif pour les insectes ou les serpents en raison de ses propriétés neurotoxiques) et le diethylstilbestrol ont été quantifiés seulement à Mayotte. Les 5 DOM, à l'exception de la Guadeloupe, avaient souhaité inclure cette substance dans la liste. La chlordécone a été retrouvée seulement en Martinique et en Guadeloupe, jamais dans les trois autres DOM.

Parmi les substances quantifiées dans 4 DOM, on retrouve 3 résidus de médicaments (oxazepam, sulfaméthoxazole et ofloxacine) et le plomb diethyl.

3.5.2.1. Exploitation des résultats pour la Guadeloupe

L'échantillonnage en Guadeloupe a été effectué sur 5 cours d'eau. Les substances quantifiées au moins une fois dans la matrice eau sont présentées dans la Figure 18 avec un découpage par catégorie d'usage et en ordre décroissant selon leur fréquence de quantification.

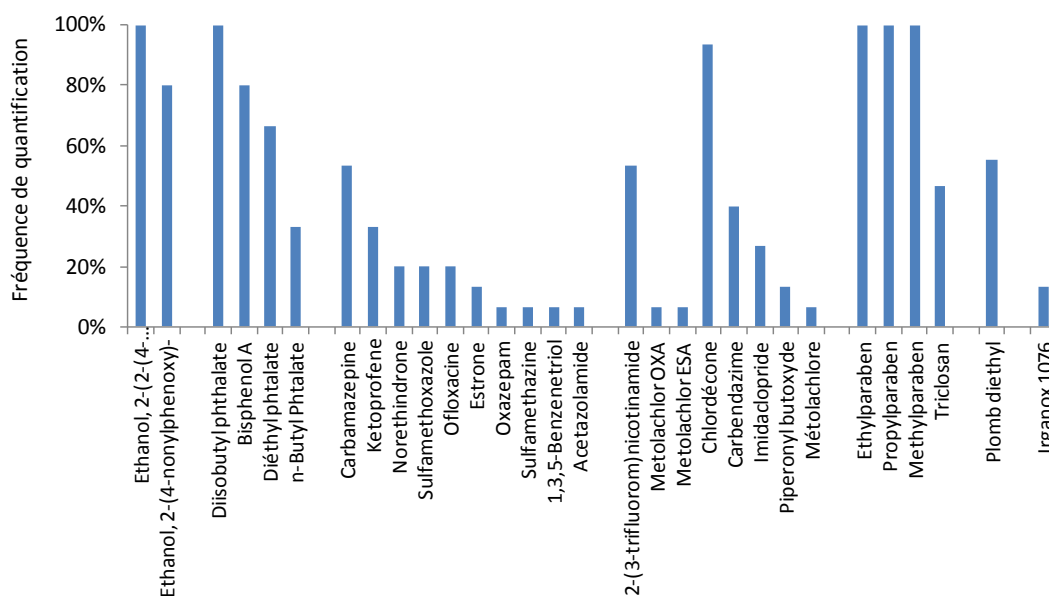


Figure 18 : Fréquence de quantification des substances dans la matrice eau (Guadeloupe)

Les résultats de l'étude prospective montrent pour la Guadeloupe des fréquences de quantification très élevées dans l'eau pour les 3 parabènes (totalité des analyses réalisées), pour les plastifiants (diisobutyl phthalate, substance la plus quantifiée parmi les plastifiants, suivie par le bisphénol A et le diethyl phthalate) et pour les surfactants. Le triclosan a été quantifié sur 40% des analyses. La carbamazépine a été la plus quantifiée, parmi les résidus de médicaments, suivie par le kétoprofène et le norethindrone (hormone).

Pour les pesticides, on constate des fréquences de quantification significatives pour la chlordécone, la carbendazime et l'imidaclopride. Un taux de quantification supérieur à 10% a été également observé pour le plomb diethyl (produit de dégradation d'un additif d'essence) et l'irganox 1076 (antioxydant).

Les substances quantifiées au moins une fois dans une des stations investiguées sont listées dans le Tableau 23 (pour la matrice eau) et dans le Tableau 24 (pour la matrice sédiment).

Pour ce qui concerne la matrice eau, le nombre de substances quantifiées par site varie de 11 (station Grande rivière Goyave) à 25 (station Petite rivière Goyave aval) (Tableau 23).

On constate un nombre plus important de substances quantifiées sur les trois stations (« Petite rivière Goyave aval », « Rivière aux herbes aval » et « Rivière grande anse ») qui se trouvent en aval de stations d'épuration. Huit substances ont été quantifiées uniquement sur ces trois stations: il s'agit de 4 résidus de médicaments (oxazepam, estrone, acetazolamide et 1,3,5-benzotriol¹⁷) et de 4 pesticides et métabolites de pesticides (métolachlore ESA, métolachlore OXA, métolachlore, sulfaméthazine). A la station « Rivière aux herbes » on retrouve le métolachlore et ses deux métabolites.

Tableau 23 : Substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en Guadeloupe (matrice eau)

	CE_DOM_StGua0 1	CE_DOM_StGua 02	CE_DOM_StGua0 3	CE_DOM_StGua0 4	CE_DOM_StGua0 5
	ravine des coudes	grande rivière à Goyave - aval2	petite rivière à Goyave -aval	Rivière aux herbes - aval	Rivière Grande Anse
Type de pression			STEP rejet direct + dysfonctionnements	8 rejets deSTEP de petite taille	Rejet de STEP de petite taille
Substances quantifiées <i>(en vert celles quantifiées seulement dans une station)</i>	2-(3- trifluoromethylphenoxy)nicotinamide Bisphenol A Chlordécone Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Ketoprofène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Propyl-parabène Triclosan	2-(3- trifluoromethylphenoxy)nicotinamide Chlordécone Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Plomb diethyl Propyl-parabène	1,3,5-Benzotriol 2-(3- trifluoromethylphenoxy)nicotinamide Bisphenol A Carbamazépine Carbendazime Chlordécone Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Imidaclopride Ketoprofène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Norethindrone Ofloxacin Oxazepam Piperonyl butoxyde Plomb diethyl Propyl-parabène Sulfaméthoxazole Triclosan	2-(3- trifluoromethylphenoxy)nicotinamide Acetazolamide Bisphenol A Carbamazépine Carbendazime Chlordécone Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Imidaclopride Irganox 1076 Ketoprofène Irganox 1076 Ketoprofène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Norethindrone Ofloxacin Piperonyl butoxyde Plomb diethyl Propyl-parabène Sulfaméthoxazole Triclosan	2-(3- trifluoromethylphenoxy)nicotinamide Bisphenol A Carbamazépine Carbendazime Chlordécone Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Imidaclopride Irganox 1076 Ketoprofène Méthyl-parabène Métolachlore ESA Métolachlore OXA Métolachlore n-Butyl Phtalate Norethindrone Ofloxacin Plomb diethyl Propyl-parabène Sulfaméthoxazole Triclosan
Nb substances quantifiées	13	11	23	25	24

¹⁷ Le 1,3,5-benzotriol est un composé organique aromatique, appartenant à la famille des triphénols. Il est utilisé dans la synthèse de produits pharmaceutiques et d'explosifs. Egalement utilisé en médecine sous le nom de phloroglucinol (antispasmodique commercialisé sous l'appellation Spasfon en France).

La station « Rivière aux herbes aval » (qui se trouve en aval de 8 rejets de STEP) est celle où on retrouve le nombre plus important de substances quantifiées dans les deux matrices (Tableau 24).

Tableau 24 : Nombre et liste des substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en Guadeloupe (matrice sédiment)

	CE_DOM_StGua0 1	CE_DOM_StGua0 2	CE_DOM_StGua03	CE_DOM_StGua0 4	CE_DOM_StGua0 5
	ravine des coudes	grande rivière à Goyave - aval2	petite rivière à Goyave -aval	Rivière aux herbes - aval	Rivière Grande Anse
Type de pression			STEP rejet direct + dysfonctionnements	8 rejets deSTEP de petite taille	Rejet de STEP de petite taille
Substances quantifiées (en vert celles quantifiées seulement dans une station)	1-Methylchrysene Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène Carbamazepine Décabromodiphényl oxyde Decahydronaphtalène Diosgenine Tetrabromobisphenol A Triphenylene	1-Methylchrysene 1-Methylpyrene 2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène Benzo(j)fluoranthène Décabromodiphényl oxyde Decahydronaphtalène Triphenylene	1-Methylchrysene 1-Methylpyrene 2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol 6-Methylchrysene Alpha-cyperméthrine Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène Butyl benzyl phthalate Chlordécone DDE 24' Décabromodiphényl oxyde Decahydronaphtalène Perméthrine Triclocarban Triphenylene	1-Methylchrysene 1-Methylpyrene 2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol 6-Methylchrysene 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene Amiodarone Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène Benzo(j)fluoranthène Butyl benzyl phthalate Chlordécone DDD 24' DDD 44' DDE 44' Décabromodiphényl oxyde Decahydronaphtalène Dibutyletain cation Perméthrine Plomb diethyl Tetramethrin Triclocarban Triphenylene	1-Methylchrysene 1-Methylpyrene 2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol 6-Methylchrysene 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène Benzo(j)fluoranthène Butyl benzyl phthalate Chlordécone DDE 24' DDE 44' Décabromodiphényl oxyde Decahydronaphtalène Dibenzo(a,e)pyrene Dibenzo(a,l)pyrene Triphenylene
Nb substances quantifiées	10	10	16	22	18

Globalement, le nombre de substances quantifiées est compris entre 10 (deux stations) et 22 (1 station). Parmi les substances quantifiées uniquement sur une station on retrouve trois médicaments : l'amiodarone, du diosgenine et de la carbamazepine.

3.5.2.2. Exploitation des résultats pour la Guyane

Les substances quantifiées au moins une fois dans la matrice eau sont présentées dans la figure ci-dessous (Figure 19), en ordre décroissant selon leur fréquence de quantification.

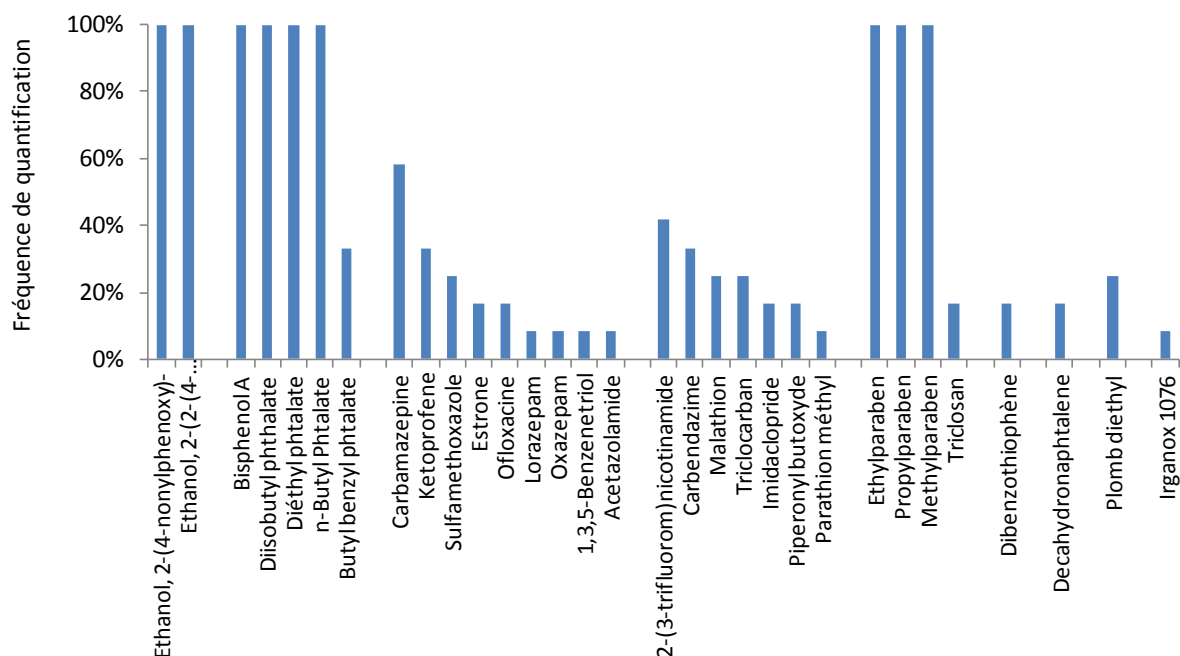


Figure 19: Fréquence de quantification pour la matrice eau en Guyane

Une fréquence de quantification de 100% est observée pour deux surfactants, trois phtalates et le bisphénol A et pour les trois parabènes recherchés. Parmi les médicaments, les trois substances les plus quantifiées sont en ordre décroissant la carbamazépine, le kétoprofène et le sulfaméthoxazole.

Les trois pesticides avec les taux de quantification les plus élevés sont la carbendazime, le malathion et le triclocarban. Il s'agit de trois biocides utilisés pour la lutte antivectorielle. Le malathion a été quantifié seulement en Guyane. Pour information, l'utilisation de produits biocides contenant du malathion devrait être interdite depuis février 2009 (Décision de la Commission Européenne 2007/565). Cependant, suite au développement d'une épidémie de dengue en Guyane en 2009, l'Arrêté du 27 février 2009 autorisait la mise sur le marché et l'utilisation provisoire de produits biocides contenant du malathion à des fins de lutte antivectorielle pour une durée de 120 jours à compter du 3 mars 2009.

Parmi les autres substances quantifiées, on retrouve un HAP (décahydronaphtalène) et le dibenzothiophène ; un taux de quantification supérieur à 10% a été également observé pour le plomb diéthyl (produit de dégradation d'un additif d'essence) et l'irganox 1076 (antioxydant).

L'échantillonnage en Guyane a été effectué sur 4 cours d'eau et sur un plan d'eau. Les substances quantifiées au moins une fois dans une des stations investiguées sont listées dans le Tableau 25 (pour la matrice eau) et dans le Tableau 29 (pour la matrice sédiment).

Tableau 25 : Substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en Guyane (matrice eau)

	CE_DOM_StGuy01	CE_DOM_StGuy02	CE_DOM_StGuy03	CE_DOM_StGuy04	PE_DOM_StGuy05
	Papaïchton	Canal Laussat (Cayenne)	Crique Fouillée	Maroni en aval de la Tapanahony	Lac de Kourou
Type de pression	pollution mercure, rejets domestiques	canal urbain, rejets domestiques, lessivage routes	canal urbain, rejets domestiques, lessivage routes	fleuve frontalier Surinam	
Substances quantifiées (en vert celles quantifiées seulement dans une station)	2-(3-trifluorométhylphénoxy)nicotinamide Bisphénol A Carbamazépine Diéthyl phtalate Diisobutyl phtalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphénoxy)éthoxy)- - Ethanol, 2-(4-nonylphénoxy)- Éthyl-parabène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Plomb diéthyl Propyl-parabène	1,3,5-Benzenetriol Acétazolamide Bisphénol A Butyl benzyl phtalate Carbamazépine Carbendazime Decahydronaphtalène Dibenzothiophène Diéthyl phtalate Diisobutyl phtalate Estrone Ethanol, 2-(2-(4-nonylphénoxy)éthoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphénoxy)- Éthyl-parabène Imidaclopride Ketoprofène Lorazépam Malathion Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Ofloxacine Oxazépam Piperonyl butoxyde Propyl-parabène Sulfaméthoxazole Triclocarban Triclosan	2-(3-trifluorométhylphénoxy)nicotinamide Bisphénol A Butyl benzyl phtalate Carbamazépine Diéthyl phtalate Diisobutyl phtalate Estrone Ethanol, 2-(2-(4-nonylphénoxy)éthoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphénoxy)- Éthyl-parabène Imidaclopride Ketoprofène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Parathion méthyl Propyl-parabène Sulfaméthoxazole	2-(3-trifluorométhylphénoxy)nicotinamide Bisphénol A Carbamazépine Diéthyl phtalate Diisobutyl phtalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphénoxy)éthoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphénoxy)- Éthyl-parabène Irganox 1076 Malathion Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Plomb diéthyl Propyl-parabène	2-(3-trifluorométhylphénoxy)nicotinamide Carbamazépine Diéthyl phtalate Diisobutyl phtalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphénoxy)éthoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphénoxy)- Éthyl-parabène Imidaclopride Malathion Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Propyl-parabène
Nb substances quantifiées	12	27	17	14	12

Pour ce qui concerne la matrice eau, le nombre de substances quantifiées par site varie de 12 (station « Papaïchton ») à 27 (station « Canal Laussat (Cayenne) ») (Tableau 25)

Le 1,3,5-benzenetriol, l'acétazolamide, le lorazépam, l'oxazépam, le triclosan, le triclocarban, et l'ofloxacine ont été quantifiés uniquement sur la station du canal Laussat (Cayenne). Le plan d'eau ne semble pas avoir une contamination spécifique : on y retrouve les mêmes substances déjà quantifiées dans les autres cours d'eau de Guyane. L'Irganox 1076 a été quantifié uniquement à la station « Maroni en aval de la Tapanahony ».

Tableau 26 : Substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en Guyane (matrice sédiment)

	CE_DOM_StGuy01	CE_DOM_StGuy02	CE_DOM_StGuy03	CE_DOM_StGuy04	PE_DOM_StGuy05
	Papaïchton	Canal Laussat (Cayenne)	Crique Fouillée	Maroni en aval de la Tapanahony	Lac de Kourou
Type de pression	pollution mercure, rejets domestiques	canal urbain, rejets domestiques, lessivage routes	canal urbain, rejets domestiques, lessivage routes	fleuve frontalier Surinam	
Substances quantifiées (en vert celles quantifiées seulement dans une station)	1-Methylchrysene 1-Methylpyrene 2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol 6-Methylchrysene 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene Anthanthrene Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène Coronene DDE 24' Décabromodiphényl oxyde Decahydronaphtalene Dibenzo(a,e)pyrene Dibutyletain cation Perméthrine Triphenylene	1-Methylchrysene 1-Methylpyrene 2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol 6-Methylchrysene 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene Alpha-cyperméthrine Anthanthrene Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène Benzo(j)fluoranthène DDD 24' DDE 44' DDE 44' Décabromodiphényl oxyde Decahydronaphtalene Dibenzo(a,e)pyrene Dibenzo(a,i)pyrene Dibenzo(a,l)pyrene Dibenzothiophène Dibutyletain cation Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Perméthrine Terbutryne Triclocarban Triphenylene	1-Methylchrysene 1-Methylpyrene 4-sec-Butyl-2,6-di-tert-butylphenol 4-tert-Octylphenol 6-Methylchrysene 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene Anthanthrene Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène Benzo(j)fluoranthène Butyl benzyl phthalate DDD 44' DDE 44' Décabromodiphényl oxyde Decahydronaphtalene Dibenzo(a,e)pyrene Dibenzo(a,i)pyrene Dibenzo(a,l)pyrene Dibenzothiophène Dibutyletain cation Diisobutyl phthalate Dibenzo(a,i)pyrene Dibenzothiophène Dibutyletain cation Triphenylene	1-Methylchrysene 1-Methylpyrene 2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol 6-Methylchrysene 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene Anthanthrene Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène Benzo(j)fluoranthène Butyl benzyl phthalate DDE 44' Décabromodiphényl oxyde Decahydronaphtalene Dibenzo(a,e)pyrene Dibenzo(a,i)pyrene Dibenzo(a,l)pyrene Dibenzothiophène Dibutyletain cation Diisobutyl phthalate Diosgenine mirex Propyl-parabène Triphenylene	1-Methylchrysene 1-Methylpyrene 6-Methylchrysene 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène DDE 44' Decahydronaphtalene Plomb diethyl Triphenylene
Nb substances quantifiées	17	27	21	24	11

Comme pour la matrice eau, pour la matrice sédiment, le nombre le plus important de substances a été quantifié au sein de la station du « Canal Laussat (Cayenne) » (Tableau 26).

Pour les quatre stations « cours d'eau », on a en moyenne une vingtaine de substances quantifiées sur la matrice sédiment. Seulement 11 substances ont été quantifiées dans le plan d'eau. Le propyl-parabène, très fréquemment quantifié sur toutes les stations dans l'eau et dans les autres DOM (retrouvé dans les sédiments sur toutes les stations en Martinique), a été quantifié dans une seule station en Guyane.

3.5.2.3. Exploitation des résultats pour Mayotte

L'échantillonnage à Mayotte a été effectué sur 5 cours d'eau. Les substances quantifiées au moins une fois dans la matrice eau sont présentées dans la Figure 20 avec un découpage par catégorie d'usage et en ordre décroissant selon leur fréquence de quantification. Compte tenu des conditions hydrologiques spécifiques à Mayotte, il a été décidé de ne pas prélever de sédiments.

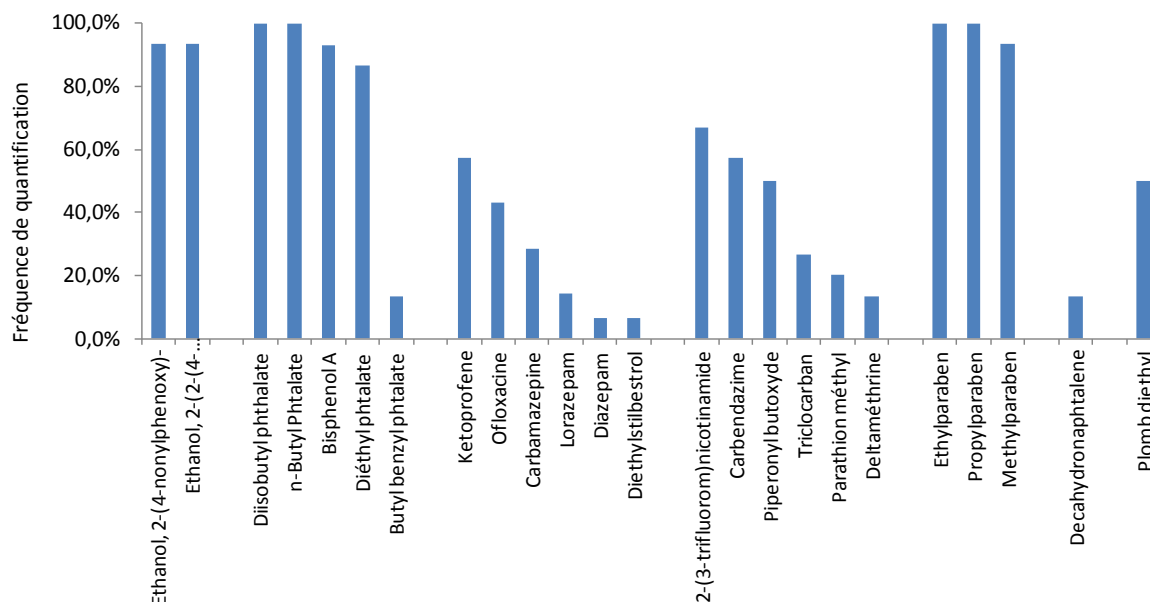


Figure 20 : Fréquence de quantification dans la matrice eau à Mayotte

Parmi les substances quantifiées, exception faite pour les perfluorées, toutes les catégories d'usage sont retrouvées.

Les substances les plus quantifiées sont les trois parabènes, quantifiés sur 100% des analyses réalisées, les plastifiants (diisobutyl phtalate, n-butyl phtalate et bisphénol A) et les deux surfactants qui ont été quantifiés à plus de 80%.

Le kétoprophène, l'ofloxacin et la carbamazépine sont les résidus de médicaments les plus quantifiés.

Pour les pesticides, on retrouve de manière prédominante la carbendazime, le piperonyl butoxyde et le triclocarban. Le métabolite du diflufenican est le produit de dégradation le plus quantifié.

Enfin, un taux de quantification supérieur à 40% a également été observé pour le plomb diethyl (produit de dégradation d'un additif d'essence).

Les substances quantifiées au moins une fois dans une des stations investiguées sont listées dans le Tableau 30 (pour la matrice eau). Le nombre de substances quantifiées par site varie de 17 (station « Ourouveni aval ») à 20 (station « Majimbini aval »). La station « Majimbini aval » (pression urbaine) est celle où l'on retrouve le nombre le plus élevé de substances (Tableau 27).

Tableau 27 : Nombre et liste des substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau à Mayotte (matrice eau)

	CE_DOM_StMay01	CE_DOM_StMay02	CE_DOM_StMay03	CE_DOM_StMay04	CE_DOM_StMay05
	Ourouveni Aval	Kwalé Aval	Dembeni Aval	Bouyouni Aval	Majimbini Aval
Type de pression	Pression Agricole + Urbaine	Pression Agricole + Urbaine	Pression Agricole + Urbaine	Pression Agricole	Pression Urbaine
Substances quantifiées <i>(en vert celles quantifiées seulement dans une station)</i>	2-(3-trifluorométhylphenoxy)nicotinamide Bisphenol A Carbamazepine Carbendazime Deltaméthrine Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Ketoprofène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Ofloxacin Piperonyl butoxyde Plomb diéthyl Propyl-parabène	2-(3-trifluorométhylphenoxy)nicotinamide Bisphenol A Carbamazepine Carbendazime Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Ketoprofène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Ofloxacin Parathion méthyl Piperonyl butoxyde Plomb diéthyl Propyl-parabène Triclocarban	2-(3-trifluorométhylphenoxy)nicotinamide Bisphenol A Carbendazime Diéthyl phthalate Diéthylstilbestrol Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Ketoprofène Lorazepam Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Ofloxacin Piperonyl butoxyde Plomb diéthyl Propyl-parabène	Bisphenol A Carbendazime Decahydronaphtalène Diazepam Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Ketoprofène Lorazepam Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Ofloxacin Piperonyl butoxyde Plomb diéthyl Propyl-parabène	2-(3-trifluorométhylphenoxy)nicotinamide Bisphenol A Butyl benzyl phthalate Carbamazepine Carbendazime Decahydronaphtalène Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Ketoprofène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Ofloxacin Parathion méthyl Piperonyl butoxyde Plomb diéthyl Propyl-parabène Triclocarban
Nb substances quantifiées	17	18	17	17	20

Le nombre et le type de substances quantifiées est assez homogène sur l'ensemble du bassin versant de Mayotte et il n'est pas possible d'identifier des profils spécifiques au niveau des stations investiguées.

3.5.2.4. Exploitation des résultats pour la Réunion

L'échantillonnage à La Réunion a été effectué sur 5 cours d'eau. Les substances quantifiées au moins une fois dans la matrice eau sont présentées dans la Figure 21 avec un découpage par catégorie d'usage et en ordre décroissant selon leur fréquence de quantification.

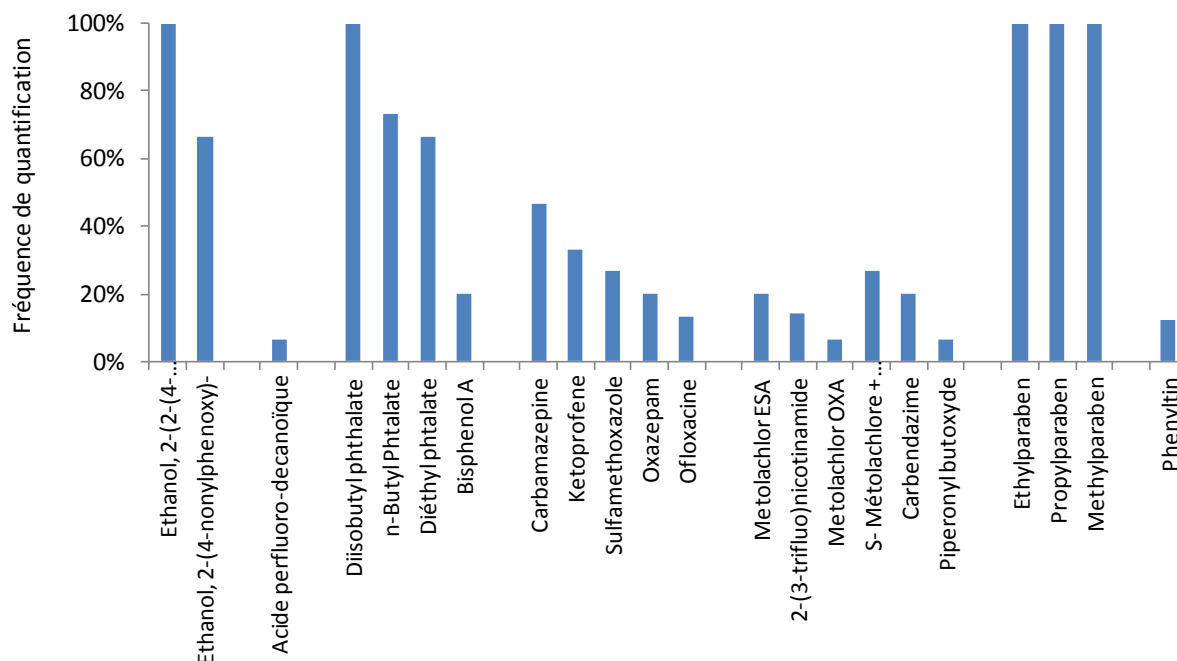


Figure 21 : Fréquence de quantification dans la matrice eau à la Réunion

Parmi les substances quantifiées on retrouve toutes les catégories d'usage à l'exception des HAP.

Les trois parabènes (quantifiés sur la totalité des échantillons analysés) et les phtalates (diisobutyl phtalate, suivie par le n-butyl phtalate et le diéthyl phtalate dans l'ordre d'occurrence retrouvé) et les surfactants, sont, comme pour les autres départements d'outre-mer, les substances les plus présentes dans la matrice eau.

Parmi les résidus de médicaments, la carbamazépine est la substance la plus quantifiée, suivie par le kétoprofène et le sulfaméthoxazole.

Et pour les pesticides, les métabolites du diflufenican et du S-métolachlore sont retrouvés de manière prédominante.

A signaler également le phényl étain retrouvé dans l'eau à un taux de quantification supérieur à 5%.

Les substances quantifiées au moins une fois dans une des stations investiguées sont listées dans le Tableau 28 (pour la matrice eau). Le nombre de substances quantifiées par site varie de 10 (station « Rivière du Mât ») à 17 (station « Ravine St Gilles »). Les stations agricoles présentent un nombre plus important de substance quantifiées par rapport à celles en zone urbaine.

Tableau 28 : Substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau à La Réunion (matrice eau)

	CE_DOM_StRéu01	CE_DOM_StRéu02	CE_DOM_StRéu03	CE_DOM_StRéu04	CE_DOM_StRéu07
	Grande Rivière St Jean	Ravine St Gilles	Rivière St Etienne	Rivière du Mât	Sainte Suzanne
Type de pression	- pression agricole (SAU : 40% bv)	- pression agricole (SAU : 40% bv)	- pression urbaine : 13 000 EH ANC	- pression urbaine : 11 543 EH ANC	- pression agricole (essentiellement canne à sucre) (SAU : 25% bv) -
Substances quantifiées (en vert celles quantifiées seulement dans une station)	Carbamazepine Carbendazime Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Ketoprofène Méthyl-parabène Métolachlore ESA Métolachlore n-Butyl Phtalate Oxazepam Propyl-parabène Sulfamethoxazole	Acide perfluoro-decanoïque Bisphenol A Carbamazepine Carbendazime Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Méthyl-parabène Ethyl-parabène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Ofloxacin Oxazepam Phenyl-étain Piperonyl butoxyde Propyl-parabène Sulfamethoxazole	Bisphenol A Carbamazepine Carbendazime Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Ketoprofène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Oxazepam Propyl-parabène Sulfamethoxazole	Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Ketoprofène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Ofloxacin Propyl-parabène	2-(3-trifluorométhylphenoxy)nicotinamide Bisphenol A Diéthyl phthalate Diisobutyl phthalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Ethyl-parabène Ketoprofène Méthyl-parabène Métolachlore ESA Métolachlore OXA Métolachlore n-Butyl Phtalate Propyl-parabène
Nb substances quantifiées	15	17	14	10	14

Compte tenu des conditions hydrologiques spécifiques à La Réunion, il a été décidé de ne pas prélever de sédiments.

3.5.2.5. Exploitation des résultats pour la Martinique

L'échantillonnage à la Martinique a été effectué sur 5 cours d'eau. Les substances quantifiées au moins une fois dans la matrice eau sont présentées dans la Figure 22 en ordre décroissant selon leur fréquence de quantification par famille.

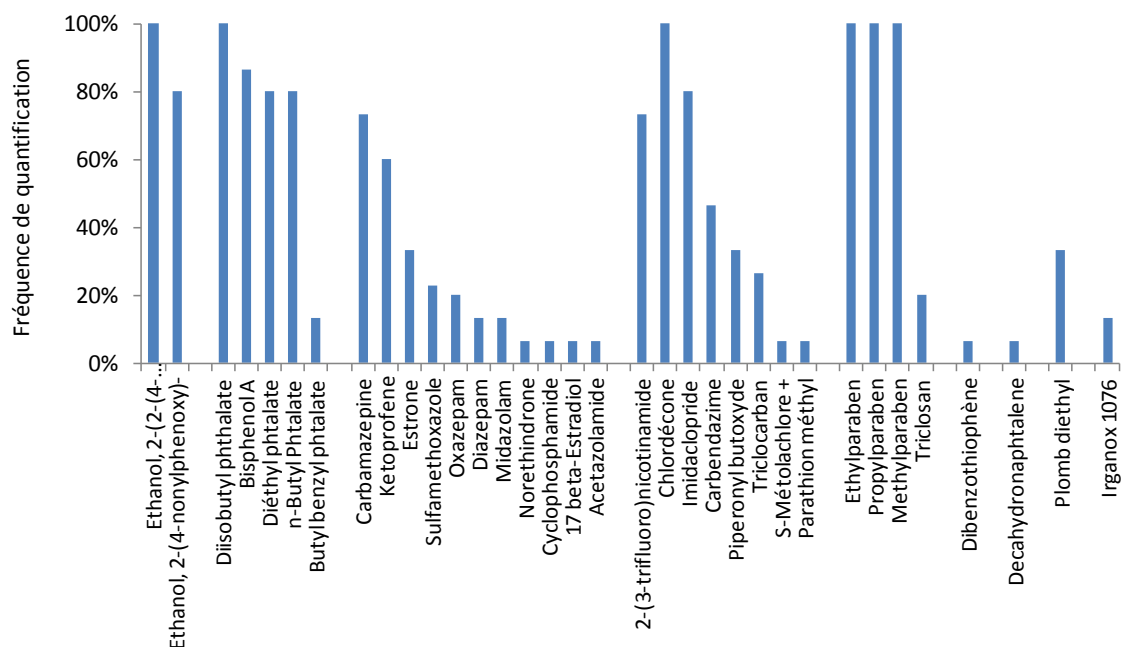


Figure 22 : Fréquence de quantification dans la matrice eau en Martinique

Le même profil d'occurrence observé dans les autres départements d'outre-mer se retrouve en Martinique avec en tête de liste les trois parabènes quantifiés sur la totalité des échantillons, le diisobutyl phthalate, le bisphénol A et le diéthyl phthalate (en ordre d'occurrence) pour les plastifiants et les surfactants.

Parmi les pesticides, la chlordécone est la substance la plus quantifiée, suivie par l'imidaclopride et la carbendazime.

La carbamazepine, le kétoprophène et l'estrone sont parmi les résidus de médicaments / hormones les molécules les plus quantifiées.

Le triclosan a été quantifié en Martinique sur 20% des échantillons d'eau.

Les substances quantifiées au moins une fois dans une des stations investiguées sont listées dans le Tableau 29 (pour la matrice eau) et dans le Tableau 30 (pour la matrice sédiment).

Tableau 29 : Substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en Martinique (matrice eau)

	CE_DOM_StMar01	CE_DOM_StMar02	CE_DOM_StMar03	CE_DOM_StMar04	CE_DOM_StMar05
	Lézarde	Jambette	Monsieur	Capot	Pocquet
Type de pression	Assainissement	Pression Agricole + Industrielle	Pression Agricole + Urbaine	lixiviats + BV agricole d'une riv importante	Pression Agricole
Substances quantifiées <i>(en vert celles quantifiées seulement dans une station)</i>	2-(3-trifluorométhylphénoxy)nicotinamide Bisphénol A Carbamazépine Carbendazime Chlordécone Decahydronaphtalène Dibenzothiophène Diéthyl phtalate Diisobutyl phtalate Estrone Ethanol, 2-(2-(4-nonylphénoxy)éthoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphénoxy)- Ethyl-parabène Imidaclopride Irganox 1076 Ketopropène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Oxazepam Parathion méthyl Piperonyl butoxyde Plomb diéthyl Propyl-parabène Triclocarban Triclosan	2-(3-trifluorométhylphénoxy)nicotinamide Acetazolamide Bisphénol A Butyl benzyl phtalate Carbamazépine Carbendazime Chlordécone Cyclophosphamide Diazepam Diéthyl phtalate Diisobutyl phtalate Estrone Ethanol, 2-(2-(4-nonylphénoxy)éthoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphénoxy)- Ethyl-parabène Imidaclopride Ketopropène Méthyl-parabène Midazolam n-Butyl Phtalate Oxazepam Piperonyl butoxyde Propyl-parabène Sulfaméthoxazole Triclocarban Triclosan	17 beta-Estradiol 2-(3-trifluorométhylphénoxy)nicotinamide Bisphénol A Butyl benzyl phtalate Carbamazépine Carbendazime Chlordécone Diéthyl phtalate Diisobutyl phtalate Estrone Ethanol, 2-(2-(4-nonylphénoxy)éthoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphénoxy)- Ethyl-parabène Imidaclopride Ketopropène Méthyl-parabène Métolachlore n-Butyl Phtalate Oxazepam Piperonyl butoxyde Propyl-parabène Sulfaméthoxazole Triclosan	2-(3-trifluorométhylphénoxy)nicotinamide Bisphénol A Carbamazépine Carbendazime Chlordécone Diéthyl phtalate Diisobutyl phtalate Estrone Ethanol, 2-(2-(4-nonylphénoxy)éthoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphénoxy)- Ethyl-parabène Imidaclopride Ketopropène Imidaclopride Irganox 1076 Ketopropène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Propyl-parabène	2-(3-trifluorométhylphénoxy)nicotinamide Bisphénol A Carbamazépine Chlordécone Diéthyl phtalate Diisobutyl phtalate Ethanol, 2-(2-(4-nonylphénoxy)éthoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphénoxy)- Ethyl-parabène Imidaclopride Ketopropène Méthyl-parabène n-Butyl Phtalate Norethindrone Plomb diéthyl Propyl-parabène
Nb substances quantifiées	25	26	23	18	16

Le nombre de substances quantifiées par station varie de 16 (station « Pocquet ») à 26 (station « Jambette »). La seule station située en zone agricole présente le nombre le plus faible de substances.

Pour la matrice sédiment, la station « Jambette » est nettement plus contaminée par rapport aux autres, avec 33 substances quantifiées (Tableau 30).

Tableau 30 : Substances quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en Martinique (matrice sédiment)

	CE_DOM_StMar01	CE_DOM_StMar02	CE_DOM_StMar03	CE_DOM_StMar04	CE_DOM_StMar05
	Lézarde	Jambette	Monsieur	Capot	Pocquet
Type de pression	Assainissement	Pression Agricole + Industrielle	Pression Agricole + Urbaine	lixiviat + BV agricole d'une riv importante	Pression Agricole
Substances quantifiées <i>(en vert celles quantifiées seulement dans une station)</i>	1-Methylchrysene 1-Methylpyrene 6-Methylchrysene 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène Chlordécone Décabromodiphényl oxyde Decahydronaphtalene Dibutyletain cation mirex Perméthrine Tetrabromobisphenol A Triphenylene	1-Methylchrysene 1-Methylpyrene 2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol 4-tert-Octylphenol 6-Methylchrysene 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene Alpha-cyperméthrine Amiodarone Anthanthrene Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène Benzo(j)fluoranthène Butyl benzyl phtalate Chlordécone Clotrimazole DDD 24' DDD 44' DDE 24' DDE 44' Décabromodiphényl oxyde Decahydronaphtalene Dibenzothiophène Dibutyletain cation Ethanol, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)- Ethanol, 2-(4-nonylphenoxy)- Midazolam Perméthrine Somme de 3 Hexabromocyclododecane (HBCDDs) Terbutryne Tetramethrin Triclocarban Triphenylene	1-Methylchrysene 2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene Benzo(c)phenanthrene Benzo(e)pyrène Benzo(g,h,i)fluoranthène Chlordécone DDE 44' Décabromodiphényl oxyde Decahydronaphtalene Dibenzothiophène Perméthrine Triclocarban Triphenylene	2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene Benzo(e)pyrène Chlordécone Decahydronaphtalene Dibutyletain cation Tetrabromobisphenol A	2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene Benzo(e)pyrène Chlordécone Decahydronaphtalene Dibutyletain cation Diosgenine
Nb substances quantifiées	15	33	14	7	7

La chlordécone a été quantifiée dans toutes les stations comme déjà observé pour la matrice eau. Pour certaines substances, des usages spécifiques à ce territoire ont été renseignés : c'est le cas notamment du mirex, molécule « parent » de la chlordécone (12 chlores au lieu de 10 pour la chlordécone et une fonction cétone).

3.5.2.6. Comparaison des résultats de Martinique et Guadeloupe (cours d'eau)

Compte tenu de la proximité géographique, des contextes hydrologiques similaires et des usages similaires identifiés lors de la sélection des substances à rechercher, une analyse comparative a été jugée pertinente.

Dans ce chapitre est présentée une comparaison entre les données issues des analyses dans les cours d'eau de Guadeloupe et de Martinique.

34 substances ont été quantifiées en Martinique et 30 en Guadeloupe, dont 25 communes aux deux bassins. On compte 9 substances quantifiées uniquement en Martinique : midazolam, decahydronaphtalène, triclocarban, parathion méthyl, cyclophosphamide, 17 beta-estradiol, butyl benzyl phtalate, diazepam et dibenzothiophène (Tableau 31).

Tableau 31 : Substances quantifiées seulement dans un des deux bassins

Paramètre	Code CAS	Nb analyses	LQ (µg/L)	Fréquence de Quantif analyse Martinique	Fréquence de Quantif analyse Guadeloupe
Butyl benzyl phtalate	85-68-7	15	0,02	13%	
Diazepam	439-14-5	15	0,001	13%	
Dibenzothiophène	132-65-0	15	0,001	7%	
Ofloxacin	82419-36-1	15	0,005		20%
Parathion méthyl	298-00-0	15	0,0001	7%	0%
Cyclophosphamide	50-18-0	15	0,001	7%	
17 beta-Estradiol	50-28-2	15	0,001	7%	
Métolachlore OXA	152019-73-3	15	0,001		7%
Métolachlore ESA	171118-09-5	15	0,001		7%
Triclocarban	101-20-2	15	0,001	27%	
Sulfaméthazine	57-68-1	15	0,002		7%
1,3,5-Benzenetriol	108-73-6	15	0,01		7%
Midazolam	59467-70-8	15	0,01	13%	
Decahydronaphtalène	91-17-8	15	0,001	7%	

En revanche, 5 substances ont été quantifiées uniquement en Guadeloupe : la sulfaméthazine, le 1,3,5-benzenetriol, l'ofloxacin, le métolachlore OXA et le métolachlore ESA. A noter que ces deux métabolites du métolachlor n'ont pas été quantifiés en Martinique malgré l'occurrence de la molécule mère. Une comparaison entre les deux bassins a été également effectuée pour les substances pour lesquelles on a identifié des dépassements de la valeur seuil (PNEC). Les résultats sont présentés dans le Tableau 32).

Tableau 32 : Comparaison des valeurs de dépassement de la PNEC dans la matrice eau

Paramètre	LQ (µg/L)	PNEC (µg/L)	Nb analyses > PNEC Martinique	Nb analyses > PNEC Guadeloupe	MEC95/ PNEC Martinique	MEC95/ PNEC Guadeloupe
Chlordécone	0,0001	0,001	15	14	2011	683
Carbendazime	0,001	0,015	5	1	2	0,5
Triclosan	0,003	0,005	3	7	13	55,
2-(3-trifluorométhyl phenoxy)nicotinamide	0,001	0,559	1	0	0,1	0,05

En résumé :

- Pour la chlordécone le nombre de dépassements de la PNEC est similaire dans les deux DOM (15 dépassements en Martinique et 14 en Guadeloupe), mais avec un degré de dépassement beaucoup plus important en Martinique ;
- Pour la carbendazime, le nombre de dépassements de la PNEC est plus important en Martinique (5 dépassements, i.e. 33,3% des analyses) par rapport à Guadeloupe (1 seul dépassement)
- Pour le triclosan le nombre de dépassements de la PNEC ainsi que le ratio de risque MEC95/PNEC est plus important en Guadeloupe qu'à la Martinique;
- Pour l'acide niflumique on a constaté un seul dépassement de la PNEC en Martinique.

Pour certaines substances, comme les hormones et l'irganox 1076, on observe le même profil d'occurrence sur les deux bassins (Tableau 33).

Tableau 33 : Nombre de quantifications selon la période de prélèvement

Paramètre	Martinique			Guadeloupe		
	Nb analyses sup LQ C1	Nb analyses sup LQ C2	Nb analyses sup LQ C3	Nb analyses sup LQ C1	Nb analyses sup LQ C2	Nb analyses sup LQ C3
Estrone	4	1	0	1	1	0
Norethindrone	1	0	0	3	0	0
Métolachlore	1	0	0	1	0	0
Acetazolamide	1	0	0	1	0	0
Irganox 1076	0	0	2	0	0	2
Bisphenol A	1	0	5	0	0	4
Diéthyl phtalate	2	5	5	5	0	5
Imidaclopride	5	3	4	2	2	0
Ketoprofene	5	1	3	3	2	0
Oxazepam	1	0	2	1	0	0
Sulfamethoxazole	1	1	1	0	3	0
Triclosan	3	0	0	4	2	1
n-Butyl Phtalate	4	4	4	0	0	5
Plomb diethyl	3	0	0	3	0	2
Piperonyl butoxyde	2	2	1	2	0	0

Pour d'autres substances comme le sulfamethoxazole, le triclosan et le piperonyl butoxyde, on constate des niveaux de quantification complètement différents entre les deux Départements, pour une même période de prélèvement.

3.6. EXPLOITATION PAR TYPOLOGIE DE STATION

Dans le cadre de l'étude prospective 2012, les stations de prélèvement des eaux de surface en métropole ont été sélectionnées selon certains critères par rapport aux types de pression. Une pression se définit comme étant la traduction de l'exercice d'une activité humaine qui peut avoir une incidence sur les milieux aquatiques.

Dans le cadre de la mise en œuvre de la Directive cadre sur l'eau (DCE), la notion de « Pressions sur les milieux » s'intègre dans le cadre conceptuel du modèle DPSIR (« Driving forces – Pressures – State - Impacts – Responses », soit « Forces motrices ou activités – Pressions à l'origine d'un changement d'état dans l'espace et le temps – Etat qui décrit les milieux – Impacts, conséquences des actions – Réponses ou actions correctives ») utilisé par l'Agence Européenne pour l'Environnement. Les pressions sont considérées comme la description quantitative ou qualitative des émissions et des utilisations de l'eau qui peuvent être la cause possible d'altérations des milieux.

Les pressions générées peuvent être classées selon leur impact sur le milieu aquatique en distinguant celles qui modifient sa qualité, son hydrologie, son hydro morphologie ou sa biologie. Elles peuvent également être classées selon qu'elles agissent directement sur le milieu aquatique (rejets ponctuels ou diffus, pollutions et prélèvements) ou indirectement (usages des sols, altérations hydro morphologiques).

Dans le cadre de la DCE, une caractérisation des grands bassins hydrographiques français a été effectuée en 2004. Il est donc apparu important, dans l'exploitation de cette étude, d'essayer de comprendre si des liens peuvent être mis en évidence entre la typologie de la station et la présence de certaines substances.

3.6.1. Croisement de l'information « stations de référence » vs « nombre de quantification »

Les sites de référence, c'est-à-dire les sites présentant les meilleures valeurs de la classe du très bon état ou du bon état écologique, ont été identifiés par l'analyse croisée des pressions, des données hydrobiologiques disponibles et des avis d'experts, ce qui a abouti à une désignation initiale de 24 sites susceptibles de constituer le réseau de référence. Il est à noter qu'aucun site de référence n'est proposé pour les grands cours d'eau du bassin dans la mesure où les conditions de référence s'avéraient très difficiles à atteindre (plus fortes pressions anthropiques et altérations cumulées en aval des grands bassins versants).

Comme on peut voir (pour la matrice eau) dans la Figure 23 et dans le Tableau 34, les stations de référence présentent le plus faible nombre de substances quantifiées en comparaison avec l'ensemble des autres stations échantillonnées dans l'étude prospective 2012 : le nombre maximum de substances quantifiées sur des stations de référence est de 20 et le minimum est de 8.

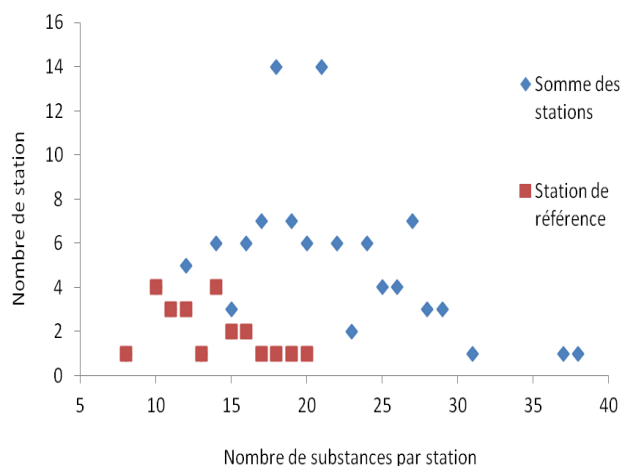


Figure 23 : Comparaison entre le nombre de substances quantifiées dans les stations de référence et le nombre de substances quantifiées sur l'ensemble des stations

Il semblerait donc que ces stations de référence soient bien représentatives d'une faible pression anthropique sur ces sites (Tableau 34).

Tableau 34 : Liste de stations de référence dans lesquelles des substances ont été quantifiées (cours d'eau)

Localisation	Nb de substances quantifiées eau	Nb de substances quantifiées sédiment
Aff à paimpont	14	13
Ain à sirod	11	8
Baume à saint alban auriolles	12	12
La boralde flaujaguèse en amont d'espalion	13	22
La joux a roches-bettaincourt	10	22

Localisation	Nb de substances quantifiées eau	Nb de substances quantifiées sédiment
La meholle à void	15	23
La souleuvre a carville	20	25
Layon à ivoy-le-pre	15	21
Le bramerit en aval de grandjean	17	28
Le gave de pau en amont de gavarrie	11	10
Le montbrun en amont de montbrun bocage	14	16
Le tarnon en amont de rousses	8	8
Le trinquelin a saint-leger-vauban	14	24
Les évoissons à bergicourt	18	25
luech à genolhac	10	16
Mare à gumieres	14	17
Nievre à dompierre-sur-nievre	10	23
Petite boulogne à saint-etienne-du-bois	16	10
Roanne à saint benoit en diois	12	14
Ru d'aitone à evisa	11	5
Toulourenc à saint leger du ventoux	12	11
Vénéon à saint christophe en oisans	10	5

A noter cependant que, sur les 82 substances recherchées dans l'eau, 39 substances ont été quantifiées dans au moins une station de référence. Pour les autres typologies de stations, 43 substances ont été retrouvées dans les stations en mauvais état écologique, 51 dans les stations industrielles, 46 dans les stations urbaines et 52 dans les stations agricoles. Sur l'ensemble des 39 substances quantifiées dans les stations de référence, 6 dépassent au moins une fois la valeur de la PNEC sur des stations de référence.

Les substances qui n'ont jamais été retrouvées dans les 24 stations de référence dans la matrice eau sont essentiellement des pesticides et quelques médicaments (Figure 24). Le prochloraz, le flusilazole et le dibenzothiophène sont les trois substances jamais quantifiées dans les stations de référence mais qui ont été les plus fréquemment retrouvées dans les autres typologies de stations.

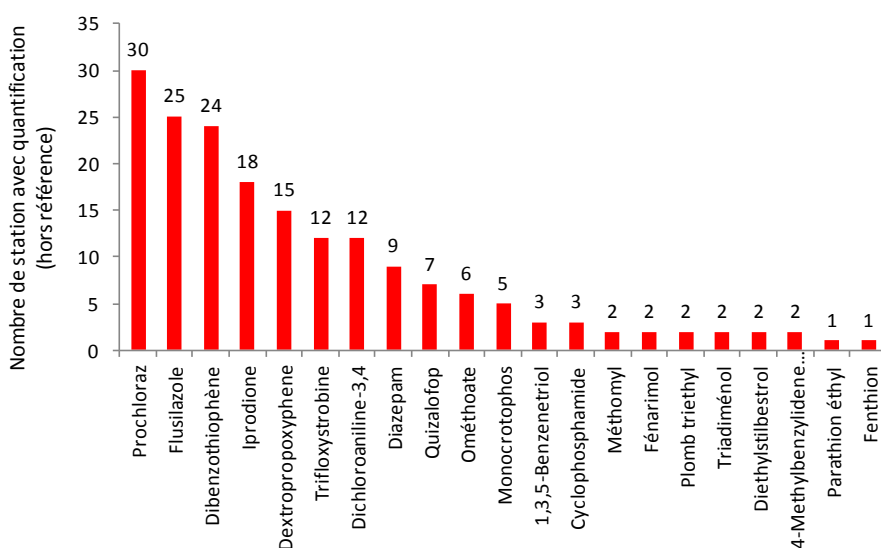


Figure 24 : Substances jamais quantifiées dans une station de référence mais retrouvées dans les autres typologies de station (matrice eau)

Pour la matrice sédiment, 36 substances n'ont jamais été quantifiées sur des stations de référence (Figure 25). Parmi ces 36 substances on signale comme « fréquemment retrouvées » dans les autres typologies de stations (« pressions spécifiques »), le 4-tert-octylphénol et l'acide niflumique (quantifiés sur 25 stations), la perméthrine (17 stations), l'acide perfluoro dodécanoïque (PFDoA) (14 stations) et l'hexachlorophène (10 stations). En revanche, pour la plupart des autres substances dans la Figure 25 le niveau quantification sur les stations « hors référence » reste limité (entre 1 et 5 stations, tableau 34).

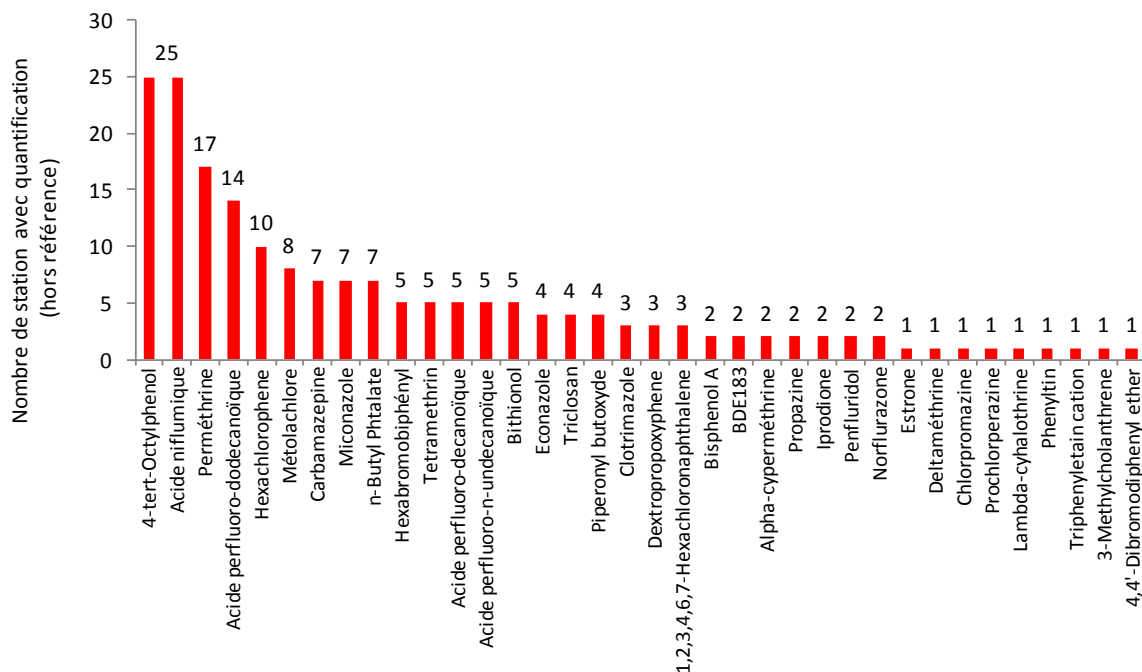


Figure 25 : Substances jamais quantifiées dans une station de référence mais retrouvées dans les autres typologies de station (matrice sédiment)

Parmi les substances retrouvées dans toutes les stations de référence on retrouve les parabènes. 8 autres substances (carbofuran, spiroxamine, malathion, parathion méthyl, piperonyl butoxyde, estrone, lorazepam et acetazolamide) font aussi partie des substances quantifiées dans des stations de référence, mais le nombre de « stations de référence » sur lesquelles ces substances ont été quantifiées est beaucoup plus faible par rapport aux stations « pressions spécifiques ». Par exemple, l'acetazolamide est quantifié dans 4% des stations de référence, mais la fréquence de quantification de cette substance sur les autres typologies de stations est beaucoup plus importante (>50 pour les stations urbaines). C'est également le cas pour le decahydronaphtalène qui est retrouvé dans 4% des stations de référence et dans plus de 35% des stations industrielles et agricoles.

3.6.2. Croisement de l'information « état écologique » vs « indicateur d'alerte »

La classification de l'état écologique est établie en cinq classes d'état. Pour pouvoir suivre son évolution, des mesures d'indicateurs biologiques sont réalisées sur poissons, diatomées, macro-invertébrés, etc. Ces mesures sont effectuées selon des protocoles de mesure rigoureux, à intervalles réguliers.

Pour cette étude prospective, une partie des stations de prélèvement ont été choisies parce qu'elles étaient en « mauvais état écologique » mais en « bon état chimique ». Sur le nombre total de stations échantillonnées, 19 appartiennent à cette catégorie (voir note (*)) en bas du Tableau 36). Globalement, sur l'ensemble de ces stations, 43 substances, sur les 82 recherchées dans la matrice eau, ont été quantifiées au moins une fois et une dizaine de substances (dont six substances à usage pesticide/ biocide) dépassent la valeur de la PNEC. Pour la matrice sédiment, 53 substances sur les 134 recherchées ont été quantifiées au moins une fois dans cette typologie de station. Ces substances ont été retrouvées aussi dans les autres types de stations.

Un exercice de comparaison entre les concentrations mesurées dans la matrice eau lors de la campagne 2012 et les résultats des indicateurs biologiques mesurés en 2010 (Tableau 35) a été effectué.

Tableau 35 : Comparaison des données « Etat écologique » des stations en mauvais état écologique (données SIE sur l'état évalué en 2010) avec les données issues de l'étude prospective 2012

Très bon état	Bon état	Moyen état	Médiocre état	Mauvais état	MASSE D'EAU : BIOLOGIE indicateurs (classe d'état)			Hydromorphologie
Code station	Nb substances >LQ pour l'eau	Substances mesurées dans cette étude pouvant entraîner un risque potentiel pour les organismes aquatiques (Conc > PNEC)			IBD	IBG ou IBGN	IPR pertinent ou non(cas MEFM/MEA)	
St0102	17	Acétochlore						
St0201	18	-						
St0302	24	Carbendazime, Dichloroaniline-3,4, n-Butyl Phtalate						
St0309	18	-					Pas info	
St0314	18	-						
St0414	17	Acétochlore						
St0420	22	Acétochlore, Carbendazime, Prochloraz						
St0421	19	Acétochlore, Carbendazime, Dichloroaniline-3,4				Pas info		
St0423	12	Acétochlore					Pas info	
St0429	18	Acétochlore, Carbendazime, Triclosan					Pas info	
St0511	20	Acétochlore, Carbofuran, Triclosan						
St0515	28	Acétochlore, Carbendazime, Triclosan						
St0516	25	Acétochlore, Carbendazime, Triclosan						
St0522	19	Bisphenol A, Carbendazime, Triclosan						
St0607	21	Acétochlore					Pas info	
St0608	21	-				Pas info	Pas info	
St0609	27	Dichloroaniline-3,4					Pas info	
St0610*	14	-						
St0611	25	Malathion, Triclosan					Pas info	

(*) pour cette station, d'après les données consulté sur le site de l'AERMC -<http://sierm.eaurmc.fr/>-, il s'agit d'une station également en mauvais état chimique. Cette station ne peut donc pas être traitée comme les autres stations.

La substance avec le plus grand nombre de dépassements de la PNEC est l'acétochlore, suivie par la carbendazime et le triclosan. Il est intéressant d'observer que pour les stations avec des indicateurs biologiques correspondants à un état de « moyen » à « mauvais » (4 stations), l'acétochlore et la carbendazime dépassent tous les deux la PNEC, parfois avec le triclosan. Le score le « plus mauvais » en termes d'indicateurs biologiques pour l'évaluation de l'état écologique est observé en correspondance d'une station où acétochlore, carbendazime et prochloraz dépassent la PNEC. Cependant, on n'observe aucune corrélation robuste entre le nombre des substances quantifiées et le classement des indicateurs biologiques.

Dans 6 stations sur les 7 pour lesquelles l'indice poisson est classé en « mauvais état » on constate un dépassement de la PNEC pour l'acétochlore. Un dépassement de la PNEC toujours pour l'acétochlore est également observé dans deux autres stations classées en mauvais état pour l'indice IBG, mais pour lesquelles l'information concernant l'indice poissons n'était pas disponible.

Le possible impact de l'acétochlore sur l'état écologique des masses d'eau apparaît aussi quand on compare les niveaux de concentration de cet herbicide dans les stations en mauvais état écologique par rapport aux stations de référence (Figure 26).

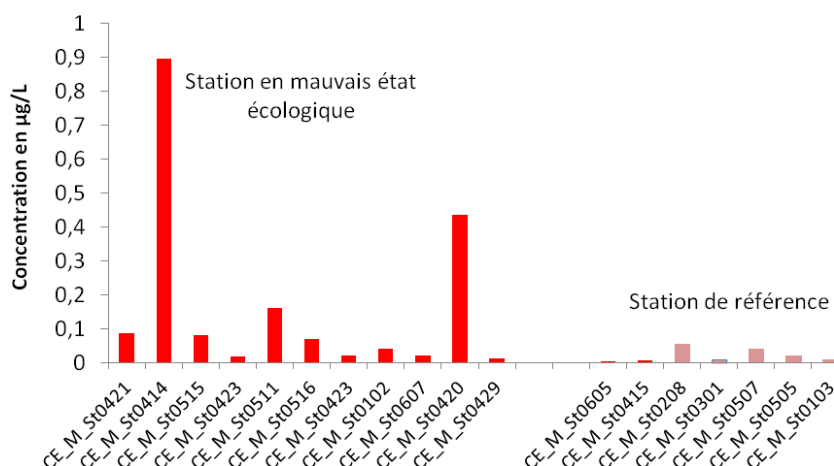


Figure 26 : Comparaison des niveaux de concentration de l'acétochlore (stations en mauvais état écologique et stations de référence) dans les stations où un dépassement de la PNEC a été observé

Sur les 4 stations pour lesquelles aucun dépassement de la PNEC n'a été observé pour les substances recherchées, l'indice poisson est dans le pire des cas en état « moyen » et l'indice invertébré correspond systématiquement à « très bon état ».

3.6.3. Croisement de l'information « grands bassins/pression spécifique » vs « fréquence de quantification »

Dans ce chapitre, on présente les résultats du croisement entre les données d'occurrence des substances recherchées et leur présence associée à des typologies de pressions spécifiques. Parmi l'ensemble des stations de mesure, 64% ont été choisies sur la base d'une typologie de pression spécifique : industrielle, agricole et urbaine.

Le tableau ci-dessous inclut les substances qui ont été retrouvées de façon homogène dans 95% des stations identifiées comme « industrielles », « agricoles » et « urbaines ». Il s'agit essentiellement des plastifiants et des produits de soins corporels (Tableau 36).

Tableau 36 : Substances quantifiées sur 95% des mesures dans les stations "grand bassins", cours d'eau

Matrice Eau		Matrice Sédiment	
Catégorie d'usage	Substance	Catégorie d'usage	Substance
Plastifiants	n-Butyl Phtalate	HAP	Benzo(e)pyrène
	Diisobutyl phthalate		Benzo(g,h,i)fluoranthène
	Bisphenol A		Triphenylene
Produits de soins corporels	Méthyl-parabène		Benzo(c)phenanthrene
	Ethyl-parabène		1-Methylchrysene
	Propyl-parabène		1-Methylpyrene
Médicaments	Diazepam		
	Carbamazepine		
Pesticides (métabolites)	Métolachlore ESA		

Pour la matrice eau, seule la famille des pesticides semble avoir une fréquence de quantification plus faible dans les stations industrielles. Pour les résidus de médicaments, il semblerait ne pas y avoir de différence associée aux pressions, car les fréquences de quantification observées sont homogènes pour les trois types de pressions. Dans les sédiments, ce sont les HAP qui montrent une occurrence plus forte dans les stations urbaines (94%) par rapport aux stations à typologie agricole ou industrielle (Tableau 37).

Tableau 37 : Répartition des fréquences de quantification des substances par catégorie d'usage et par typologie de pression

Catégories	Eau				Sédiment			
	Nombre substances avec % quantification > 10%	FQ stations industrielles	FQ Stations urbaines	FQ stations agricoles	Nombre substances avec % quantification > 10%	FQ stations industrielles	FQ stations urbaines	FQ stations agricoles
Antioxydants	-	-	-	-	2	33%	48%	40%
Plastifiants	4	80%	86%	81%	2	13%	48%	25%
Médicaments	6	51%	54%	53%	3	18%	49%	35%
Alkyl perfluorés	1	13%	10%	9%	1	8%	31%	15%
Pesticides	8	41%	58%	58%	10	25%	58%	33%
Produits de soins corporels	4	77%	79%	76%	1	8%	27%	8%
HAP	1	19%	18%	7%	18	56%	94%	80%
Produits industriels	1	19%	18%	10%	3	35%	68%	60%
Additif d'essence	1	27%	25%	26%	2	38%	56%	46%
Surfactants	-	-	-	-	3	22%	53%	14%
Retardateurs de flamme	-	-	-	-	2	19%	62%	38%

Parmi les substances présentes sur les trois typologies de stations à des taux d'occurrence significatifs, on retrouve essentiellement des pesticides/biocides et des résidus de médicaments. Parmi ces substances, seule l'acétazolamide a un taux d'occurrence plus fort dans les stations urbaines (Figure 27).

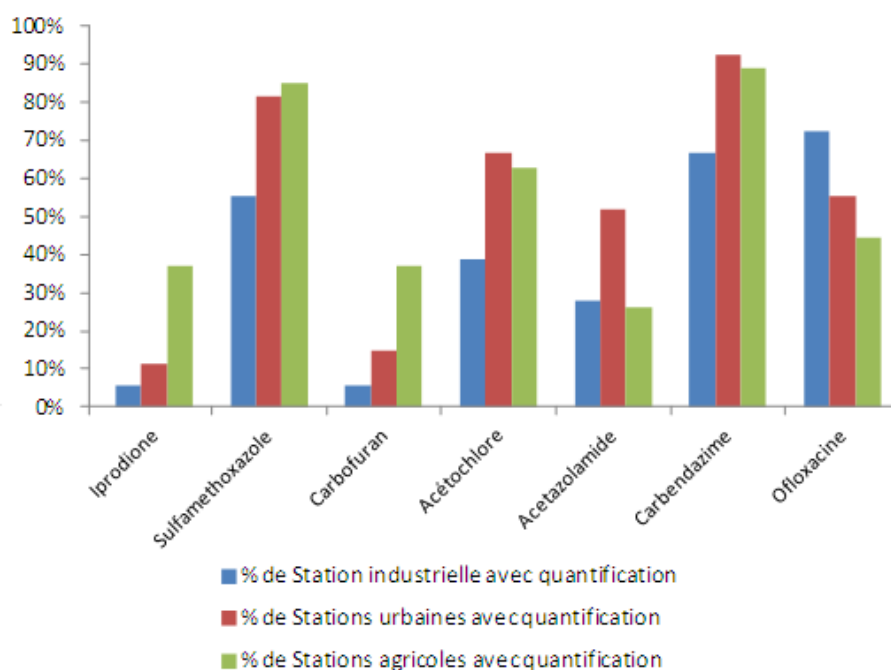


Figure 27 : Taux de quantification de substances quantifiées sur > 10% des analyses et répartition par typologie de pression (matrice eau)

Le sulfametholaxole, substance utilisée comme antibiotique, est retrouvé en proportions identiques dans les stations de mesure urbaine et agricole. L'ipodrine, un fongicide utilisé exclusivement en milieu agricole, est retrouvé essentiellement en milieu agricole. Cependant, il est surprenant de retrouver la présence de l'acétochlore dans les stations urbaines et industrielles, étant donné que cette substance était utilisée pour le désherbage du maïs.

Pour la matrice sédiment, les taux de quantification sont assez homogènes pour toutes les typologies de stations. Seul le S-métolachlore, retrouvé dans 20% des stations urbaines et agricoles, n'a jamais été quantifié dans les stations industrielles (Figure 28).

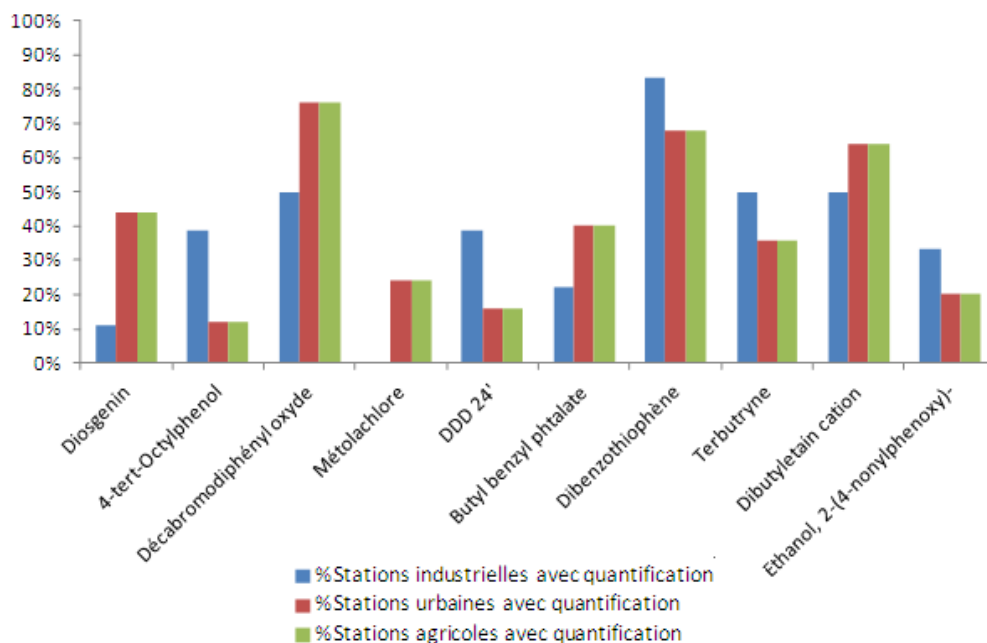


Figure 28 : Taux de quantification de substances quantifiées sur > 10% des analyses et répartition par typologie de pression (matrice sédiment)

3.6.4. Variation des concentrations selon la typologie de la station

Pour une meilleure compréhension des sources de micropolluants, de boîtes de dispersion ont été réalisées pour évaluer la gamme de variations des concentrations de différentes substances selon les quatre typologies de pression (agricole, industrielle, urbaine et de référence). Les statistiques figurent par une boîte à moustaches avec la médiane (barre noire soulignée) pour point central et les quantiles 25 et 75 (limite haut et bas des zones colorées) pour la dispersion. Cette représentation peut faire également ressortir les valeurs atypiques. Plusieurs profils semblent se dégager. Certaines substances présentent des concentrations très faibles dans les stations de référence mais avec une forte distribution des concentrations en milieu agricole, comme par exemple les produits de dégradation du S-métolachlore, le métoclachlore ESA (Figure 29) et le métolachlore OXA.

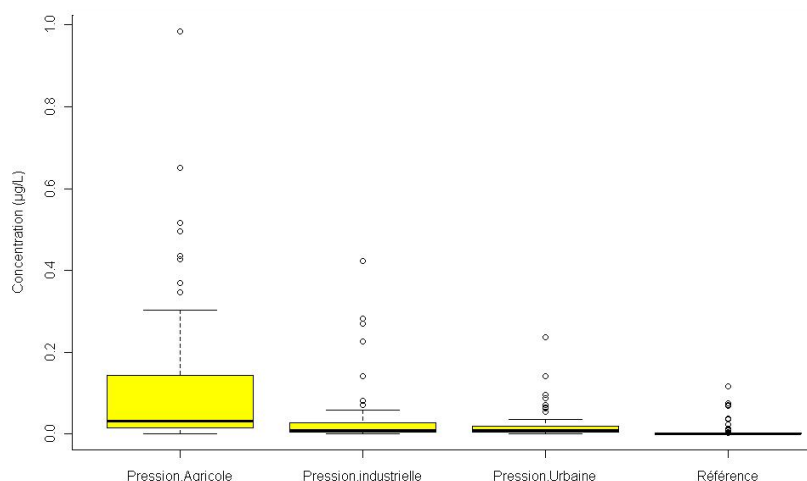


Figure 29 : Boite de dispersion des concentrations dans l'eau pour le métolachlore ESA selon les différentes typologies de stations de prélèvements

Dans le tableau suivant on retrouve les substances quantifiées, regroupées selon leur occurrence et distribution dans les différentes typologies de pression.

Tableau 38 : Substances regroupées selon la typologie de pression pour la matrice eau

Fortes concentrations et forte occurrence en milieu agricole	Dominance urbaine et agricole	Concentrations peu significatives dans les stations de référence – pollutions anthropiques	Aucun profil significatif – omniprésents (concentrations significatives également dans les stations de référence)
Métolachlore ESA Métolachlore OXA	Estrone Oxazepam	Flusilazole Lorazepam Ipodrine Acétazolamide Piperonyl butoxyde Acide niflumique Nicotinamide Decahydronaphtalene Dextropropoxyphene Dibenzothiophène Procloraz Sulfamethoxazole Kétoprofène Carbamazepine	Acétochlore Carbendazime Carbofuran Méthyl-parabène Ethyl-parabène Propyl parabène Diethyl-Phtalate Diisobutyl Phtalate Butyl Benzyl Phtalate Triclosan Spiroxamine Sulfamethazine Ofloxacin Plomb-diethyl

A noter parmi les substances pour lesquelles les données observées ne montrent pas de variabilité ni de différences de concentration selon la typologie de pression, les parabènes (ethyl-parabène, méthyl-parabène et propyl-parabène), les phtalates et le plomb diethyl (Figure 30).

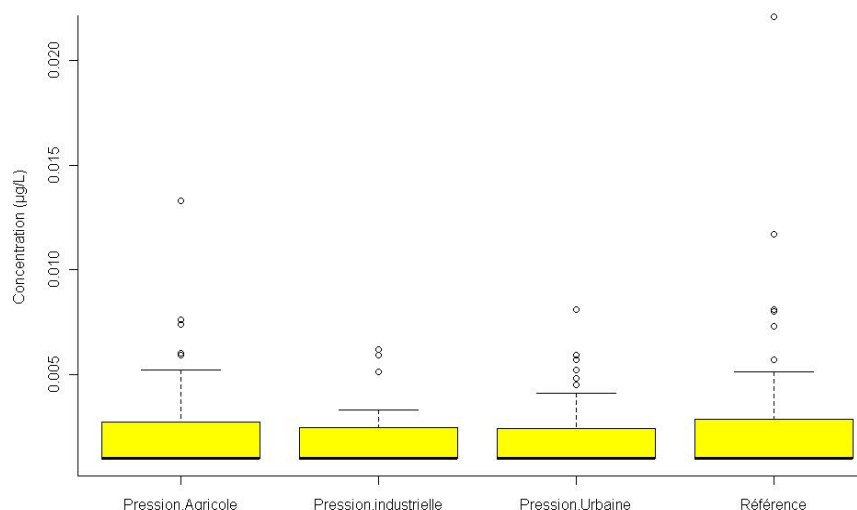


Figure 30 : Boite de dispersion des concentrations dans l'eau pour le plomb diethyl selon les différentes typologies de stations de prélèvements

Un troisième groupe est composé par les molécules qui ont un comportement similaire sur l'ensemble de stations exception faite pour les stations de référence, où elles sont peu quantifiées et à des concentrations proches de la limite de quantification.

Pour le sulfamethoxazole (Figure 31), l'oxazepam et le kétoprofène, on constate un faible nombre de concentrations supérieures à la limite de quantification dans les stations de référence, et des concentrations plus significatives en milieu urbain.

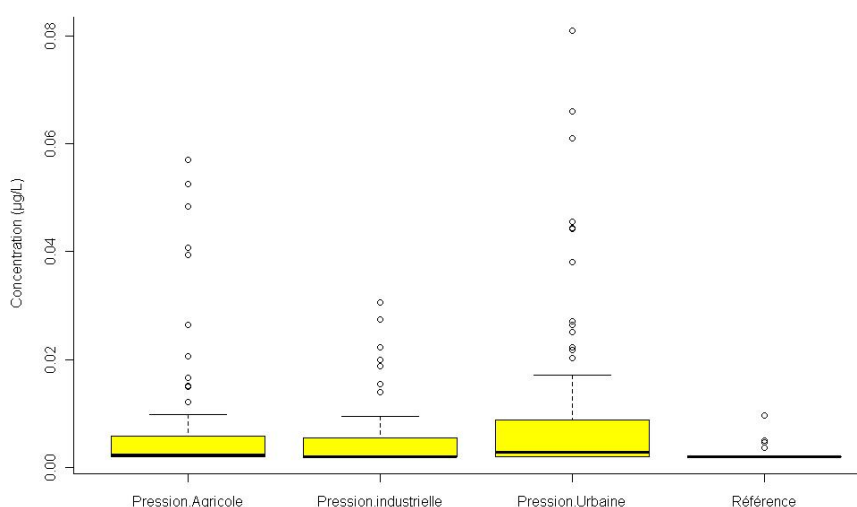


Figure 31 : Boite de dispersion des concentrations dans l'eau pour le sulfamethoxazole selon les différentes typologies de stations de prélèvements

Par contre l'estrone semble avoir un comportement différent des autres médicaments ; même si les concentrations les plus fortes sont celles observées en stations urbaines, la présence de cette substance dans les stations de référence n'est pas négligeable pour les concentrations médiane et maximale.

Pour les sédiments, on observe un schéma commun à la plupart des substances quantifiées. Celles-ci présentent des concentrations plus fortes et plus variables sur les stations situées en milieu urbain (Figure 32).

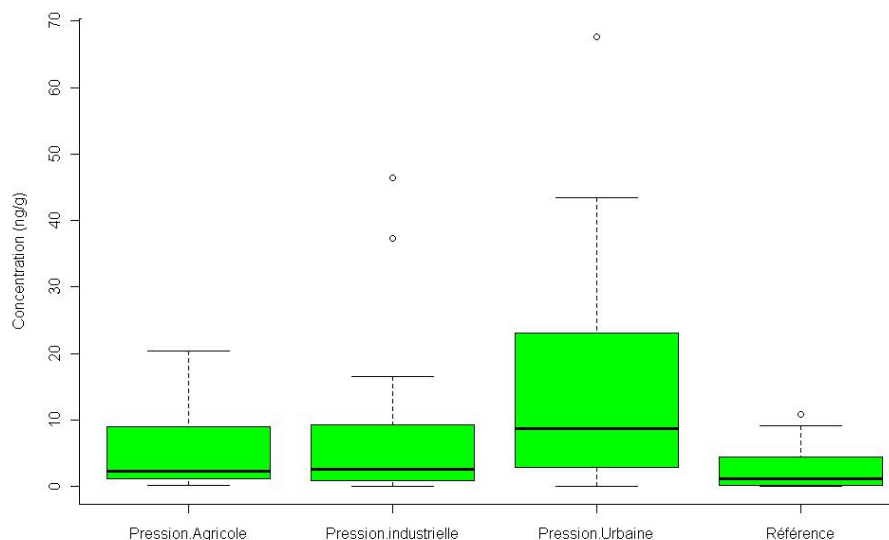


Figure 32 : Boite de dispersion des concentrations dans les sédiments pour le méthylchrysène selon les différentes typologies de stations de prélèvements

Cette distribution est observée pour 29 substances, dont pratiquement tous les HAP (exception faite pour le coronene et l'anthrathène). D'autres substances appartenant à d'autres familles présentent ce type de profil : il s'agit de la perméthrine (biocide utilisé pour le traitement des termites) et la terbutryne (pesticide interdit d'usage, mais utilisé comme biocide en milieu urbain), le triclocarban (biocide) et le plomb diethyl (additif d'essence).

Pour le 4-tert-octylphénol, les sédiments avec les plus fortes concentrations ont été prélevés dans les stations avec des pressions industrielles et urbaines. Cette substance n'a jamais été quantifiée dans des stations de référence (Figure 33).

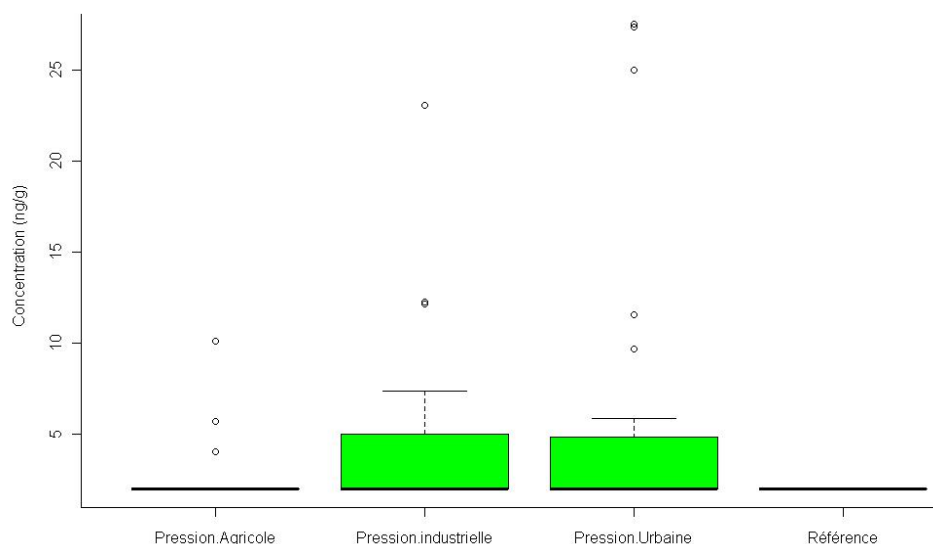


Figure 33 : Boite de dispersion des concentrations dans les sédiments pour le 4-tert-octylphénol selon les différentes typologies de stations de prélèvements

Certaines substances ont été mesurées à des concentrations plus fortes dans les stations agricoles par rapport aux autres stations avec différentes typologies de pression. C'est le cas notamment d'un stéroïde, le diosgénine (Figure 34).

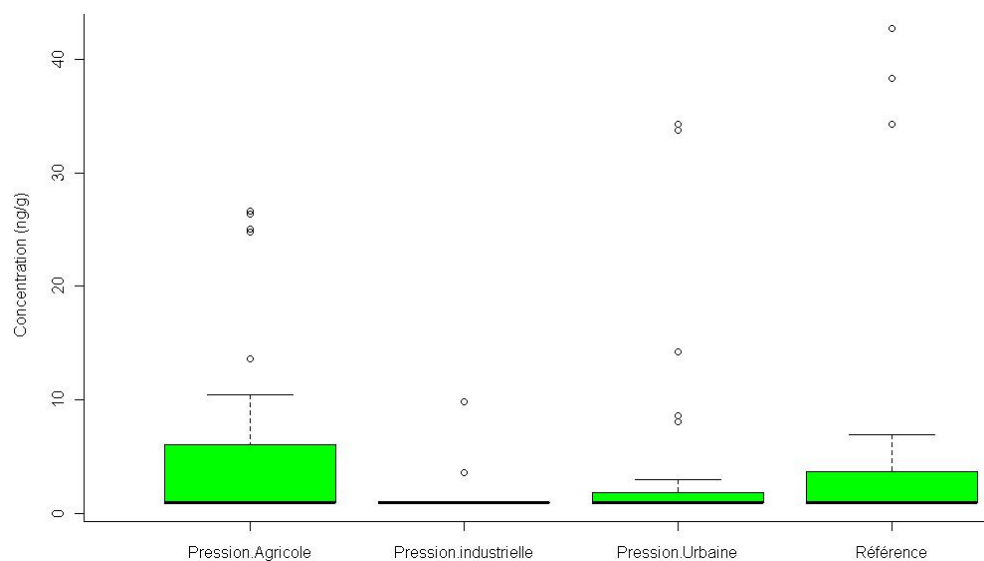


Figure 34: Boite de dispersion des concentrations dans les sédiments pour le diosgenine selon les différentes typologies de stations de prélèvements

Pour la pendiméthaline, un pesticide utilisé en grande culture, on observe une présence en milieu agricole avec des concentrations plus fortes par rapport aux autres stations, où elle a été peu quantifiée ou à des concentrations proches de la limite de quantification (Figure 35). Ce résultat est cohérent avec l'usage de cette substance et ses sources potentielles.

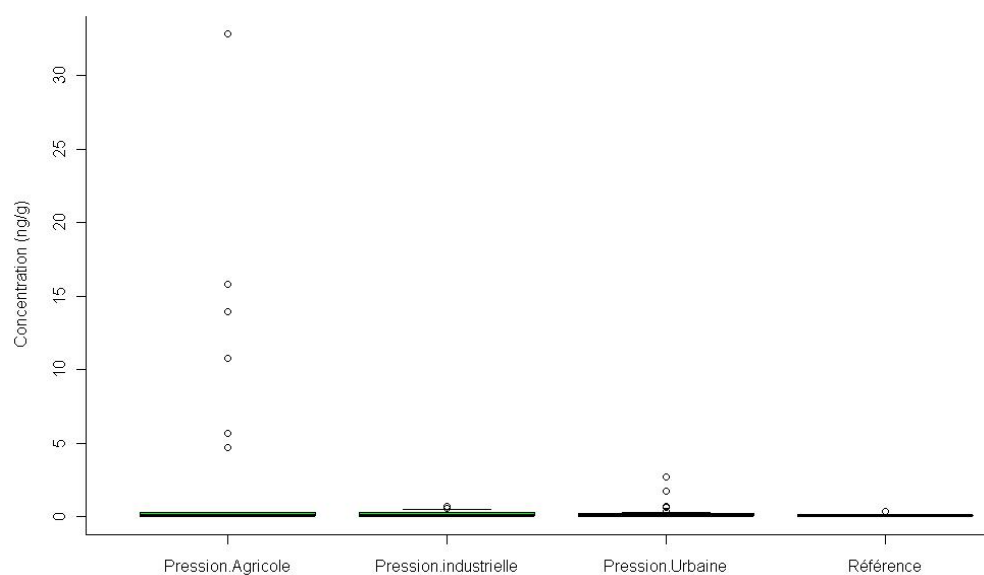


Figure 35 : Boite de dispersion des concentrations dans les sédiments pour la pendiméthaline selon les différentes typologies de stations de prélèvements

Pour l'acide niflumique, anti-inflammatoire, on observe des concentrations élevées dans les stations urbaines et agricoles dans les sédiments (Figure 36), alors que le profil de distribution dans l'eau ne montre pas de variations entre les différentes typologies de stations. Cette substance n'a jamais été quantifiée dans les stations de référence dans les sédiments.

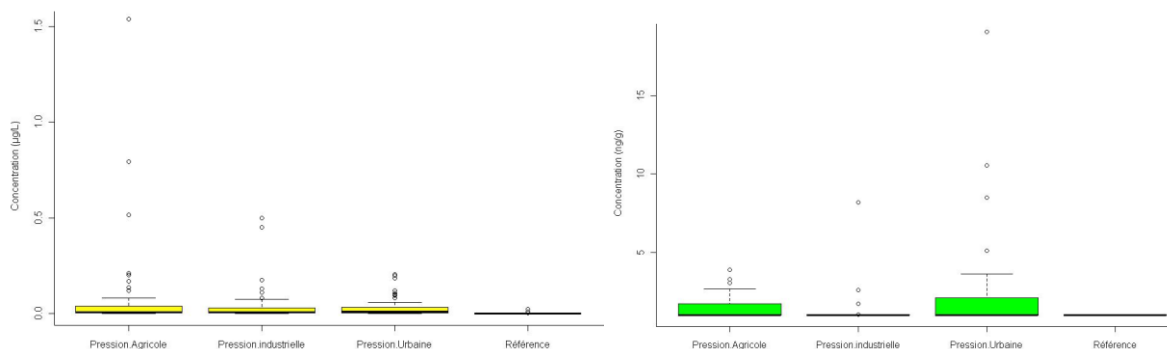


Figure 36 : Boite de dispersion des concentrations pour l'acide niflumique dans l'eau et dans les sédiments

3.7. COMPARAISON DES RESULTATS PAR CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE

Pour la matrice eau, trois campagnes ont été réalisées au cours de l'année 2012. Ce schéma d'échantillonnage a été choisi afin d'observer des tendances saisonnières et des quantifications ponctuelles pour chaque substance. Dans ce chapitre une comparaison des résultats issus des 3 campagnes eau a été effectuée d'après une analyse des données Météo France.

Les pluies ont été fréquentes et abondantes en avril sur l'ensemble du pays lors de la réalisation de la première campagne. A l'échelle de la France, la quantité d'eau recueillie a été 1,7 fois supérieure à la normale. Ces excédents sont encore plus marqués sur la moitié ouest, tandis que les pluies ont été plus proches des normales dans le Nord-est. Pendant le mois de mai, les précipitations ont été particulièrement contrastées d'une région à l'autre.

Les cumuls de pluie ont été excédentaires de la Lorraine au sud de la Champagne et à la Bourgogne, du Bassin parisien à l'Anjou, sur le Massif central et le nord de Midi-Pyrénées, ainsi que sur la Provence et la Corse. En revanche, les précipitations ont été déficitaires sur le Nord-Ouest, du sud de la Bretagne à l'Aquitaine ainsi que sur le Roussillon.

La deuxième campagne a eu lieu lors du mois de septembre 2012. Le déficit pluviométrique a été supérieur à 50 % sur le Nord et la Picardie, de l'Auvergne au Limousin et à l'est aquitain. En Midi-Pyrénées, le déficit a localement dépassé 80%. En revanche, avec 2 à 3 fois plus de pluie que la normale, l'est de la Corse a été très arrosé. Le cumul des pluies a été également excédentaire sur le Roussillon, de la Franche-Comté à la région Rhône-Alpes et sur le sud du massif alpin ainsi que de la Loire-Atlantique à la Mayenne. A l'échelle du pays, le cumul pluviométrique moyen a été déficitaire de 15%.

La troisième campagne a démarré début novembre pour terminer vers la mi-décembre. Excepté sur le Pas-de-Calais et la pointe bretonne, la pluviométrie a été globalement déficitaire sur une grande moitié ouest du pays. Les déficits les plus marqués se situent des Pays de la Loire aux Ardennes, du Roussillon aux Cévennes et sur le Puy-de-Dôme. Les déficits sont aussi marqués sur le nord-est de la Corse. En revanche, la pluviométrie a été fortement excédentaire sur le flanc est de l'Hexagone, avec des cumuls de pluie une fois et demie à deux fois supérieurs à la normale en Alsace et sur la région Provence-Alpes-Côte-D'azur.

Au niveau pluviométrique, le mois de décembre a été très déficitaire en Corse ainsi qu'en Languedoc-Roussillon dans la Drôme et dans les Bouches-du-Rhône. La pluviométrie a été globalement excédentaire sur la moitié nord de la France, les Alpes et le nord de l'Aquitaine. La Lorraine, le Bas-Rhin ainsi que la région Midi-Pyrénées présentent quant à eux des cumuls de pluies proches de la normale. Moyennée sur la France, la quantité d'eau recueillie est excédentaire d'environ 30 %.

Compte tenu des conditions météorologiques décrites précédemment, des phénomènes de ruissellement plus importants auraient pu avoir lieu au cours de la première campagne par rapport aux deux autres (effectuées en septembre et novembre/décembre). En effet, sur les 60 substances quantifiées, les concentrations maximales ont été observées surtout lors de la première campagne (avril-mai) (Figure 37).

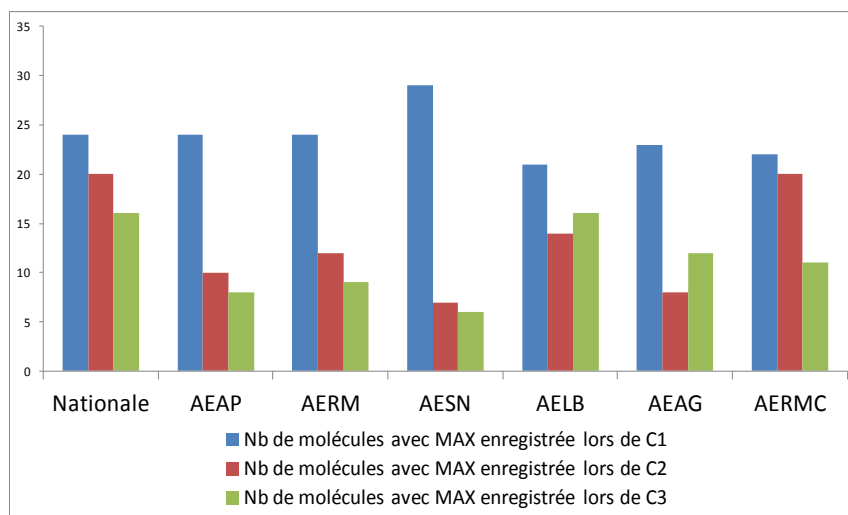


Figure 37 : Répartition des substances selon la valeur maximale par campagne d'échantillonnage

Trois substances, l'estrone, le norethindrone et le triclosan, sont nettement plus quantifiées lors de la première campagne (avril-mai) par rapport aux autres deux campagnes. Le plomb diethyl, l'irganox 1076 et le methylbenzylidene camphor sont les deux seules substances à avoir été uniquement quantifiées lors de la première et la troisième campagne. Les pesticides interdits, notamment fenthion, monocrotophos, ométhoate, quizalofop et parathion méthyl, sont retrouvés seulement lors de la deuxième ou de la troisième campagne.

A l'échelle nationale on observe une décroissance du nombre de substances ayant leurs concentrations maximales entre la première et la troisième campagne. Cette tendance est également la même que celle constatée dans quatre bassins sur six (Artois-Picardie, Rhin-Meuse, Seine-Normandie et Rhône-Méditerranée & Corse). Par contre, pour les bassins Loire-Bretagne et Adour Garonne, le nombre de substances ayant leur concentration maximale lors de la troisième campagne est supérieur à celui observé lors de la deuxième campagne. Dans ce qui suit, une analyse par familles est proposée.

3.7.1. Variation temporelle pour les substances utilisées dans les produits phytosanitaires

Pour les substances utilisées comme produits phytosanitaires la variabilité est souvent liée à la période d'application de ces substances.

La donnée sur la fréquence de quantification peut ne pas être exhaustive sur le comportement de la substance. On a donc souhaité compléter le résultat de l'occurrence avec la distribution des concentrations sur les trois campagnes, afin de déterminer avec ces deux indicateurs des différences entre trois campagnes.

Globalement, 10 substances sont quantifiées au cours de trois campagnes, avec le taux de quantification le plus élevé au cours de la première campagne. Seuls les deux métabolites du S-métolachlore (métolachlore OXA et métolachlore ESA) ont un comportement différent, avec des taux de quantification le plus élevé lors de la troisième campagne (Tableau 39).

Tableau 39 : Variabilité de la fréquence de quantification selon la période de prélèvement (matrice eau, cours d'eau) pour les pesticides

Catégorie	Paramètre	Nb analyses C1	Nb analyses C2	Nb analyses C3	FQ Analyse C1	FQ Analyse C2	FQ Analyse C3
Pesticide (insecticide)	Tébufénozide	108	108	114	0,9%	1,9%	0,9%
Pesticide (herbicide)	Acétochlore	113	110	113	41,6%	11,8%	8,0%
	Métolachlore OXA	108	108	114	66,7%	71,3%	76,3%
	Métolachlore ESA	108	108	114	73,2%	75,0%	83,3%
Pesticide (fongicide)	Flusilazole	108	108	114	13,0%	13,0%	11,4%
	Fénarimol	108	108	114	0%	0,9%	0,9%
	Spiroxamine	108	108	114	4,6%	8,3%	7,0%
	Triadiménol	113	110	113	0%	1,8%	0%
	Iprodione	109	108	114	9,2%	8,3%	8,8%
	Prochloraz	109	108	114	22,9%	7,4%	11,4%
	Trifloxystrobine	108	108	114	8,3%	3,7%	1,8%
Pesticide (interdit)	Ométhoate	109	108	114	0%	3,7%	1,8%
	Quizalofop	113	110	113	0%	6,4%	0%
	Monocrotophos	108	108	114	0%	4,6%	0%
	Parathion éthyl	109	108	114	0%	0%	0,9%
	Parathion méthyl	109	108	114	3,7%	2,8%	3,5%

Parmi les substances qui n'ont pas été quantifiées au cours de trois campagnes, trois groupes principaux peuvent être distingués :

- 3 substances qui ont été quantifiées seulement lors de la deuxième campagne, notamment le triadiménol, quizalofop et monocrotophos. Si les quizalofop et le monocrotophos ne sont plus autorisés en France, le triadiménol est encore appliqué ;
- Le parathion éthyl a été quantifié seulement lors de la troisième campagne avec une fréquence inférieure à 1% ;
- L'ométhoate et le fénarimol ont été quantifiés au cours de la deuxième et de la troisième campagne.

Aucune substance n'a été quantifiée seulement lors de la première campagne pour la famille des pesticides. Par contre pour l'acétochlore, une forte variabilité des concentrations est observée lors de la première campagne (Figure 38).

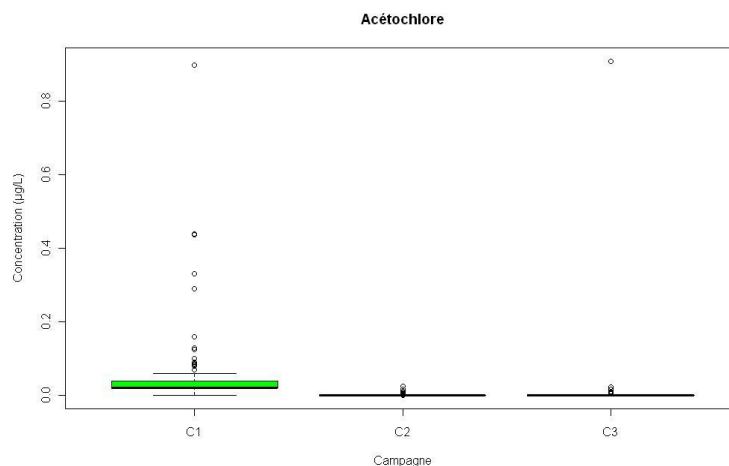


Figure 38 : Variabilité des concentrations en acétochlore lors de 3 campagnes de prélèvement eau

3.7.2. Variation temporelle pour les substances utilisées à la fois comme biocides et phytosanitaires

Globalement, pour ce groupe de substances, 4 substances sur 10 sont quantifiées lors des trois campagnes. Il s'agit du Carbofuran, du piperonyl butoxide, du malathion et de la carbendazime (Tableau 40).

Tableau 40 : Variabilité de la fréquence de quantification selon la période de prélèvement (matrice eau, cours d'eau) pour les pesticides/biocides

Sub-category use PPP	Sub-category use biocide	Paramètre	Nb analyses C1	Nb analyses C2	Nb analyses C3	FQ C1	Fréquence de Quantif analyse C2	Fréquence de Quantif analyse C3
Pesticide (interdit)	Biocide	Carbendazime	113	110	113	56,6%	58,2%	33,6%
		Fenthion	109	108	114	0%	0%	0,9%
	Biocide (interdit)	Carbofuran	113	110	113	14,2%	1,8%	5,3%
Pesticide (insecticide)	Biocide	Piperonyl butoxyde	113	110	113	23,9%	19,1%	6,2%
		Deltaméthrine	108	108	114	0%	3,7%	8,8%
	Biocide (interdit)	Malathion	109	108	114	5,5%	4,6%	2,6%
		Méthomyl	113	110	113	0%	0,9%	0,9%
		Phoxime	108	108	114	0%	3,7%	0,9%

Pour ce qui concerne les autres substances :

- le fenthion a été quantifié seulement au cours de la 3^{ème} campagne ;
- la deltaméthrine, le méthomyl et le phoxime ont été uniquement quantifiées pendant les campagnes C2 et C3, mais elles ne sont pas quantifiées lors de la première campagne ;
- pour les autres trois molécules interdites comme produits phytosanitaires, le taux le plus élevé est observé lors de la première campagne, avec une diminution progressive de la première à la troisième ;
- la carbendazime présente un taux de quantification similaire pour la première et la deuxième campagne ; cependant la distribution des concentrations est beaucoup plus large lors de la première campagne (avril-mai) par rapport à la deuxième (septembre-octobre).

3.7.3. Variation temporelle pour les résidus médicamenteux

11 molécules sur 17 ont été quantifiées lors des 3 campagnes. Les taux de quantification les plus importants sont toujours enregistrés lors de la première ou de la deuxième campagne, jamais lors de la troisième (Tableau 41).

Tableau 41 : Variabilité de la fréquence de quantification selon la période de prélèvement (matrice eau, cours d'eau) pour les médicaments

Catégorie	Paramètre	Nb analyses C1	Nb Analyses C2	Nb analyses C3	FQ C1	FQ C2	FQ C3
Antibiotique	Sulfamethoxazole	103	110	113	30,1%	50,9%	36,3%
	Ofloxacin	113	110	113	27,4%	25,5%	19,5%
	Sulfamethazine	113	110	113	16,8%	1,8%	0,9%
Anticonvulsant	Carbamazepine	113	110	113	85,0%	66,4%	64,6%
	Acetazolamide	109	108	114	17,4%	20,4%	11,4%
Anti-inflammatoire	Ketoprofene	113	110	113	54,9%	50,0%	54,0%
	Acide niflumique	109	108	114	55,1%	73,2%	71,1%
Anxiolytique	Diazepam	109	108	114	2,8%	5,6%	3,5%
	Oxazepam	113	110	113	69,0%	75,5%	42,5%
	Lorazepam	111	110	113	10,8%	9,1%	8,9%
Hormone et steroïde	17 beta-Estradiol	113	110	113	0%	0,9%	0,9%
	Estrone	113	110	113	16,8%	0%	0%
	Diethylstilbestrol	109	108	114	0%	1,9%	0%
	Norethindrone	113	110	113	8,0%	1,8%	0%

La variabilité de ces substances, au cours des trois campagnes, est la suivante :

- toutes les substances utilisées comme analgésiques, antibiotiques et anticonvulsants sont quantifiées lors des trois campagnes, avec des taux de quantification plus forts lors de la première ou de la deuxième campagne ;
- trois substances utilisées comme anxiolytiques (diazepam, oxazepam et lorazepam) ont été quantifiées lors des trois campagnes, avec un pic pour l'oxazepam pendant la deuxième campagne.
- le ketoprofene, un anti-inflammatoire, est la substance qui présente la fréquence de quantification la plus constante entre les trois campagnes ;
- trois substances (1,3,5-benzenetriol, estrone et norethindrone) ont été quantifiées seulement lors de la première campagne et le diethylstilbestrol a été quantifié seulement pendant la troisième campagne ;

Cependant la fréquence de quantification peut ne pas être considérée comme une information exhaustive sur la présence de la substance. La carbamazepine, par exemple, a été quantifiée lors des trois campagnes, à des fréquences de quantification de 85% lors de la première campagne, de 66,4% lors de la deuxième et de 64,6% lors de la troisième. Mais si on observe la distribution des concentrations sur les trois campagnes, la différence de concentration semble plus marquée entre la première campagne et les deux autres (Figure 39).

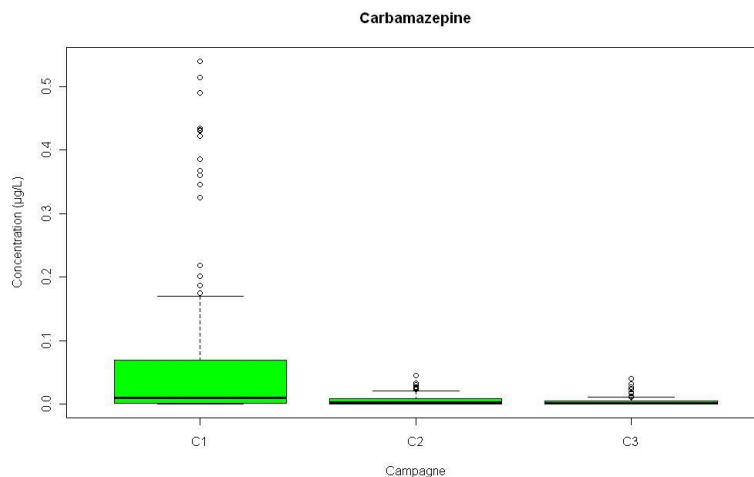


Figure 39 : Variabilité des concentrations dans l'eau pour la carbamazepine selon les trois campagnes

Le même constat peut se faire pour le sulfamethoxazole. Les taux de quantification sur les trois campagnes sont, en ordre chronologiques : 30,1%, 50,9% et 36,3% respectivement. Si on regarde la distribution des concentrations, le niveau des concentrations maximales de la deuxième et de la troisième campagne sont assez similaires (Figure 40).

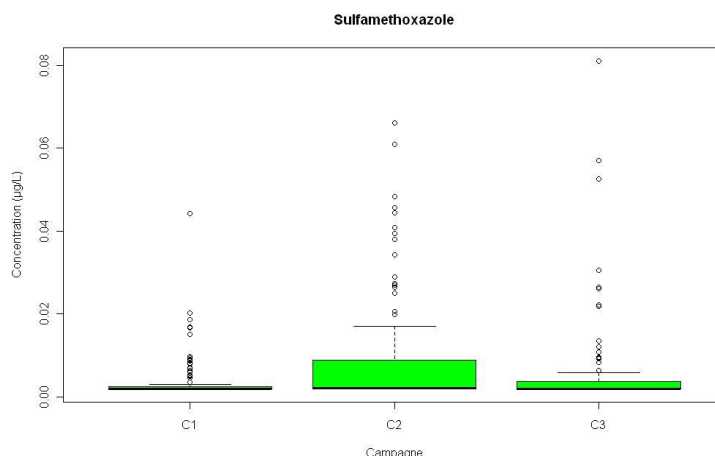


Figure 40 : Variabilité des concentrations dans l'eau pour le sulfamethoxazole selon les trois campagnes

3.7.4. Variation temporelle pour les additifs d'essence

Les substances appartenant à cette catégorie d'usage ont été analysées seulement dans la première campagne d'analyse (avril-mai 2012, C1) et dans la troisième (novembre-décembre 2012, C3).

Pour le plomb-diethyl, on observe une forte variabilité saisonnière entre la première campagne (printemps 2012), où la substance est très quantifiée (76,3%) et à des concentrations élevées, et la deuxième campagne (automne 2012) où la substance n'est quantifiée que dans 1,7% des analyses (Figure 41).

C'est la seule substance analysée lors de cette étude prospective pour laquelle une différence aussi importante est observée entre les deux campagnes de mesure. Le contrôle de qualité analytique et le suivi déployés tout au long de l'étude semblent exclure des possibles causes analytiques pour cette variation.

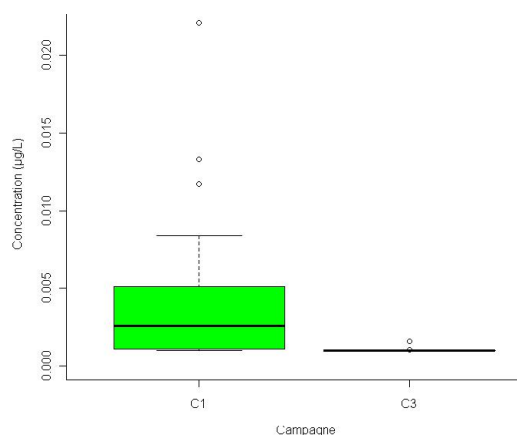


Figure 41 : Variabilité des concentrations dans l'eau pour le plomb-diethyl selon les trois campagnes

3.7.5. Variation temporelle pour les plastifiants

Les 5 substances utilisées dans l'industrie comme plastifiants ont été systématiquement quantifiées, avec des fréquences de quantification plus élevées lors de la première et de la deuxième campagne (Tableau 42).

Tableau 42: Variabilité de la fréquence de quantification selon la période de prélèvement (matrice eau, cours d'eau) pour les plastifiants

Catégorie	Paramètre	Nb analyses C1	Nb analyses C2	Nb analyses C3	FQ C1	FQ C2	FQ C3
Plastifiants	Bisphenol A	108	110	113	35,2%	99,1%	82,3%
Phthalates	Butyl benzyl phthalate	108	108	114	14,8%	6,5%	3,5%
Phthalates	Diisobutyl phthalate	108	108	114	99,1%	100,0%	100,0%
Phthalates	Diéthyl phthalate	108	108	114	92,6%	74,1%	80,7%
Phthalates	n-Butyl Phtalate	108	108	114	88,0%	69,4%	77,2%

Pour les phtalates, la distribution des concentrations sur les trois campagnes est assez homogène. Le profil du diisobutyl phtalate est assez représentatif du comportement des autres phtalates (Figure 42).

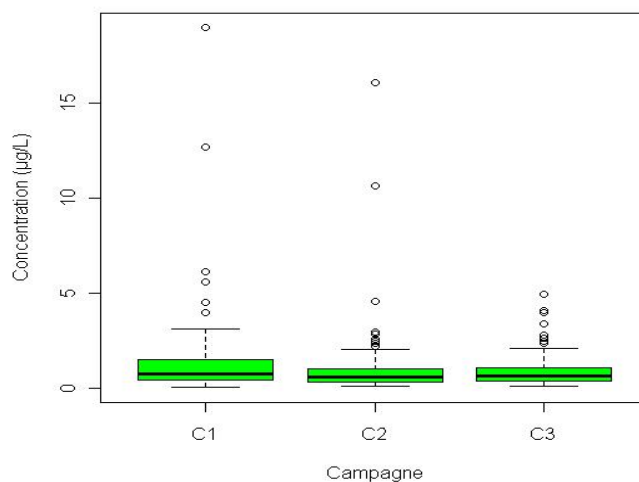


Figure 42 : Variabilité des concentrations dans l'eau pour le diisobutyl phtalate selon les trois campagnes

3.7.6. Variation temporelle pour la catégorie d'usage « produits de soins corporels »

Parmi les 5 substances sélectionnées dans la catégorie d'usage « produits de soins corporels », les trois parabènes sont quantifiés globalement à la même fréquence lors des trois campagnes (Tableau 43).

Tableau 43 : Variabilité de la fréquence de quantification selon la période de prélèvement (matrice eau, cours d'eau) pour la catégorie d'usage « produits de soins corporels »

Catégorie	Paramètre	Nb analyses C1	Nb analyses C2	Nb analyses C3	% Quantification analyse C1	% Quantification analyse C2	% Quantification analyse C3
Biocides	Triclosan	108	110	113	29,6%	1,8%	0%
Produits de soins corporels	Ethyl-parabène	110	111	115	100,0%	100,0%	100,0%
Produits de soins corporels	Propyl-parabène	110	111	115	100,0%	99,1%	100,0%
Produits de soins corporels	Méthyl-parabène	110	111	115	100,0%	97,3%	100,0%
Sun-screen agents	4-Méthylbenzylidene camphor	113	110	113	0,9%	0%	0,9%

Pour les parabènes, sur les trois campagnes, les valeurs maximales, le percentile 95 et la médiane sont assez homogènes. Le triclosan (biocide) et le 4-méthylbenzylidene camphor ont été quantifiés uniquement sur 2 campagnes sur 3.

La variabilité des concentrations sur les trois campagnes pour les trois parabènes recherchés est très similaire.

3.7.7. Variation temporelle pour les substances « autres polluants industriels »

Parmi les substances classées dans cette catégorie, différents comportements sont observés au cours de l'étude prospective 2012 (Tableau 44).

Tableau 44 : Variabilité de la fréquence de quantification selon la période de prélèvement (matrice eau, cours d'eau) pour les autres polluants industriels

Catégorie	Paramètre	CAS	Nb analyses C1	Nb analyses C2	Nb analyses C3	Fréquence de Quantification analyse C1	Fréquence de Quantification analyse C2	Fréquence de Quantification analyse C3
Produits industriels	Dichloroaniline-3,4	95-76-1	113	110	113	3,5%	6,4%	0,9%
	Phenyl-étain	2406-68-0	114	/	115	0%	-	3,5%
Produits industriels	Decahydronaphtalène	91-17-8	108	108	114	8,3%	10,2%	18,4%
HAP	Dibenzothiophène	132-65-0	108	108	114	17,6%	6,5%	8,8%
Alkyl perfluorés	Acide perfluoro-decanoïque	335-76-2	109	108	114	12,8%	16,7%	4,4%
Alkyl perfluorés	Acide perfluoro-n-undecanoïque	2058-94-8	109	108	114	1,8%	0%	0%
Antioxydants	Irganox 1076	2082-79-3	113	110	113	3,5%	0%	0,9%

Parmi ces substances, on observe que l'acide perfluoro-decanoïque (PFDA) est quantifié pendant les trois campagnes, avec une fréquence plus importante pendant la période estivale, alors que l'acide perfluoro-n-undecanoïque (PFUnA) est quantifié seulement lors de la première campagne. Le dibenzothiophène est quantifié au cours des trois campagnes avec le taux le plus fort au cours de la première campagne.

3.7.8. Variation temporelle des concentrations mesurées dans les DOM

Afin d'observer des tendances saisonnières et des quantifications ponctuelles pour chaque substance, une comparaison des résultats issus des 3 campagnes eau a été effectuée (Tableau 45). Selon les différentes catégories d'usage, des observations peuvent être faites :

- pour les pesticides, 8 substances ont été quantifiées au moins une fois lors des trois campagnes, avec les valeurs maximales de fréquence de quantification réparties entre la première et la deuxième campagne. La deltaméthrine n'est pas quantifiée lors de la première campagne et montre une fréquence régulière pour les autres deux campagnes (4,2%). Par contre, les deux métabolites du métolachlore sont quantifiés lors des deux premières campagnes et jamais dans la troisième ;
- pour les médicaments, les tendances sont différentes des pesticides. 6 substances ont été quantifiées pendant toutes les campagnes, notamment la carbamazépine, ketoprofène, 2-(3-trifluorométhylphénoxy)nicotinamide, ofloxacine et sulfaméthoxazole. Parmi ces 6 substances, 3 ont des fréquences de quantification décroissantes entre la première et la dernière campagne. Il est important de noter que pour ces substances, dans chacune des campagnes, la fréquence de quantification est systématiquement supérieure à 10%. 5 substances sont quantifiées seulement au cours de la première campagne (norethindrone, diéthylstilbestrol, sulfaméthazine, 1,3,5-benzène-triol et acétazolamide). Une seule substance a été quantifiée au cours de la troisième campagne il s'agit du 17-béta estradiol ;
- pour les autres substances industrielles, la plupart ont été quantifiées lors des trois campagnes, notamment les 5 « plastifiants » et les parabènes. Par contre, pour 6 substances, aucune quantification n'a été mesurée pendant la 2ème campagne. Cela concerne les substances suivantes : Irganox 1076, plomb-diéthyl, phényl-étain, décahydronaphtalène, dibenzothiophène et acide perfluoro-décanoïque.

Tableau 45 : Fréquence de quantification pendant les trois campagnes

Catégorie	Paramètre	Nb analyses C1	Nb analyses C2	Nb analyses C3	FQ C1	FQ C2	FQ C3
Antioxydants	Irganox 1076	23	24	24	0%	0%	20,8%
Additif d'essence(metabolites)	Plomb diethyl	20	0	24	65,0%	0%	8,3%
Produits industriels	Phenyl-étain	20	0	24	0%	0%	4,2%
Produits industriels	Decahydronaphtalene	24	24	24	8,3%	0%	12,5%
HAP & produits de dégradation	Dibenzothiophène	24	24	24	8,3%	0%	4,2%
Produits de soins corporels	Triclosan	23	24	24	34,8%	8,3%	8,3%
Produits de soins corporels	Ethyl-parabène	24	24	24	100,0%	100,0%	100,0%
Produits de soins corporels	Propyl-parabène	24	24	24	100,0%	100,0%	100,0%
Produits de soins corporels	Méthyl-parabène	24	24	24	100,0%	95,8%	100,0%
Pesticides	Chlordécone	24	24	24	37,5%	41,7%	41,7%
Pesticides	Imidaclopride	24	24	24	29,2%	25,0%	20,8%
Pesticides	Malathion	24	24	24	4,2%	4,2%	4,2%
Pesticides	Carbendazime	23	24	24	43,5%	41,7%	33,3%
Pesticides	Deltaméthrine	24	24	24	0%	4,2%	4,2%
Pesticides	Métolachlore (somme des deux isomères : 1221+2974)	24	24	24	16,7%	4,2%	4,2%
Pesticides	Parathion méthyl	24	24	24	8,3%	8,3%	4,2%
Pesticides	Triclocarban	24	24	24	16,7%	12,5%	16,7%
Pesticides	Piperonyl butoxyde	23	24	24	39,1%	20,8%	12,5%
Pesticides (metabolites)	Métolachlore OXA	24	24	24	4,2%	4,2%	0%
Pesticides (metabolites)	Métolachlore ESA	24	24	24	12,5%	4,2%	0%
Médicaments	Carbamazepine	23	24	24	65,2%	54,2%	37,5%
Médicaments	Diazepam	23	24	24	4,4%	8,3%	0%
Médicaments	Estrone	23	24	24	26,1%	12,5%	0%
Médicaments	Ketoprofene	23	24	24	60,9%	37,5%	33,3%
Médicaments	Lorazepam	23	24	24	0%	8,3%	4,2%
Médicaments	Norethindrone	23	24	24	17,4%	0%	0%
Médicaments	Oxazepam	23	24	24	8,7%	0%	25,0%
Médicaments	Sulfamethoxazole	21	24	24	14,3%	20,8%	20,8%
Médicaments	Diethylstilbestrol	23	24	24	4,4%	0%	0%
Médicaments	Ofloxacin	23	24	24	30,4%	12,5%	12,5%
Médicaments	Cyclophosphamide	23	24	24	0%	4,2%	0%
Médicaments	17 beta-Estradiol	23	24	24	0%	0%	4,2%
Médicaments	2-(3-trifluoromethylphenoxy)nicotinamide	23	24	24	34,8%	75,0%	41,7%
Médicaments	Sulfamethazine	23	24	24	4,4%	0%	0%
Produits industriels / médicaments	1,3,5-Benzenetriol	24	24	24	8,3%	0%	0%
Médicaments	Midazolam	23	24	24	4,4%	4,2%	0%
Médicaments	Acetazolamide	23	24	24	13,0%	0%	0%
Alkyl perfluorés	Acide perfluoro-decanoïque	24	24	24	4,2%	0%	0%
Surfactants	4-Nonylphenol mono-ethoxylate	24	24	24	66,7%	91,7%	91,7%
Surfactants	4-Nonylphenol di-ethoxylate	24	24	24	95,8%	100,0%	100,0%

3.8. COMPARAISON DES RESULTATS EAU ET SEDIMENT

Globalement, 49 substances ont été recherchées sur les deux matrices eau et sédiment lors de l'étude prospective 2012. Les fréquences de quantification sont reportées dans le tableau suivant (Tableau 46).

Les résultats obtenus sont les suivants :

- 23 substances ont été quantifiées sur les deux matrices. Il s'agit pour la plupart de phtalates avec des fréquences de quantification plus importantes dans la matrice eau que dans la matrice sédiment à une exception près, pour le butyl benzyl phtalate, quantifié à 8,9% dans la matrice eau et à 34% dans la matrice « sédiment»; le plomb diethyl a été beaucoup plus quantifié dans la matrice sédiment (79%) que dans la matrice eau (34%). Le même profil d'occurrence peut être observé pour le plomb triethyl, très faiblement quantifié dans la matrice eau (0,9%) mais fortement quantifié dans la matrice sédiment (19%) ;
- 12 substances n'ont jamais été quantifiées sur les deux matrices ; parmi ces substances, on observe par exemple trois neuroleptiques (fluphenazine, timiperone et pimozide) ;
- 6 substances ont été quantifiées uniquement dans la matrice sédiment. ; parmi ces substances, on retrouve l'acide perfluoro-dodecanoïque, le diphenyl-étain, le perfluorooctanesulfonamide, le prochlorperazine, la tetramethrin et le triphenyletain (cation) ;
- 8 substances ont été quantifiées uniquement dans la matrice eau ; il s'agit du diazepam, dichloroaniline-3,4, diethylstilbestrol, fénarimol, fenthion, kétoprofène, norethindrone et tébufénoside.

Tableau 46 : Substances recherchées sur les deux matrices (eau et sédiment)

Paramètre	Nb de bassin avec valeur sup LQ Eau	Somme % quantification - Cours d'eau et plans d'eau - Eau	Somme nb dépassement PNEC -Cours d'eau et plans d'eau - Eau	MEC95/PNEC (pire cas entre cours d'eau et plans d'eau) - Eau	Nb de bassin avec valeur sup LQ Sédiment	Somme % quantification - Cours d'eau et plans d'eau Sédiment	Somme nb dépassement PNEC -Cours d'eau et plans d'eau Sédiment	MEC95/PNEC (pire cas entre cours d'eau et plans d'eau) Sédiment
Acide niflumique	6	65,3%	2	0,56	6	20%	2	0,86
2,6-Di-tert-butylphenol	0	0,0%	0	0,00	0	0%	0	0,00
4-Methylbenzylidene camphor	2	0,6%	0	0,01	1	1%	1	1,79
Acide perfluoro-decanoïque	6	10,6%	-	-	3	4%	5	12,91
Acide perfluoro-dodecanoïque	0	0,0%	0	0,00	5	11%	7	1,50
Acide perfluoro-n-undecanoïque	2	0,6%	2	0,00	3	4%	5	16,07
Bisphenol A	6	86,2%	5	0,75	2	2%	1	0,55
Butyl benzyl phthalate	6	8,9%	0	0,51	6	34%	0	0,61
Carbamazepine	6	70,9%	0	0,23	4	6%	0	0,07
Chlordécone	0	0,0%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Decahydronaphtalene	6	11,8%	1	0,06	6	77%	1	0,68
Deltaméthrine	5	4,0%	14	74,90	2	3%	2	1,13
Dextropropoxyphene	4	6,0%	0	0,01	3	3%	0	0,00
Diazepam	3	3,7%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Dibenzothiophène	6	10,6%	0	0,00	6	74%	0	0,11
Dichloroaniline-3,4	5	3,4%	12	170,00	0	0%	0	0,00
Diethylstilbestrol	2	0,6%	0	0,03	0	0%	0	0,00
Diisobutyl phthalate	6	99,7%	0	0,05	6	15%	0	0,03
Diphenyl-étain	0	0,0%	0	0,00	6	34%	0	0,00
Drospirenone	0	0,0%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Estrone	5	5,6%	0	0,03	1	1%	0	0,00
Fénarimol	1	0,6%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Fenchlorphos	0	0,0%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Fenthion	1	0,3%	0	0,08	0	0%	0	0,00

Paramètre	Nb de bassin avec valeur sup LQ Eau	Somme % quantification - Cours d'eau et plans d'eau - Eau	Somme nb dépassement PNEC -Cours d'eau et plans d'eau - Eau	MEC95/PNEC (pire cas entre cours d'eau et plans d'eau) - Eau	Nb de bassin avec valeur sup LQ Sediment	Somme % quantification - Cours d'eau et plans d'eau Sédiment	Somme nb dépassement PNEC -Cours d'eau et plans d'eau Sédiment	MEC95/PNEC (pire cas entre cours d'eau et plans d'eau) Sédiment
Fluphenazine	0	0,0%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Flusilazole	6	11,8%	0	0,03	5	13%	7	3,25
Fluvalinate-tau	0	0,0%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Iprodione	6	8,3%	1	0,26	2	2%	2	1,04
Ketoprofene	6	51,7%	0	0,04	0	0%	0	0,00
Mestranol	0	0,0%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Midazolam	0	0,0%	0	0,00	0	0%	0	0,00
n-Butyl Phtalate	6	78,8%	8	1,04	5	6%	1	0,44
N-methylperfluorooctanesulfonamide	0	0,0%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Norethindrone	6	3,1%	0	0,37	0	0%	0	0,00
Perfluorooctanesulfonamide	0	0,0%	0	0,00	1	1%	0	0,21
Phenyl-étain	3	2,0%	0	0,00	1	2%	0	0,02
Piperonyl butoxyde	6	15,5%	1	0,25	3	3%	0	0,01
Plomb diethyl	6	36,8%	0	0,00	6	79%	0	0,00
Plomb triethyl	2	0,8%	0	0,00	6	19%	0	0,00
Prochloraz	6	13,2%	2	0,80	6	10%	8	6,02
Prochlorperazine	0	0,0%	0	0,00	1	1%	0	0,03
Propyl-parabène	6	99,7%	0	0,04	5	12%	0	0,04
N-ethyl perfluorooctane sulfonamide	0	0,0%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Tébufénozide	2	1,1%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Tetraéthyle de plomb	0	0,0%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Tetramethrin	0	0,0%	0	0,00	3	4%	0	0,26
Timiperone	0	0,0%	0	0,00	0	0%	0	0,00
Triclosan	6	11,0%	37	161,70	3	3%	0	0,16
Triphenyletain cation	0	0,0%	0	0,00	1	1%	0	0,14

3.9. RESULTATS PAR FAMILLE D'USAGE

3.9.1. Produits de soins corporels

Cinq substances présentes dans les formulations des produits de soins corporels (trois parabènes, le triclosan et le 4-méthylbenzylidène camphor) ont fait partie de cette étude prospective et elles ont toutes été quantifiées au moins une fois sur les sites investigués. Les 3 parabènes, identifiés comme substances d'intérêt émergent à cause de leur utilisation diffuse et de leurs possibles effets comme perturbateurs endocriniens, ont été aussi les substances les plus quantifiées sur la totalité des substances recherchées lors de cette étude prospective. Du fait de leur activité antibactérienne et antifongique, ils sont utilisés comme conservateurs dans les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les aliments et les boissons. On les retrouve dans plus de 80 % des produits de grande consommation.

Le méthyl-parabène et le propyl-parabène sont les plus utilisés parmi les différents parabènes. Les tonnages de production déclarés par l'industrie pour ces composés (données enregistrées dans Portail de l'ECHA – REACH, <http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/registered-substances>) montrent des volumes de production en Europe compris entre 1000 et 10000 t/an pour le méthyl-parabène et des valeurs plus faibles, entre 100 et 1000 t/a, pour l'éthyl- et le proyl-parabène, mais tous ces composés sont également largement importés de l'Asie et des US.

Les substances présentes dans les produits de soins corporels et notamment les parabènes ne faisaient pas partie des programmes de surveillance réguliers des Agences de l'Eau au moment de la sélection des substances pour cette étude prospective.

Les fréquences de quantification observées dans cette étude sont proches de 100% pour les 3 substances dans les cours d'eau et dans les plans d'eau avec l'éthyl-parabène en tête de liste dans l'eau, suivi par le propyl- et le méthyl-parabène. Les concentrations les plus élevées ont été enregistrées pour le méthyl-parabène, avec des valeurs 1500 fois plus élevées par rapport à la LQ. Dans les sédiments le méthyl-parabène est, parmi les trois analogues, le plus fréquemment quantifié (35% des analyses) et celui pour lequel les niveaux de concentration sont les plus élevées (conc. médiane dans les cours d'eau 68 ng/g poids sec), suivi par le propyl-parabène (15%).

Dans les eaux souterraines, si ces trois parabènes ont été recherchés lors de la campagne exceptionnelle de 2011 en métropole, seul le propyl-parabène y a été quantifié (à une fréquence très faible de 0,4 %). Il est toutefois à noter une LQ de recherche dans les eaux souterraines près de 40 fois supérieure à celle utilisée pour les eaux de surface.

A noter aussi que ces molécules ont une très forte réactivité avec le chlore, et sont susceptibles de former des produits de dégradation (transformation) (di)chlorés relativement stables.

Parmi les autres substances présentes dans les formulations de produits de soins corporels, le triclosan (agent de conservation dans la formulation de savons, déodorants, dentifrices, literie, sacs poubelle, etc.) a été retrouvé à une fréquence de quantification d'environ 10% dans l'eau et de 3% dans les sédiments.

Dans la matrice eau des concentrations de l'ordre 75 ng/L (MEC95) ont été mesurées avec un dépassement de la PNEC¹⁸ sur environ 20% des stations et un ratio MEC95/PNEC supérieur à 10. La revue de Brausch et Rand (2011) estime, à partir de campagnes de mesure aux États-Unis, en Europe et en Corée du Sud, une fréquence de détection de ce composé supérieure à 50 % dans les eaux de surface, avec une concentration médiane de 48 ng/L (plage : < 0,1 à 2300 ng/L), ce qui est cohérent avec les résultats de cette étude. Le triclosan n'a jamais été quantifié lors de la campagne exceptionnelle eaux souterraines conduite en 2011. Cependant encore une fois, comme pour les parabènes, la valeur de LQ (1 µg/L) appliquée dans les eaux souterraines est bien supérieure à celle utilisée pour les eaux de surface (0,003 µg/L), ce qui peut expliquer cette absence de quantification.

A noter que le méthyl-triclosan, qui est le principal produit de dégradation du triclosan et qui n'a pas été recherché lors de cette étude prospective, est lui aussi retrouvé de manière diffuse dans le milieu aquatique, surtout dans les boues et dans la matière en suspension en sortie des stations d'épuration, en raison de ses caractéristiques hydrophobes.

¹⁸ Suite à cette étude prospective une valeur guide environnementale (VGE) de 50 ng/L est maintenant disponible en France pour le triclosan.

Le 3-(4-méthylbenzylidène)camphor (4-MBC) est un filtre anti-UV autorisé à hauteur de 4 % dans la formulation des produits cosmétiques (Eusolex 6300, Parsol 500) et également présent sur la liste des substances agissant comme perturbateurs endocriniens (EU Commission, 2007). Il n'est pas facilement biodégradable et il a un potentiel élevé de bioaccumulation dans l'environnement (LogKow 5,2). Sur la base de ses propriétés physico-chimiques, le 4-MBC peut, selon les estimations fournies par EUSES (EU Commission, 2007), se retrouver dans les prédateurs secondaires à des niveaux de concentration d'environ 2000 mg/kg pds humide. Cette substance a été très peu quantifiée dans les cours d'eau (eau et sédiments) et seulement dans deux bassins lors de cette étude prospective (FQ : 0,56% dans l'eau et 0,78% dans les sédiments avec une MEC95 de 1,7 ng/L dans les cours d'eau). Le 4-MBC n'a jamais été quantifié dans les plans d'eau. Ces résultats sont cohérents avec des récentes études (Balmer et al., 2005) conduites sur différents lacs et rivières en Suisse où on constate des niveaux de concentration de l'ordre du ng/L dans les eaux de surface (entre <2 et 28 ng/L sur quarts lacs, Jörisee, Zürichsee, Greifensee, Hüttnersee en été 2002) et des concentrations plus élevées (conc. max 2,7 µg/L) en présence d'apports par les stations d'épuration et les activités récréatives. Cet article confirme l'occurrence du 4-MBC (jusqu'à 166 ng/g lipide) et autres molécules utilisées comme filtres solaires dans différentes espèces de poisson.

3.9.2. Les plastifiants

5 phtalates et le bisphénol A ont été sélectionnés dans la catégorie d'usage « plastifiants » pour être recherchés dans l'étude prospective 2012.

Les phtalates sont utilisés comme plastifiants dans de nombreux articles de large consommation et certains font l'objet de limitations au niveau communautaire, notamment dans les jouets pour enfant ou dans les articles en contact alimentaire. Leur principale toxicité est un effet sur la reproduction (perturbateurs endocriniens) ce qui les rend préoccupants pour la santé humaine mais aussi pour le maintien des populations des écosystèmes.

Pour les 4 phtalates¹⁹ recherchés dans la matrice eau, les fréquences de quantification observées dans cette étude sont de l'ordre de 2 à 3 fois supérieures à celles des programmes de surveillance des agences de l'eau. Les plus quantifiés (>75% des mesures) ont été le diisobutyl phtalate, le diéthyl phtalate et le n-butyl phtalate. Seul le butyl benzyl phtalate a été retrouvé avec une fréquence de quantification inférieure à 10%.

Tous les phtalates²⁰, à l'exception du dipentyl phtalate, ont été également quantifiés dans les sédiments (même si à des fréquences de quantification nettement inférieures par rapport à la matrice eau).

On peut donc définir les phtalates comme des substances « omniprésentes » car retrouvées dans toutes les matrices et dans tous les bassins. A cet égard il faut noter que lors de l'opération d'échantillonnage, un risque important de contamination peut intervenir (au niveau du matériel de prélèvement, de l'opérateur, etc.). Cela a pu conduire à une surestimation des niveaux d'occurrence mesurés dans le milieu aquatique.

Les phtalates les plus volatils et les semi-volatils comme le diisobutyl phtalate (le plus retrouvé aussi dans l'air), le dibutyl phtalate (DBP) et le diéthyl phtalate (DEP) sont plus problématiques pour une pollution provenant de l'air au niveau de l'échantillonnage car ils sont très présents dans ce milieu.

Les phtalates sont peu recherchés dans les eaux souterraines (actuellement aucune analyse n'est disponible dans ADES). Seuls le diéthyl phtalate (DEP) et le di-n-butyl phtalate (DBP) ont été quantifiés lors de la campagne exceptionnelle 2011 dans les eaux souterraines à des fréquences de quantification de 0,2 et 0,1 % respectivement.

Le bisphénol A (BPA) est une substance chimique de synthèse utilisée depuis plus de 50 ans. Ses deux principales utilisations sont la fabrication de plastique de type polycarbonate (ex. biberons) et celle de résines époxydes (boîtes de conserve, de canettes). Il est aussi utilisé comme composant d'autres polymères et résines (polyester, polysulfone, résines vinylesters...) et il intervient dans la synthèse de certains retardateurs de flamme et comme révélateur dans les papiers thermiques (tickets de caisse). Chaque année 450 000 tonnes de BPA sont produites et consommées à travers le monde (Vandenberg et al. 2007). Récemment identifié comme perturbateur endocrinien, le bisphénol A a été interdit en 2010 en France dans la fabrication des biberons pour nourrissons et son utilisation dans les contenants alimentaires et dans les tickets de caisse est en cours de discussion.

¹⁹ A noter que le diéthyl phtalate a été recherché uniquement dans l'eau (et quantifié) et le dipentyl phtalate a été recherché seulement dans la matrice sédiment et il n'a jamais été quantifié.

²⁰ Voir note précédente.

Il est retrouvé dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines (caractère omniprésent) avec des taux quantification et des niveaux de concentration très significatifs dans tous ces compartiments. La fréquence de quantification constatée au niveau national dans les eaux de surface continentales lors de l'étude prospective 2012 est de 86% dans la matrice eau et de 2% dans les sédiments. Le bisphénol A apparaît à la septième place parmi les substances recherchées dans cette campagne de mesure avec des teneurs de concentration de 0,4 µg/L (percentile 95). Au cours de la campagne exceptionnelle de 2011 dans les eaux souterraines, le bisphénol A a été quantifié dans 8% des échantillons avec un dépassement systématique du seuil de 0,1 µg/L.

Pour ce qui concerne l'exposition via la consommation d'eau du réseau de distribution d'eau potable, sa contribution à l'exposition totale est estimée à moins de 0.1 % (Rapport BPA ANSES, 2013).

Le BPA présente un caractère non volatil contrairement aux phtalates. Cependant du fait de sa large utilisation/présence dans de nombreux matériaux, comme pour les phtalates, des risques de contamination lors de l'échantillonnage sont à prendre en compte. Cela a pu conduire à une surestimation des niveaux d'occurrence mesurés dans le milieu aquatique aussi bien dans la campagne exceptionnelle 2011 que dans l'étude prospective 2012.

3.9.3. Les résidus de médicaments

Plusieurs études ont déjà été réalisées sur la présence de certains résidus de médicaments dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines dont :

- l'étude menée par l'ANSES en 2010, en collaboration avec l'AFSSAPS, sur les résidus médicamenteux dans les eaux de consommation afin de disposer de données pour l'évaluation de l'exposition de l'homme via les eaux destinées à la consommation humaine (ANSES, 2011) ;
- l'étude menée par l'IRSTEA (ex-CEMAGEF) en 2007 et qui avait établi, sur la base des concentrations attendues dans l'environnement et des effets sur les organismes aquatiques, une liste des médicaments à usage humain prioritaires pour une surveillance dans les eaux continentales (Besse et Garric 2007).

Les résultats de ces études ont contribué à la sélection des substances visées dans l'étude prospective 2012.

Globalement 37 molécules ont été recherchées ; 16 substances, sur 22 recherchées dans l'eau, ont été quantifiées au moins une fois dans cette matrice (Figure 43). Parmi les substances jamais quantifiées on identifie le midazolam, le drospirone, le mestranol, et trois neuroleptiques (fluphenazine, timiperone et prochlorperazine).

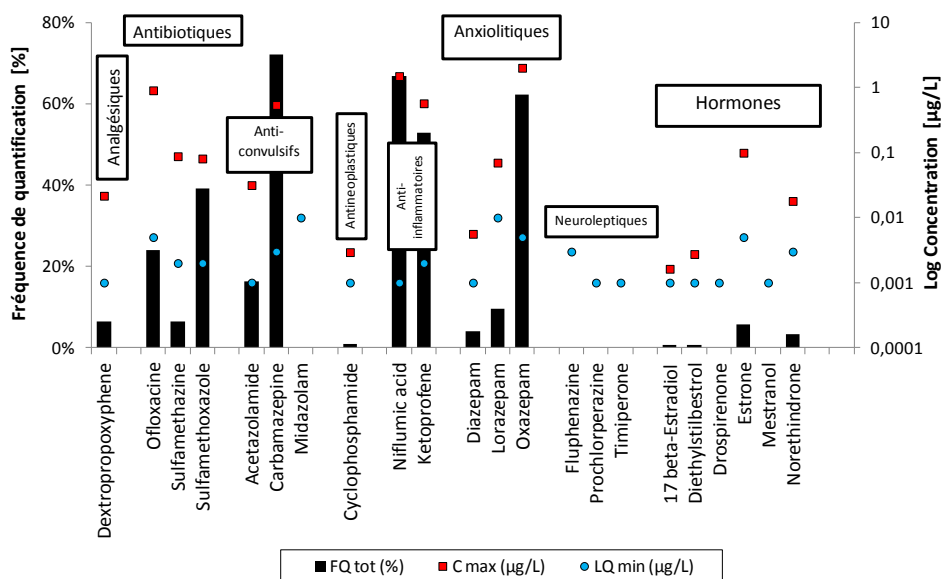


Figure 43 : Fréquence de quantification des médicaments recherchés dans la matrice « eau » – cours d'eau métropole

Parmi les substances quantifiées on distingue trois groupes:

- substances quantifiées à plus de 50% : il s'agit de la carbamazépine, qui est la substance la plus quantifiée (72% d'analyses), suivie par l'oxazepam (62%) et le kétoprofène (51%). Les deux substances les plus fréquemment quantifiées sont également des perturbateurs endocriniens suspectés ;
- substances avec un taux de quantification supérieur à 10% : il s'agit essentiellement de deux antibiotiques (le sulfaméthoxazole et l'ofloxacine) et d'un anti-convulsant (l'acétazolamide). Il est à noter que ces substances ont été quantifiées dans tous les bassins ;
- substances avec un taux de quantification compris entre 0,1% et <10% : parmi ces substances on retrouve 4 hormones (estrone, norethindrone, diéthylstilbestrol et 17-beta-estradiol), 2 antibiotiques (dextropropoxyphène et sulfaméthazine), 1 antinéoplasique (cyclophosphamide, taux de quantification <1%), 2 anxiolytiques (diazépam et lorazépam, taux de quantification <1%). Parmi ces substances, le norethindrone et le lorazépam ont été quantifiés dans tous les bassins.

L'ensemble de ces molécules avaient déjà été identifiées comme prioritaires dans l'étude que l'IRSTEA avait conduit en 2007 (Besse et Garric 2007).

La carbamazépine est le médicament avec le taux de quantification le plus important, ce qui s'explique par le haut niveau de consommation et par le faible taux d'élimination (<10%) dans les STEP d'après plusieurs travaux récents (Martin et al, 2012, Verlecchi et al, 2012). La carbamazépine a été quantifiée sur plus de 10% des analyses dans le cadre de la campagne exceptionnelle 2011 dans les eaux souterraines. La présence de cette substance dans les eaux souterraines est bien connue dans la littérature notamment à travers les analyses réalisées dans les réseaux étrangers (résultats issus des réseaux NAQUA en Suisse, NAWQA aux USA, Baden-Württemberg en Allemagne et JRC pour l'Europe). Dans l'étude de l'ANSES (2011), la carbamazépine est fréquemment observée à la fois dans les eaux brutes et dans les traitées destinées à la consommation humaine.

Le kétoprofène appartient à la classe des médicaments appelés anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS). Il est utilisé également comme médicament vétérinaire. Il a été quantifié dans plus de 51% des échantillons et sur 100% des bassins investigués dans cette étude prospective à des niveaux de concentration supérieures à 0,1 µg/L, sur environ 4% des analyses. Il a été également quantifié dans les eaux souterraines (0,84% des analyses, à des niveaux de concentration supérieurs à 0,1 µg/L sur environ 0,1% des échantillons).

Pour les anxiolytiques, les résultats de l'étude prospective sont cohérents avec les données de consommation des médicaments en France récoltées en 2005 lors de cette étude de l'IRSTEA (dernière récolte systématique de données de consommation de médicaments en France). Les volumes consommés étaient indiqués dans l'ordre suivant : oxazepam > lorazepam > diazepam, ce qui est également le cas pour les fréquences de quantification observées dans l'étude prospective 2012.

L'oxazepam avait été fréquemment retrouvé dans les eaux traitées lors de l'étude de l'ANSES (2011). L'oxazepam constitue à la fois une molécule mère et un métabolite de la famille des benzodiazépines. L'oxazepam, substance non recherchée à grande envergure dans les eaux souterraines à l'étranger, avait déjà été quantifiée dans les eaux souterraines en France lors de campagnes spécifiques : en 2006-2007 DRASS (Basse-Normandie, Midi-Pyrénées et Rhône-Alpes), Agences de l'eau (Seine-Normandie et Adour-Garonne), DGS et/ou des campagnes AESN (novembre-décembre 2006 ; avril-juin 2007 ; janvier 2008 ; septembre 2008). Le diazepam n'avait été quantifié que dans les sédiments lors d'une étude conduite par le BRGM dans le bassin de l'agence de l'eau Loire-Bretagne (2008). Au cours de la même étude, le lorazepam avait été quantifié dans les eaux estuariennes à quelques dizaines de ng/L.

Quant aux hormones, l'estrone est souvent quantifiée dans le milieu aquatique en raison de la partielle conversion du 17-beta-estradiol (ainsi que d'autres hormones estrogènes) en estrone, suite au traitement dans les STEP. Dans d'autres pays également l'estrone est fréquemment quantifiée dans les eaux de surface. Lors de la campagne exploratoire organisée par le JRC (plus de 100 rivières dans 27 pays) (Loos, 2009), l'estrone avait été quantifiée dans 16% des échantillons à une concentration moyenne de 4 ng/L (valeur maximale 81 ng/L et percentile 90 10 ng/L). Le 17-beta-estradiol avait été également détecté dans tous les échantillons mais à des concentrations plus faibles ($\leq$ 2 ng/L). L'hormone synthétique, 17-alpha-éthynylestradiol, était détectée uniquement en sortie de STEP, mais sa concentration n'était pas quantifiable (LQ=1,2 ng/L).

A noter que le 17-beta-estradiol (E2) et le 17-alpha-éthynylestradiol (EE2) figurent dans la nouvelle directive 2013/39/UE²¹ comme substances candidates dans la première liste de vigilance européenne, qui vise à améliorer la collecte de données de surveillance harmonisées dans les différents états membres afin de faciliter la définition de mesures de contrôle appropriées pour ces substances.

Le dextropropoxyphène, qui était il y a quelques années un des produits analgésiques les plus consommés en France en association avec le paracétamol, a été quantifié à environ 5% des analyses, ce qui s'explique par son retrait progressif du marché suite à une recommandation en 2009 de l'Agence européenne des médicaments (EMA).

Pour ce qui concerne les fréquences de quantification des médicaments dans les sédiments, 28 substances ont été analysées dans cette matrice au cours de l'étude prospective 2012 : treize n'ont jamais été quantifiées et quinze ont été quantifiées entre 1% et 40% des mesures (Figure 44).

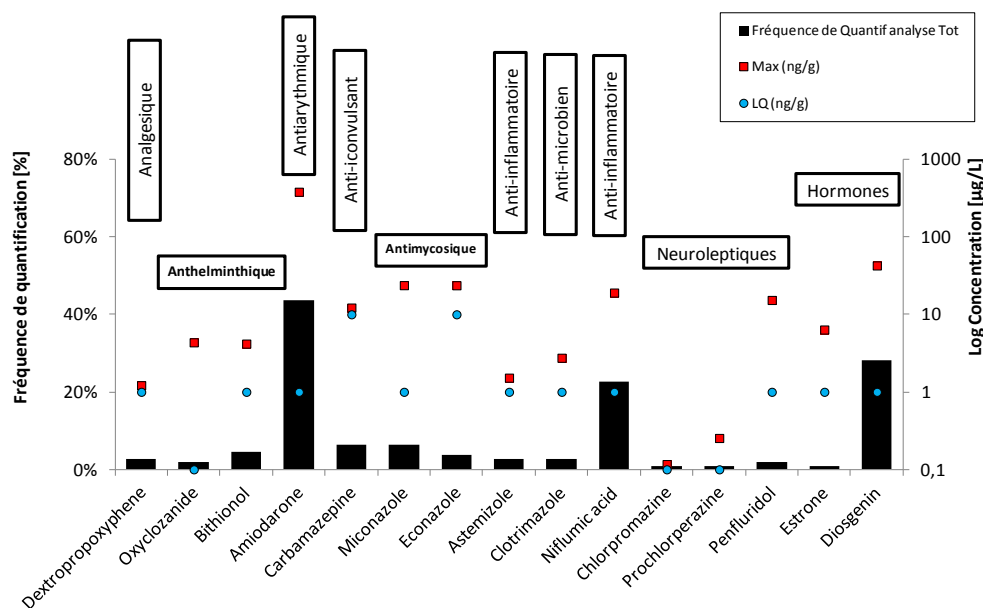


Figure 44 : Substances médicamenteuses quantifiées dans les sédiments

L'amiodarone est la substance la plus fréquemment quantifiée dans les sédiments (44% des analyses). Elle est utilisée dans le traitement de nombreux troubles du rythme cardiaque et produite à des tonnages du même ordre de grandeur que la carbamazépine (Besse et Garric, 2007). Cette substance, jamais recherchée dans l'environnement, avait été signalée dans des récentes publications (Howard and Muir, 2011) comme molécule persistante avec possibilité d'adsorption aux boues et aux sédiments en raison des propriétés physico-chimiques (Log K_{oc} et BCF élevés), ce qui a été confirmé par cette étude. Une fréquence de quantification de 0,5% a été observée dans les eaux souterraines (campagne exceptionnelle 2011).

La deuxième substance la plus quantifiée est le diosgénine (28% des analyses). Il s'agit d'une substance d'origine naturelle utilisée dans la synthèse de la cortisone, prégnénolone, progestérone, et d'autres stéroïdes. Aucune donnée d'occurrence dans le milieu aquatique ne semble à ce jour disponible dans la littérature scientifique. Les concentrations plus significatives ont été observées en correspondance des stations « agricoles ».

Pour les 13 autres résidus de médicaments quantifiés dans les sédiments, les fréquences de quantification sont nettement plus faibles (entre 6% et 1% des analyses) par rapport à amiodarone et diosgénine décrites ci-dessus. Le dextropropoxyphène, la carbamazépine et l'estrone, également quantifiées dans la matrice eau, ont été retrouvées à des fréquences de quantification moins importantes dans les sédiments. Une seule quantification est observée pour deux neuroleptiques (chlorpromazine et prochlorperazine) et pour une hormone (l'estrone).

²¹ Directive 2013/39/UE du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/1105/CE sur la définition de la nouvelle liste de substances prioritaires au niveau communautaire de la Directive Cadre Eau

3.9.4. Les perfluorés

Les alkyls perfluorés constituent un groupe extrêmement complexe, avec plus de 800 substances d'origine exclusivement anthropique utilisées depuis la fin des années '40 dans plus de 200 applications industrielles et domestiques (imperméabilisation de textiles, cuir et emballages, mousses anti-incendie, industrie électronique, synthèse de polymères fluorés, etc.). Du point de leur structure moléculaire les alkyls perfluorés peuvent être classés en trois catégories : les carboxylates (dont le principal représentant est l'acide perfluorooctanoïque, PFOA), les sulfonates (dont le principal représentant est le sulfonate de perfluorooctane, PFOS²²) et les fluoro-télomères. Très persistants et bioaccumulables, les composés perfluorés sont retrouvés dans tous les compartiments de l'environnement et dans la chaîne alimentaire. Leur présence dans l'environnement résulte de leur usage direct ou de la dégradation des leurs très nombreux précurseurs.

Une comparaison avec les données d'occurrence issues d'autres campagnes sur les PFC en France et en Europe est présentée dans le (Tableau 47).

Tableau 47 : Comparaison entre les résultats de cette étude et des résultats de la littérature pour les composés perfluorés

Etude prospective 2012	Eau				Sédiment			
	Catégorie d'eau	Nb échant.	% quant.	Réf.	Catégorie d'eau	Nb échant.	% quant.	Réf.
PFOA FQ Eau : 0,6% FQ Sed : 3,9%	Rivières (Italie) LQ (0,001 µg/L)	23	74%	Loos et al. 2008	Lac (Autriche) LQ (0,35 ng/g)	19	63%	Clara et al. 2009
	Rivières (Europe) LQ (0,001 µg/L)	122	26%	Loos et al. 2009	Lac (Suède) LQ (2,6 ng/g)	9	0%	Woldegiorgis et al., 2006
PFOA FQ Eau : 11,1% FQ Sed : 3,8%	Rivières (France) LQ (0,003 µg/L)		0%	ANSES 2011	Lac (Autriche) LQ (0,2 ng/g)	19	37%	Clara et al. 2009
	Rivières (Europe) LQ (0,001 µg/L)	122	40%	Loos et al. 2009	Lac (Suède) LQ (2,6 ng/g)	9	0%	Woldegiorgis et al., 2006
PFOA FQ Eau : 0% FQ Sed : 10,8%	Rivières (Autriche) LQ (0,00019 µg/L)	9	0%	Clara et al. 2009	Lac (Autriche) LQ (0,13 ng/g)	19	37%	Clara et al. 2009
PFOA FQ Eau : 0% FQ Sed : 0,8%	Rivière (Espagne) LQ (0,00019 µg/L)	4	25%	Ericson et al. 2008	Lac (Autriche) LQ (0,15 ng/g)	19	0%	Clara et al. 2009
	Rivière (Autriche) LQ (0,0014 µg/L)	9	0%	Clara et al. 2009	Lac (Suède) LQ (2,6 ng/g)	9	0%	Woldegiorgis et al., 2006
N-MeFOSA FQ Eau : 0% FQ Sed : 0%		-	-	-	Lac (Etats Unis) LQ (0,33 ng/g)	17	71%	Higgins et al. 2005
N-EtFOSA FQ Eau : 0% FQ Sed : 0%	Lac (Etats Unis) LQ (0,0006 µg/L)	16	0%	Boulanger 2004	Lac (Etats Unis) LQ (0,52 ng/g)	17	41%	Higgins et al. 2005
	Lac (Autriche) LQ (0,0019 µg/L)	9	0%	Clara et al. 2009	Lac (Autriche) LQ (0,27 ng/g)	19	0%	Clara et al. 2009

Six substances appartenant à cette famille ont été recherchées dans les cours d'eau en métropole (matrice eau) lors de cette étude prospective. Deux molécules n'ont jamais été quantifiées, notamment la N-méthylperfluorooctanesulfonamide (N-MeFOSA) et la N-éthylperfluorooctanesulfonamide (N-EtFOSA). Dans la même famille, la perfluorooctanesulfonamide (PFOSA) a été quantifiée uniquement dans les sédiments sur 0,78% des échantillons.

L'acide perfluoro-dodecanoïque (PFDoA) n'a jamais été quantifié dans l'eau. Il a été en revanche le plus quantifié dans les sédiments à une concentration (MEC95) de 1,3 ng/g sec (< 0,13 – 0,45 ng/g sec dans l'étude de Clara et al. (2009) en Autriche).

²² Le PFOS, substance classée comme PBT, fait aujourd'hui partie des Substances Prioritaires de la DCE (Directive 2013/39/UE).

L'acide perfluoro-decanoïque (PFDA) et l'acide perfluoro-n-undecanoïque (PFUnA) ont été quantifiés dans l'eau et dans les sédiments (PFUnA : 0,6% des échantillons dans l'eau et 5% dans les sédiments ; PFDA : 11,1% des échantillons dans l'eau et 5% dans les sédiments).

Pour ce qui concerne les résultats dans l'eau, l'étude de (Loos et al., 2009) conduite sur plus de 120 sites dans les cours d'eau européens montre des fréquences de quantification plus significatives, notamment une fréquence de quantification de 40% pour le PFDA et de 26% pour le PFUnA. Les teneurs de concentration (percentile 90) observés dans les cours d'eau européens sont de l'ordre de 1 ng/L (< 1 – 7 ng/L), alors que les valeurs de concentration retrouvées dans l'étude prospective sont autour de 2,7 ng/L (MEC95). Quant aux résultats des campagnes nationales de l'ANSES de 2009 et 2010 en France, le PFDA n'a jamais été quantifié sur les 331 échantillons d'eaux brutes de surface analysés.

Bien que les trois études aient concerné les eaux de surface avec la même performance analytique (LQ 0,001 µg/L), les objectifs étaient tout de même différents. L'étude de Loos et al. (2009) et la présente étude avaient pour objectif d'examiner la qualité des eaux de surface en Europe, sans distinction d'usage. En revanche, l'étude de l'ANSES (2010) visait des objectifs sanitaires, en se focalisant sur les eaux utilisées en tant que ressource pour la production d'eau potable. Cette différence au niveau de la stratégie d'échantillonnage peut expliquer que les données publiées par l'ANSES présentent des divergences de fréquences de quantification par rapport à notre étude et à celui de Loos et al (2009).

Dans les sédiments, les résultats de cette étude pour l'acide perfluoro-dodecanoïque (PFDoA) (le plus quantifié, 13% des échantillons), l'acide perfluoro-decanoïque (PFDA) et l'acide perfluoro-n-undecanoïque (PFUnA) (5% des échantillons pour ces deux derniers) sont cohérents avec les résultats d'autres campagnes de mesure récentes en France, notamment sur la rivière Orge (bassin de la Seine), où la substance la plus quantifiée parmi une dizaine de perfluorés était l'acide perfluoro-dodecanoïque (PFDoA) (Labadie et Chevreuil, 2011).

3.9.5. Les pesticides (PPP et biocides)

Dans cette catégorie d'usage, on compte des substances actives utilisées comme biocides et comme produits phytosanitaires (double usage), des substances utilisées uniquement comme pesticides (herbicides, fongicides et insecticides) et des substances utilisées uniquement comme biocides (par exemple, pour la lutte anti vectorielle). 24 pesticides ont été quantifiés à une fréquence supérieure à 0,1 % (environ 340 analyses par substance sur le total des trois campagnes) (Figure 45).

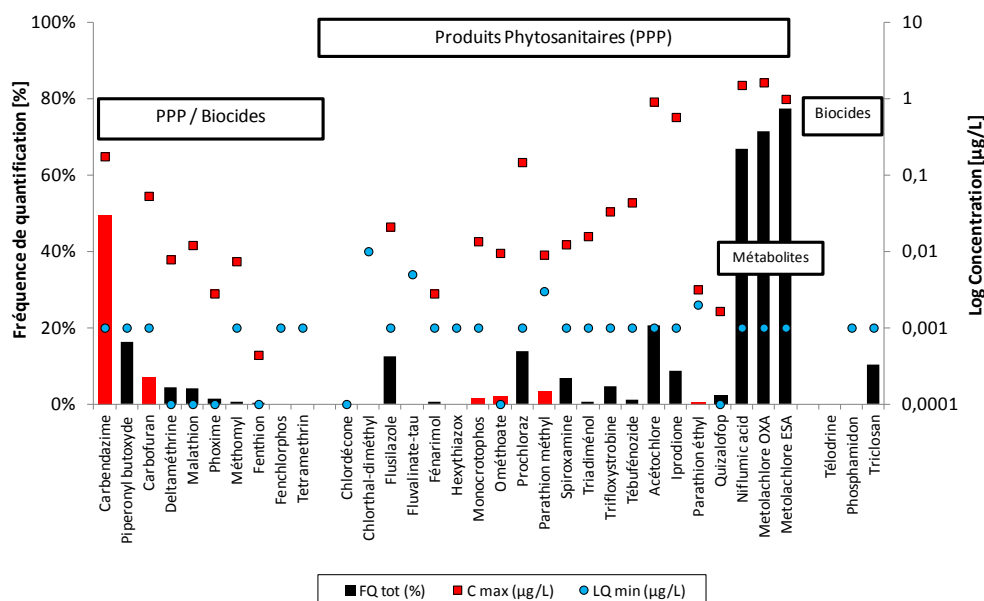


Figure 45 : Fréquence de quantification des pesticides recherchés dans la matrice eau – cours d'eau métropole (En rouge les substances interdites en 2012)

Les fréquences de quantification de ces substances sont représentées ci-dessous. Parmi elles, la carbendazime, le prochloraz et le piperonyl-butoxide sont les pesticides les plus fréquemment quantifiés dans les eaux de surface en métropole.

Parmi les 10 principes actifs utilisés à la fois comme pesticides et comme biocides, 8 ont été quantifiés au moins une fois dans les cours d'eau en métropole. Seule la tétraméthrine et le fenchlorphos n'ont jamais été quantifiés. En revanche parmi les substances à usage biocide exclusivement, seul le triclosan a été quantifié.

La carbendazime appartient à la famille des benziamidoles. Elle est utilisée comme fongicide dans les produits phytopharmaceutiques et comme biocide dans différents types de produits à usage *non agricole*. Au niveau de l'Union européenne, des restrictions et des conditions d'emploi ont été établies pour la carbendazime dans les produits d'usage agricole. Leur utilisation en tant que produits phytopharmaceutiques n'est plus autorisée depuis le 31/12/2009.

La carbendazime est persistante dans le sol et modérément persistante dans l'eau, mais il est peu probable qu'elle soit lessivée vers les eaux souterraines (*faible solubilité de 8 mg/L et mobilité modérée : Koc = 225*). Cette substance est la substance active la plus retrouvée dans l'étude prospective 2012 dans les eaux de surface au sein de la catégorie pesticides/biocides (49% des échantillons quantifiés, n=330). La carbendazime est régulièrement suivie depuis 2006 dans les eaux souterraines par les agences de l'eau. Elle y est peu fréquemment quantifiée et, lorsque les résultats sont positifs, les concentrations sont généralement faibles, inférieures au seuil 0,1 µg/L.

Des études précédentes conduites par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie montrent des données disponibles pour la carbendazime (concentration en 2003-2005 entre <LQ et 4,8 µg/L).

Le pipéronyl-butoxyde (PBO) est la deuxième substance la plus retrouvée parmi celles utilisées comme insecticides et comme biocides (>10%). Beaucoup de formulations insecticides contiennent du PBO. Il s'agit notamment d'aérosols, de répulsifs, de pédiculicides (tueurs de poux), les pesticides agricoles ou destinés au jardin (potager, fruitier, pelouse, plantes ornementales,...), les produits de lutte contre les moustiques, les traitements contre les termites, les pesticides vétérinaires et les insecticides pour les vêtements humains et la literie.

Le carbofuran, un insecticide interdit comme produit phytosanitaire mais encore utilisé en tant que biocide, a été quantifié dans la matrice eau en eaux superficielles. Ce composé présente une toxicité élevée pour les poissons.

Le deltaméthrine est un insecticide appliqué sur les céréales et sur le colza. Bien que ses propriétés physico-chimiques indiquent une solubilité dans l'eau très faible (0,2 µg/L) et une adsorption très élevée (Koc supérieur à 460000 mL/g), elle a été plus fréquemment quantifiée dans la matrice eau (4,2%) par rapport à la matrice sédiment (1%). Les évaluations des PEC (concentration prédites dans l'environnement) selon les scénarios FOCUS fournies dans un avis de l'ANSES, indiquent que les risques liés aux voies de transfert par drainage et ruissellement de la deltaméthrine sont inférieurs aux risques conduits par la dérive de pulvérisation.

Le malathion est un insecticide ou un acaricide organophosphoré utilisé pour lutter contre divers insectes et acariens sur une vaste gamme de plantes agricoles et horticoles, ainsi que pour lutter contre les moustiques, les mouches, les insectes de maison, les ectoparasites et, chez l'homme, contre les poux. En France il est également utilisé comme biocide. Il a été peu retrouvé dans la matrice eau (4,2%) dans les cours d'eau en métropole. Sur plus de 200 échantillons mesurés dans la matrice eau entre 2003-2009 dans le Rhin, aucune quantification > 0,05 µg/L n'a été observée.

L'acétochlore est la substance la plus fréquemment quantifiée (20,5% des analyses sur 330 échantillons). L'acétochlore, molécule herbicide du maïs, a été retirée du marché et son utilisation est interdite depuis le 23 juin 2013. Sa présence dans les eaux de surface était déjà documentée dans les réseaux de surveillance des agences de l'eau (2007-2009), mais à une fréquence de quantification inférieure, liée essentiellement à une limite de quantification plus élevée. Une forte augmentation de la fréquence de quantification pourrait être également liée à son interdiction. Les données de l'étude prospective sont de l'année 2012, précisément un an avant son interdiction. Cela a pu engendrer un écoulement des stocks.

Le prochloraz, une substance active du groupe des imidazoles, utilisé essentiellement sur les cultures céréalières, est la deuxième substance la plus quantifiée dans l'eau (13,9%) et également retrouvée dans les sédiments (fréquence supérieure à 10%). Cette substance avait été très peu quantifiée dans les réseaux de surveillance des agences de l'eau entre 2007 et 2009 (<1% dans l'eau et 0,1% dans les sédiments) et jamais quantifiée au cours de la campagne exceptionnelle de 2011, dans les eaux souterraines.

Cette substance est considérée comme persistante et se dissipe lentement dans les systèmes eau-sédiment. Un transfert significatif de prochloraz dans les sédiments a été observé avec un maximum de 87 % après 28 jours (avis ANSES). Cette substance est un perturbateur endocrinien suspecté.

L'iprodione se dégrade rapidement dans un système eau-sédiment. La minéralisation est négligeable (<1%). Deux molécules ont été identifiées comme majeurs métabolites: le RP 35606 (maximum de 73 % dans la phase aqueuse - mineur dans le sédiment) et le RP 30228 (maximum de 10 % dans la phase aqueuse – maximum de 80 % dans le sédiment).

La troisième substance la plus quantifiée dans l'eau est le flusilazole avec 12,4% d'analyses quantifiées (et également retrouvée dans les sédiments, à une fréquence supérieure à 15%). Il s'agit d'un fongicide essentiellement destiné au traitement du blé, de l'orge et des betteraves industrielles/fourragères. Le flusilazole se dissipe rapidement dans la phase aqueuse des systèmes eau-sédiment par adsorption sur les sédiments et il ne semble pas avoir de métabolites majeurs.

D'après un avis de l'ANSES, les concentrations mesurées dans les eaux superficielles (données de l'IFEN 1997-2004) sont inférieures à la limite de quantification (plus de 99 % des analyses). Seulement 205 analyses sur un total de 28287 avaient été quantifiées, dont 106 supérieures à 0,1 µg/L (0,10 à 8,45 µg/L). L'amélioration des performances analytiques au cours de ces dernières années pourrait expliquer la différence de résultat dans cette étude prospective 2012.

Parmi les trois substances utilisées comme biocides, seul le triclosan est quantifié dans les cours d'eau en métropole (décrit précédemment dans le chapitre « produits de soins corporels »). La télodrine et le phosphamidone sont par ailleurs interdits. Cependant, la télodrine est une substance persistante et elle a été recherchée également dans les sédiments.

Parmi les substances recherchées lors de l'étude prospective 2012, une partie a été sélectionnée lors de l'exercice de priorisation, parce que leur fréquence de quantification était inférieure à 15% et les limites de quantification insuffisamment performantes. Il en ressort qu'une dizaine de molécules (dont, par exemple, la carbendazime, l'acétolachlore, le prochloraz et le flusilazole) déjà recherchées dans les programmes de surveillance réguliers des Agences de l'Eau, ont été beaucoup plus quantifiées dans l'étude prospective 2012 grâce à l'application de méthodes d'analyse plus performants.

Pour les pesticides, 44 substances ont été analysées dans la matrice sédiment au cours de l'étude prospective 2012. Parmi ces substances, 23 ont été quantifiées au moins une fois. On observe les concentrations les plus fortes pour les 4 métabolites du DDT. Quinze substances ont été quantifiées dans au moins 1% des mesures (Figure 46).

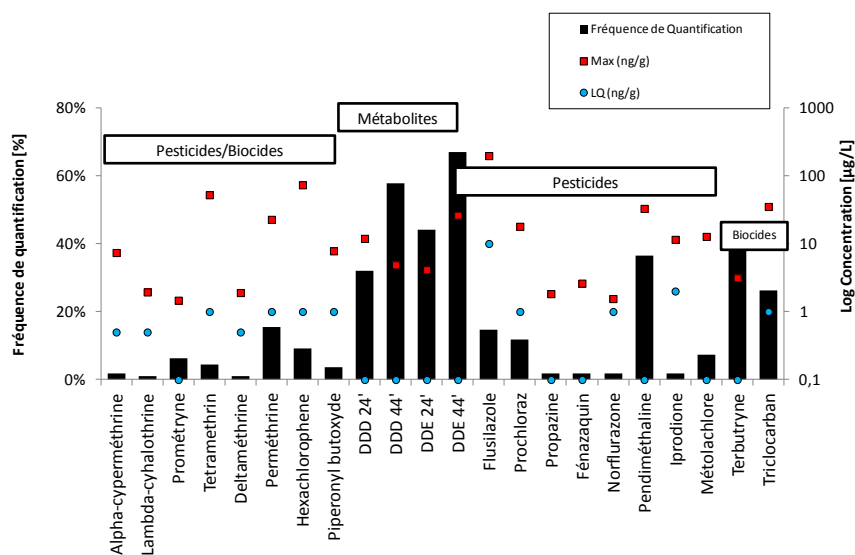


Figure 46 : Pesticides quantifiés dans la matrice sédiment (cours d'eau)

Pour ce qui concerne le DDE et le DDD, il s'agit de composés hydrophobes pour lesquels la matrice pertinente n'est pas la fraction aqueuse, mais plutôt les sédiments. Les données d'occurrence proviennent des campagnes de mesure des Agences de l'Eau effectuées sur la fraction « eau brute » (eaux de surface). Les fréquences de quantification dans l'eau restent très faibles, mais avec des quantifications dans tous les bassins.

Au sein du groupe de substances utilisées comme pesticides et comme biocides, on retrouve des insecticides (perméthrine), des fongicides (hexachlorophène) et des substances déjà quantifiées dans l'eau comme le piperonyl butoxyde.

Dans la catégorie des substances à usage phytosanitaire, les deux substances qui se démarquent en termes de taux de quantification sont le pendiméthaline et la terbutryne.

La pendiméthaline est essentiellement destinée au désherbage du blé tendre d'hiver, du blé dur d'hiver et de l'orge d'hiver. La pendiméthaline, perturbateur endocrinien suspecté et identifiée comme persistante au sens de l'annexe VI de la directive 91/414/CEE, est principalement dissipée de la phase aqueuse des systèmes eau-sédiment par adsorption sur les sédiments. Cet herbicide, quantifié dans 36% des analyses (LQ moyenne de 0,1 ng/g) lors de l'étude prospective, n'avait été quantifié que sur 0,05% des analyses selon les données de surveillance régulières des Agences de l'Eau (2007-2010) avec une LQ de 16 ng/g.

La terbutryne (qui depuis août 2013 fait partie des nouvelles Substances Prioritaires de la DCE - Dir. 2013/39/UE) est une substance active interdite comme pesticide, mais encore utilisée comme biocide en milieu urbain. Sa persistance dans l'environnement est très élevée. Elle avait été très peu quantifiée dans les réseaux des Agences de l'Eau entre 2007 et 2010 (fréquence de quantification de 1,36% dans l'eau et 0,21% dans les sédiments avec une LQ moyenne de 0,04 µg/L et 20 ng/g, respectivement). Au contraire, les résultats de cette étude montrent une fréquence de quantification bien plus élevée (43% avec une LQ de 0,1 ng/g).

Parmi les substances utilisées comme biocides, le triclocarban a été fortement quantifié (FQ >20%) lors de cette étude. Le triclocarban, utilisé comme antimicrobien dans les formulations des produits de soins corporels et des détergents, est peu soluble dans l'eau (11 mg/L à 20°C) et hydrophobe (logKow = 4,2). Comme pour le triclosan, les eaux usées constituent le vecteur principal du triclocarban dans l'environnement.

Malgré son utilisation depuis plusieurs décennies, les données sur son occurrence dans l'environnement restent rares (Halden and Paull 2004). Le mécanisme d'adsorption semble être le plus important. En effet, 90 % du triclocarban s'adsorbe sur les boues dans des expériences de simulation de traitement par boues activées (Gledhill et al., 1975 cité par (Heidler and Halden 2007)).

3.9.6. Autres produits chimiques industriels

Parmi les produits chimiques industriels, 11 retardateurs de flammes non réglementés dans la DCE au moment de l'étude prospective, ont été recherchés dans la matrice sédiment. Il s'agit de huit composés de la famille des polybromodiphényléthers (BDE), de l'hexabromobiphenyl (HBB), de l'hexabromocyclododecane (HBCDD)²³ et du tetrabromo bisphenol A (TBBPA). Il s'agit de composés hydrophobes présents presque exclusivement dans les matrices sédiment et biote et qui ont donc été recherchés uniquement dans les sédiments dans cette étude prospective.

Parmi ces composés, celui qui a été le plus fréquemment retrouvé est le décabromodiphényléther (decaBDE ou BDE-209) qui a été quantifié sur 64% des analyses dans les sédiments, sur 100% des bassins. Le decaBDE fait partie de la famille des polybromodiphényléthers, encore largement utilisés en Europe. Le decaBDE a été enregistré dans le cadre de REACH en août 2010. Interdit dans les produits électroniques depuis juillet 2008, en raison de ses effets perturbateurs endocriniens suspectés et de sa classification comme substance PBT, il est cependant encore utilisé dans les plastiques et les textiles.

Aucun dépassement de la PNEC n'a été identifié pour le decaBDE pour les sédiments sur les sites investigués. La PNEC utilisée pour calculer le ratio de risque dans cet exercice était de 1509,32 µg/Kg poids sec, valeur validée basée sur des données expérimentales. Cependant, la matrice plus pertinente pour un' évaluation du risque serait plutôt le biote (la DCE a introduit d'ailleurs dans sa révision des NQE biote pour les polybromodiphényléthers (PBDE)).

A signaler également l'hexabromobiphenyl, appartenant à la famille biphenyles polybromés (PBB) et largement utilisé dans le passé comme retardateur de flamme dans les thermoplastiques acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) utilisés dans le bâtiment, les carter de machines, les produits industriels et électriques et la mousse de polyuréthane pour la garniture automobile. L'hexabromobiphenyle est inscrit à

²³ Suite à l'approbation de la Directive 2013/39/UE du 12 août 2013, l'hexabromocyclododecane fait aujourd'hui partie de la nouvelle liste de Substances Prioritaires de la DCE

l'Annexe I du Protocole de 1998 à la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance de 1979, relatif aux polluants organiques persistants et depuis 2011 il fait partie de la liste des POPs de la Convention de Stockholm. La production et l'utilisation de cette substance chimique ont été arrêtées dans la plupart, sinon la totalité, des pays. Cependant l'hexabromobiphenyl se retrouve encore présent dans les milieux aquatiques (il a été quantifié sur environ 4% des échantillons, dans 50% des bassins dans cette étude prospective) en raison de sa persistance dans l'environnement et de son potentiel élevé de bioaccumulation et bioamplification.

L'hexabromocyclododecane (HBCDD) est enregistré dans REACH (volumes de production estimés : 10,000 - 100,000 tonnes/an). Il a été quantifié dans environ 15% des échantillons analysés. Le HBCDD fait partie des substances of very high concern (SVHC) de la réglementation REACH. Suite à l'approbation de la Directive 2013/39/UE du 12 août 2013, l'hexabromocyclododecane fait aujourd'hui partie de la nouvelle liste de Substances Prioritaires de la DCE.

Dans la famille des retardateurs de flamme bromés on retrouve également le tetrabromo bisphenol A (TBBPA), enregistré auprès de l'ECHA avec un volume de production en Europe compris entre 1,000 - 10,000 tonnes/an. Le TBBPA est utilisé comme retardateurs de flamme dans la manufacture des résines époxy et polycarbonate et des plastiques. Dérivés du bisphénol A, le TBBPA est un PE suspecté et il remplit les critères de screening comme substance PBT. Le TBBPA a été recherché dans les sédiments et il a été quantifié sur 10% des analyses (sur 50% des bassins) sans dépassement de la PNEC

Parmi les antioxydants, sont à signaler le 4-tert-butylphenol et le 4-sec-butyl-2,6-di-tert-butylphenol qui ont été quantifiés sur >70% et sur 11% des échantillons de sédiments, respectivement. Il s'agit de composés présents dans de nombreux produits de consommation (plastiques, adhésifs, peintures, revêtements, etc.).

Pour le 4-tert-butylphenol l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) a rendu en 2012 une opinion qui classait cette substance pour ses effets sur la fertilité. En cela, le 4-tert-butylphenol est susceptible d'affecter aussi bien la santé humaine que l'équilibre des populations dans les écosystèmes aquatiques. Parmi les antioxydants, mérite également d'être cité l'irganox 1076 (octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate), quantifié sur 1,5% des échantillons avec une concentration (MEC95) de 0,048 µg/L. Cette substance, déclarée à l'ECHA avec des volumes de production de plus de 10000 t/an en Europe, remplit les critères de screening comme substance PBT. Les valeurs de concentration retrouvées dans l'eau sont inférieures aux valeurs seuil estimées (11,3 µg/L), mais cette valeur n'est pas validée.

Deux substances utilisées comme additif d'essence, le plomb-triethyl (FQ 0,9% et concentration maximale 0,001 µg/L) et le plomb-diethyl (FQ 38,9% et concentration maximale 0,022 µg/L) sont présentes dans les cours d'eau français.

La 3,4-dichloroaniline a été quantifiée dans 3,6% des échantillons analysés. Parmi toutes les substances décrites dans cette section, la dichloroaniline était la seule à avoir été mesurée par les Agences de l'Eau dans le cadre des programmes de surveillance régulière. Cette substance avait été très peu quantifiée (FQ 0,1%) dans les programmes de surveillance régulière, probablement à cause d'une limite de quantification beaucoup plus élevée (0,5 µg/L contre 0,001 µg/L dans l'étude prospective 2012). Utilisée comme intermédiaire dans la synthèse du 3,4 dichlorophénylisocyanate, du propanil et autres pesticides et des polyester, la 3,4-DCA se forme aussi comme métabolite de pesticides tels que le linuron, le diuron, le propanil, le neburon, etc. Il s'agit d'une substance persistante qui fait partie des contaminants pour lesquels des effets endocriniens ont été mis en évidence (catégorie 1 pour la faune sauvage et catégorie 2 pour l'homme). Si la fréquence de quantification (>3%) n'est pas très élevée à l'échelle du territoire national, il est néanmoins important de souligner que la présence de ce composé a été constatée dans tous les bassins en correspondance des stations de mesure représentatives de pressions industrielles ou urbaines (25%) et sur deux sites (deux bassins) dans les eaux souterraines. Des niveaux de concentration supérieurs au seuil de préoccupation de 0,1 µg/L ont été observés, notamment, sur 4 sites dans les eaux de surface (max concentration 2,9 µg/L) et sur 2 sites dans les eaux souterraines (max concentration 2,1 µg/L) (FRTE, 2013).

Le decahydronaphtalène et le dibenzothiophène ont été fréquemment retrouvés dans les cours d'eau (matrice eau), respectivement à 12,4% et 10,9% des analyses effectuées.

Enfin, pour ce qui concerne les organoétains recherchés dans cette étude prospective, dans la famille des phenylétains, le diphenylétain apparaît comme le plus fréquemment quantifié dans les sédiments (54% des échantillons de la campagne de mesure de 2012 dans les eaux de surface) suivi par le monophenylétain (2% des analyses dans l'eau et 1,5% dans les sédiments) et le triphenylétain (retrouvé uniquement dans les sédiments sur 0,78% des échantillons).

Dans la famille chimique des butylétains, seul le dibutylétain a fait partie des substances recherchées dans l'étude prospective. Il ressort avec un niveau significatif de fréquence de quantification (FQ > 64%) dans les sédiments.

4. CROISEMENT DES RESULTATS EAUX DE SURFACE ET EAUX SOUTERRAINES (DOM)

Parmi les 100 molécules recherchées dans les eaux de surface DOM, 52 ont été également mesurées lors de l'étude prospective eaux souterraines 2012. Parmi ces substances, on retrouve plusieurs catégories d'usage dont les produits industriels, les plastifiants, les résidus de médicaments, les produits de soins corporels, les pesticides/biocides et les perfluorés. Sur la totalité des substances recherchées, 18 ont été quantifiées au moins une fois dans les deux catégories d'eau (Tableau 48).

Tableau 48 : Comparaison des résultats pour les substances quantifiées dans les ESU et les ESOU
Etude Prospective 2012 DOM

Catégories	Paramètre	Code CAS	ESU			ESOU		
			Fréquence de Quantif analyse Tot ESU DOM	Max (µg/L)	LQ (µg/L)	Fréquence de Quantif analyse Tot ESOU DOM	Max (µg/L)	LQ (µg/L)
Plastifiants	Bisphenol A	80-05-7	43,66%	1,33	0,001	96,25%	7,4	0,001
Plastifiants	Butyl benzyl phtalate	85-68-7	11,11%	0,05407	0,02	18,75%	0,924	0,01
Plastifiants	n-Butyl Phtalate	84-74-2	76,39%	1,45855	0,02	81,25%	1,747	0,02
Médicaments	Carbamazepine	298-46-4	52,11%	0,627	0,003	52,50%	0,97	0,0005
	Estrone	53-16-7	12,68%	0,1805	0,005	6,25%	0,9	0,005
	Ketoprofene	22071-15-4	43,66%	0,6985	0,002	15,19%	0,373	0,001
	Norethindrone	68-22-4	5,63%	0,016	0,003	8,75%	0,9	0,003
	Sulfamethoxazole	723-46-6	18,84%	0,1164	0,002	6,25%	0,354	0,002
	Ofloxacin	82419-36-1	18,31%	0,385	0,005	11,25%	0,8	0,005
	17 beta-Estradiol	50-28-2	1,41%	0,001	0,001	2,50%	0,234	0,001
	Sulfamethazine	57-68-1	1,41%	0,004	0,002	2,50%	0,444	0,002
Pesticides	Métolachlore ESA	171118-09-5	5,56%	0,0046	0,001	5,00%	0,61	0,005
	Imidaclopride	138261-41-3	25,00%	0,0006	0,0001	38,75%	0,93	0,0001
	Malathion	121-75-5	4,17%	0,017	0,0001	2,53%	0,753	0,0001
	Carbendazime	10605-21-7	39,44%	0,087	0,001	15,00%	0,6	0,001
	Métolachlore	51218-45-2	8,33%		0,001	3,75%	0,68	0,005
	Piperonyl butoxyde	51-03-6	23,94%	0,122	0,001	8,75%	0,988	0,001
Biocides	Triclosan	3380-34-5	16,90%	2,905	0,003	32,91%	0,789	0,001

Les pharmaceutiques sont la catégorie d'usage pour laquelle le nombre plus importante de substance (8) a été quantifié dans les deux catégories d'eau. Parmi ces substances, quatre, notamment la carbamazepine, le norethindrone, le 17 beta-Estradiol et la sulfamethazine, ont été retrouvées avec une fréquence de quantification dans les eaux souterraines supérieure à celle des eaux de surface.

Pour les 3 substances utilisées comme plastifiants et quantifiées dans les deux catégories d'eaux, les fréquences de quantification dans les eaux souterraines sont largement dominantes par rapport à celles des eaux de surface. Ce résultat est toutefois à prendre avec précaution compte tenu des risques de contamination sans doute plus important pour les eaux souterraines lors de l'échantillonnage du fait de l'utilisation de matériels intermédiaires par rapport aux prélèvements en eaux superficielles (Tableau 49).

Tableau 49 : Comparaison des taux de quantification ESOU et ESU DOM

Fréquence de quantification	
ESOU>ESU	ESU>ESOU
Bisphenol A Butyl benzyl phtalate n-Butyl Phtalate Carbamazepine Norethindrone 17 beta-Estradiol Sulfamethazine Imidaclopride Triclosan	Estrone Ketoprofene Sulfamethoxazole Ofloxacin Métolachlore ESA Malathion Carbendazime Métolachlore Piperonyl butoxyde

Le triclosan est lui aussi plus fréquemment quantifié dans les eaux souterraines que dans les eaux de surface. Parmi les 52 substances recherchées dans les 2 catégories d'eau, 4 ont été quantifiées seulement dans les eaux souterraines (le fénarimol, le triadimenol, le phoxime et le drospirenone) et 7 substances ont été quantifiées uniquement dans les eaux de surface continentales (Tableau 50).

Tableau 50 : Substances quantifiées uniquement dans les Eaux de surface (ESU DOM)

Paramètre	Code CAS	Fréquence de Quantification ESU DOM	Concentration Maximale (µg/L)	LQ (µg/L)
Diazepam	439-14-5	4,23%	0,00214	0,001
Lorazepam	846-49-1	4,23%	0,0242	0,01
Oxazepam	604-75-1	11,27%	0,663	0,005
Deltaméthrine	52918-63-5	2,78%	0,14959	0,0001
Parathion méthyl	298-00-0	6,94%	0,00021	0,0001
Cyclophosphamide	50-18-0	1,41%	0,00167	0,001
Métolachlore OXA	152019-73-3	2,78%	0,0031	0,001

5. CONCLUSIONS

L'étude prospective d'analyse des substances émergentes dans les eaux de surface de métropole organisée en 2012 constitue un exercice ambitieux et novateur tant sur le plan organisationnel que sur les molécules recherchées. L'objectif initial de la campagne était d'acquérir des informations nouvelles sur la présence de substances actuellement pas ou peu recherchées dans les eaux de surface avec des pressions anthropiques variées. Le nombre de points de prélèvement investigués a donc été conséquent (près de 140 cours d'eau et 19 plans d'eau) ainsi que le nombre de substances recherchées (plus de 170). Ces substances appartiennent à des familles différentes couvrant un panel important d'activités anthropiques potentiellement émettrices. Il s'agit de molécules phytosanitaires, pharmaceutiques, industrielles et de substances présentes dans des produits d'usage courant.

Toutes les molécules recherchées sont des composés organiques. 3 campagnes de prélèvement ont été organisées dans la matrice eau et une dans la matrice sédiment, en période hydrogéologique de hautes eaux pour la première, et de basses eaux pour la seconde et la troisième campagne. A l'issue de l'exercice, plus de 80 000 analyses ont été réalisées dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines des DOM.

Les méthodes développées pour la sélection des substances actuellement peu ou pas recherchées dans l'eau et / ou dans les sédiments de métropole représentent une avancée dans le domaine de l'investigation de la qualité des eaux de surface.

L'intérêt de l'étude prospective repose ainsi principalement sur l'amélioration des connaissances sur les niveaux d'occurrence de substances pharmaceutiques, industrielles et autres substances d'intérêt émergent dans les eaux de surface de métropole et des DOM.

D'un point de vue organisationnel, les retours d'expériences sur le choix des laboratoires pour l'analyse des substances, sur le déroulement des opérations de prélèvements et sur le rendu des résultats bruts d'analyses seront à prendre en compte dans le cas d'un renouvellement de cet exercice.

L'interprétation des résultats de l'étude prospective a été réalisée à l'échelle nationale principalement, mais également à l'échelle de bassin. Les principaux enseignements obtenus à ce jour sont décrits ci-dessous.

Alerte et recommandation

Dans ce type d'exercice et compte tenu du caractère relativement émergent des substances recherchées, l'impact de certaines pratiques, liées à l'échantillonnage notamment, n'est pas encore suffisamment connu et des risques de contamination lors de ces opérations existent. Les risques de contamination à l'échantillonnage identifiés à l'heure actuelle concernent principalement les phtalates, le bisphénol A et les alkyl phénols.

Il sera donc important à l'avenir et en parallèle des campagnes de surveillance qui pourraient être mises en œuvre sur ces familles de substances, de réaliser à la fois des études techniques destinées à mieux maîtriser l'impact des opérations d'échantillonnage, mais aussi d'accentuer la réalisation, dans la mesure du possible, de contrôles qualité réguliers destinés à montrer la fiabilité des résultats sur des substances particulièrement sensibles d'un point de vue des opérations d'échantillonnage et d'analyse.

5.1. CONCLUSIONS POUR LA METROPOLE

Les résultats présentés dans ce rapport concernent exclusivement la qualité chimique des eaux de surface continentales.

Globalement, sur les 82 substances recherchées dans la matrice eau, 60 (73%) ont été quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau pendant les trois campagnes de prélèvement et 23 (28%) dans les plans d'eau (une seule campagne) en métropole. Pour la matrice sédiment, 85 (63%) substances ont été quantifiées dans les cours d'eau et 59 (44%) substances dans les plans d'eau de la métropole sur les 134 recherchées. Au moins une substance pour chacune des catégories d'usage recherchées (HAP et produits de dégradation, alkyl perfluorés, plastifiants, médicaments, pesticides, additifs d'essences, antioxydants, produits industriels, produits de soins corporels) a été quantifiée. Toutes les substances retrouvées dans les plans d'eau (23 substances quantifiées dans l'eau et 59 dans les sédiments) le sont également dans les cours d'eau.

Des tendances se dessinent. Parmi les substances quantifiées dans l'eau, les **parabènes**, composés utilisés entre autre dans les produits de soins corporels et jamais recherchés dans le réseau RCS avant cette étude prospective, ont été retrouvés dans plus de 99% des échantillons ;

A signaler également en raison des importantes fréquences de quantification et des niveaux de concentration mesurés, les **phthalates** et le **bisphénol A**, utilisés comme plastifiants dans des produits de large consommation. Le diisobutyl-, le diéthyl-, le n-butyl phthalate et le bisphénol A ont été quantifiés dans plus de 50% des échantillons d'eau et le benzyl butyl phthalate dans environ 35% des échantillons de sédiments. A noter que des données pour ces substances étaient déjà disponibles dans les réseaux de surveillance, mais selon les critères utilisés dans la démarche de priorisation, leur nombre et/ou leur qualité (en termes de LQ) avaient été jugés insuffisant.

Ces substances peuvent être considérées comme « **omniprésentes** » sur le territoire. Cependant, du fait de leur large utilisation et présence dans de nombreux matériaux/produits, des risques de contamination lors de l'échantillonnage sont à considérer car cela a pu conduire à une surestimation des niveaux de concentration mesurés dans le milieu aquatique. Des études ont déjà été lancées par AQUAREF pour estimer d'éventuels biais.

25 substances utilisées dans les **produits phytosanitaires** et/ou dans les **biocides** ont été quantifiées au moins une fois **dans l'eau**, soit 76% environ des substances actives recherchées dans cette catégorie. La majorité (12 substances) a été quantifiée à une fréquence comprise entre 1% et 10%. Les seules substances quantifiées dans plus de 50% des échantillons sont **deux métabolites du S-métolachlore**. Parmi les substances quantifiées au moins une fois sur la matrice eau, 6 ne sont plus présents sur le marché et interdits à l'utilisation comme phytosanitaires: il s'agit du parathion méthyl, du parathion éthyl, de l'ométhoate (qui est cependant le principal métabolite du diméthoate encore présent sur le marché), du monocrotophos, du carbofuran et de la carbendazime (ce dernier est encore utilisé comme biocide). **L'iprodione, l'acétochlore, le metolachlore-ESA, et -OXA** sont à signaler parmi les substances retrouvées aux concentrations les plus élevées dans l'eau. Pour la matrice **sédiment**, **21 pesticides** (soit environ 50% des substances actives recherchées dans cette matrice) ont été quantifiés au moins une fois lors de l'étude prospective. Deux métabolites du DDT (**DDD 44' et DDE 44'**) ont été quantifiés sur plus de 50% des analyses dans cette matrice. Huit autres substances actives ont été quantifiées sur plus de 10% des analyses réalisées. Parmi ces composés on retrouve le **flusilazole** et le **prochloraz**, deux fongicides autorisés à l'usage et fréquemment quantifiés dans l'eau aussi bien que dans les sédiments, la **pendiméthaline**, un herbicide autorisé à l'usage, perturbateur endocrinien suspecté et identifié comme substance PBT, des **biocides** comme la **terbutryne** (interdite d'usage comme produit phytosanitaire, mais utilisée comme biocide en milieu urbain), la **perméthrine** et le **triclocarban**. Quand aux **concentrations mesurées, les valeurs maximales** les plus élevées ont été observées pour le flusilazole (déjà cité ci-dessus), l'hexachlorophène (fongicide) et la tetraméthrine (insecticide).

17 résidus médicamenteux ont été quantifiés au moins une fois **dans les eaux** de surface de métropole (matrice eau), soit environ 75% des substances actives recherchées pour cette catégorie d'usage. Quatre molécules (la **carbamazépine**, **l'acide niflumique**, **l'oxazepam** et **le kétoprofène**) ont été retrouvées dans plus de 50% des échantillons. Sont également à signaler deux hormones (un **estrogène**, **l'estrone**- et un **progestatif de synthèse**, **le norethindrone**) quantifiés sur environ 5% des analyses. **Dans les sédiments**, 15 molécules ont été quantifiées au moins une fois dans les cours d'eau en métropole, soit environ 52% des médicaments recherchés dans cette matrice. Aucune substance ne dépasse 50% de fréquence de quantification. Sont cependant à signaler 3 molécules, **l'amiodarone**, **la diosgénine** et **l'acide niflumique**, qui présentent une fréquence de quantification supérieure à 10% (avec une concentration maximale 10 fois plus importante pour l'amiodarone que pour la diosgénine). Il y a lieu de souligner que ni le diclofénac, ni l'ibuprofène n'avaient été sélectionnés pour inclusion dans l'étude prospective car au moment de la priorisation ces deux substances actives étaient candidates pour faire partie de la nouvelle liste des Substances Prioritaires de la DCE²⁴.

95% des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sélectionnés pour cette étude prospective (20 substances) ont été quantifiés au moins une fois dans les sédiments avec une fréquence de quantification comprise entre 50% et 98% des échantillons et sur 100% des bassins. Il s'agit de HAP non réglementés et pour lesquels un manque d'information sur l'occurrence dans les sédiments avait été constaté lors de la priorisation.

²⁴ Suite à l'approbation de la Directive 2013/39/UE du 12 août 2013 le diclofénac figure aujourd'hui dans la première liste de vigilance (Art. 8 ter)

Parmi les produits industriels, **11 retardateurs de flammes non réglementés** dans la DCE au moment de l'étude prospective, ont été recherchés dans la matrice sédiment. Il s'agit de huit composés de la famille des polybromodiphényléthers, de l'hexabromobiphenyl (HBB), de l'hexabromocyclododecane²⁵ (HBCDD) et du tetrabromo bisphenol A (TBBPA). Six ont été quantifiés au moins une fois dans les cours d'eau de métropole. Il s'agit de composés hydrophobes présents presque exclusivement dans les matrices sédiment et biote et qui ont donc été recherchés uniquement dans les sédiments dans cette étude prospective. Parmi ces composés, celui qui a été le plus fréquemment retrouvé est le décabromodiphényléther (BDE-209), quantifié sur 64% des analyses, suivi par le HBCDD (15% des analyses) et le TBBPA (10% des analyses).

Pour les **surfactants**, exception faite pour le 4-octylphenol-mono- et diethoxylate, tous les composés recherchés dans cette étude (famille des nonyl- et octyl-phénols) ont été quantifiés.

Enfin, dans la catégorie des **alkyl perfluorés**, sur les six composés recherchés, deux n'ont jamais été quantifiés, notamment la N-méthylperfluorooctanesulfonamide (N-MeFOSA) et la N-éthylperfluorooctanesulfonamide (N-EtFOSA). **L'acide perfluoro-decanoïque (PFDA) et l'acide perfluoro-n-undecanoïque (PFUnA)** ont été quantifiés dans l'eau et dans les sédiments. L'acide **perfluoro-dodecanoïque (PFDoA)** n'a jamais été quantifié dans l'eau. Il a été en revanche le plus retrouvé dans les sédiments. Les fréquences de quantification et les niveaux de concentration sont comparables avec ceux retrouvés dans la littérature.

Globalement sur les 33 substances faisant déjà partie des programmes de surveillance des bassins, 31 substances ont été quantifiées à une fréquence de quantification plus importante par rapport à celle enregistrée lors des programmes de surveillance réguliers.

Un dépassement des valeurs de concentration prédite sans effets sur les écosystèmes et sur l'homme via le milieu aquatique a été observé pour certaines substances.

Dans la matrice eau, 21 substances sur 60 présentent au moins un dépassement de la PNEC. Trois composés utilisés comme substances actives phytosanitaires et / ou comme biocides, l'acétochlore (herbicide récemment retiré du marché), la deltaméthrine (insecticide) et le triclosan (biocide présent dans des produits de large consommation comme les savons, les dentifrices, etc.) sont parmi les substances pour lesquelles on observe la plus forte fréquence de dépassement de la PNEC.

Pour la matrice sédiment, 50 substances sur les 85 quantifiées, ont été retrouvées au moins une fois à des concentrations supérieures à la PNEC. Parmi les substances avec la plus forte fréquence de dépassement de la PNEC on retrouve 5 HAP, suivis par un surfactant (4-nonylphenol di-ethoxylate), un pesticide (terbutryne, un herbicide interdit d'usage et qui fait aujourd'hui partie de la nouvelle liste de Substances Prioritaires de la DCE - Directive 2013/39/UE) et un résidu de médicament, l'amiodarone.

Concernant la variabilité temporelle des concentrations, les résultats des trois campagnes (printemps, été et automne) ont été comparés. La plupart des produits phytosanitaires ont été quantifiés au cours de trois campagnes, avec un taux de quantification plus élevé dans la 1ère campagne (avril-mai). Les métabolites ont, cependant, été plus fréquemment quantifiés lors de la 3ème campagne (novembre-décembre). Pour les médicaments, toutes les substances appartenant aux catégories thérapeutiques des analgésiques, antibiotiques et anticonvulsifs ont été quantifiées lors des trois campagnes, avec des taux de quantification plus élevés lors de la première ou de la deuxième campagne. Une variabilité faible ou nulle a été observée pour les plastifiants et les substances de la catégorie « produits de soins corporels » lors des trois campagnes.

Quant à la présence des substances recherchées, associée à des typologies de pressions spécifiques, pour la matrice eau, les plastifiants et des composés utilisés dans les produits de soins corporels ont été retrouvés dans plus de 95% des stations industrielles, agricoles et urbaines. Il s'agit de substances qui peuvent être considérées « omniprésentes » sur le territoire sans distinction par rapport aux pressions. Il faut cependant souligner, comme déjà rappelé auparavant, le possible risque de contamination au moment du prélèvement, pour ces familles de molécules.

Certaines substances présentent des concentrations moyennes nettement plus élevées en milieu agricole (notamment des produits de dégradation du S-métolachlore, le métolachlore ESA et le métolachlore OXA). On note une fréquence de quantification plus faible dans les stations « industrielles » seulement pour la famille des pesticides. Pour la famille des médicaments, il semblerait ne pas y avoir de différence en termes de type de pression, avec des fréquences de quantification homogènes pour les trois types de pressions.

²⁵ Suite à l'approbation de la Directive 2013/39/UE du 12 août 2013, l'hexabromocyclododecane fait aujourd'hui partie de la nouvelle liste de Substances Prioritaires de la DCE

Pour la majorité des contaminants recherchés dans les sédiments, aucun lien n'a pu être établi avec les pressions. Seuls les HAP sont majoritairement plus présents dans les stations urbaines par rapport aux stations à typologie agricole ou industrielle. Quatre autres substances appartenant à différentes familles, présentent ce type de profil : il s'agit de trois biocides utilisés en milieu urbain, la perméthrine, la terbutryne et le triclocarban et du plomb diethyl (additif d'essence).

5.2. CONCLUSIONS POUR LES DOM

Globalement le nombre de substances quantifiées est plus important pour la métropole que pour les DOM. 45 substances sur les 100 recherchées ont été quantifiées dans la matrice eau et 45 sur les 134 recherchées ont été quantifiées dans les sédiments. Les résultats obtenus dans les départements d'outre mer sont de manière générale cohérents avec ceux de la métropole (même type de substances retrouvées, exception faite du mirex et de la chlordécone). Parmi les substances retrouvées dans les cinq DOM, on observe les trois parabènes et les plastifiants. Les deux surfactants appartenant à la famille des nonylphénols, recherchés uniquement dans les cours d'eau dans les DOM, font aussi partie des molécules omniprésentes. Par rapport à la métropole, très peu des médicaments et des pesticides recherchés ont été quantifiés. 18 substances supplémentaires spécifiques aux DOM ont été recherchées, et 13 (toutes des pesticides) n'ont jamais été retrouvées. La chlordécone a été retrouvée seulement en Martinique et Guadeloupe, jamais dans les trois autres DOM.

Globalement, certaines substances ont été retrouvées spécifiquement dans certains DOM.

Substances retrouvées uniquement à la Réunion :

- 2 dans la matrice eau (perfluoro-decanoïque et le phenyl-étain).

Substances retrouvées uniquement à Mayotte :

- 2 dans la matrice eau (deltaméthrine et le diethylstilbestrol).

Substances retrouvées uniquement en Guyane :

- 1 dans la matrice eau (malathion).
- 5 dans la matrice sédiment (diisobutyl phthalate, propyl-parabène, 4-sec-butyl-2,6-di-tert-butylphenol, dibenzo(a,i)pyrene et coronene).

Substances retrouvées uniquement en Martinique :

- 2 dans la matrice eau (cyclophosphamide et 17 beta-estradiol).
- 3 dans la matrice sédiment (clotrimazole, 2-(2-(4-nonylphenoxy)ethoxy)-ethanol, somme de 3 hexabromocyclododecanes (HBCDDs).
- Le midazolam a été quantifié sur les deux matrices.

Substances retrouvées uniquement en Guadeloupe :

- 1 dans la matrice eau (sulfaméthazine).
- 2 dans la matrice sédiment (carbamazépine et plomb diethyl).

La chlordécone a été retrouvée seulement en Martinique et Guadeloupe, jamais dans les trois autres DOM.

6. PERSPECTIVES

La liste des substances d'intérêt élaborée à partir des résultats de la campagne exceptionnelle constitue une des bases de travail pour la révision des listes de substances des programmes de surveillance DCE. Les résultats de cette étude ainsi que les données de surveillance des Agences de l'Eau et des Offices de l'eau/DEAL, ont été soumises à un nouvel exercice de priorisation (effectué par le CEP) pour fournir une liste de « substances pertinentes à surveiller » dans le prochain cycle de gestion. Début 2014, le CEP a diffusé une proposition de liste, qui a été soumise à la DEB et l'ONEMA en vue d'un examen dans les GT thématiques en charge de la mise en œuvre de la DCE. Parmi ces substances, AQUAREF a identifié celles pour lesquelles des laboratoires de routine sont à ce jour capables d'atteindre des limites de quantification cohérentes avec les PNEC et les substances pour lesquelles des développements analytiques sont nécessaires.

Les résultats de l'étude prospective permettront aussi de développer et de valider, au sein du comité national d'experts priorisation (CEP), une méthode de catégorisation et de priorisation spécifique à la problématique eaux souterraines. L'arbre de priorisation développé au sein du CEP est en effet aujourd'hui exclusivement orienté vers la définition et le classement de substances d'intérêt vis-à-vis de problématiques qui concernent les eaux de surface. Les critères à prendre en compte pour répondre aux problématiques eaux souterraines étant différents, l'expérience acquise au cours de cette étude sera mise à profit afin d'orienter une partie des travaux du CEP en ce sens. De plus, les résultats de l'étude serviront à valider les schémas spécifiques proposés au sein du comité.

Parallèlement à ce rapport, l'INERIS a rédigé un retour d'expérience organisationnel et technique (les marchés, le prélèvement, l'analyse, la bancarisation et l'interprétation, coût d'analyse), qui pourra servir entre autre de base pour un futur exercice du même type.

Les premiers résultats exploités de manière globale en 2013 par les différents organismes sont destinés à être valorisés en 2014 en direction d'un large public. Parallèlement, l'INERIS et le BRGM travailleront conjointement à une exploitation approfondie des résultats, que comprendra également un croisement avec les données issues de la campagne exceptionnelle 2011 dans les eaux souterraines de métropole.

Compte tenu de l'approche R&D retenu dans cette étude et de la participation financière des différents laboratoires académiques, une valorisation scientifique (publications, participation à des colloques, etc.) est prévue à partir de l'année 2014 sur l'ensemble des substances analysées.

Les données brutes issues de cette étude prospective seront partagées dans la base de données européenne du réseau NORMAN – EMPODAT - et apporteront ainsi une contribution importante pour l'amélioration des connaissances et la fiabilisation des exercices de priorisation des contaminants émergents en Europe.

7. GLOSSAIRE

ADES	Portail national d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines
AE	Agence de l'Eau
AEAG	Agence de l'Eau Adour Garonne
AEAP	Agence de l'Eau Artois Picardie
AELB	Agence de l'Eau Loire Bretagne
AERM	Agence de l'Eau Rhin Meuse
AERMC	Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse
AESN	Agence de l'Eau Seine Normandie
ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
AQUAREF	Laboratoire de nationale de référence pour la surveillance des milieux aquatiques
BCF	Facteur de bioconcentration
BNVD	Banque Nationale des Ventes pour les Distributeurs des pesticides
BRGM	Bureau de recherches géologiques et minières
CEP	Comité Experts Priorisation des substances du milieu aquatique
CMR	Substances cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction en application de la directive 67/548/CEE.
DAE	Direction des Agences de l'Eau
DEAL	Direction de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DOM)
DEB	Direction de l'Eau et de la Biodiversité
DGS	Direction générale de la santé
DOM	Départements d'Outre Mer
DPSIR	Driving forces – Pressures – State - Impacts – Responses
DRASS	Direction régionale des affaires sanitaires et sociales
DT50	Temps de demi-vie
ECHA	European Chemicals Agency
EC50	Concentration efficace médiane
EL	Eaux littorales
EMA	European Medicines Agency
EPA	Environmental Protection Agency (US)
ESC	Eaux de surface continentales
ESOU	Eaux souterraines
FOCUS	FORum for Co-ordination of pesticide fate models and their Use
FQ	Fréquence de quantification
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
IFREMER	Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques
IPREM	Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux
IRSTEA	Institut de recherche en sciences et techniques pour l'environnement et l'agriculture
ISA	Institut des sciences analytiques
JRC	Joint Research Center

Koc	coefficient de partage carbone organique/eau. Il représente le potentiel de rétention d'une substance sur la matière organique
Kow	coefficient de partage 1-octanol/eau. Il rend compte de la tendance d'une molécule à s'accumuler dans les organismes vivants.
LHE	Laboratoire d'Hydrologie et environnement
LPTC	Laboratoire de Toxico et Physico-Chimie de l'environnement
LQ	Limite de quantification
MEC95	Toutes les concentrations maximales mesurées par site
MEDDE	Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie
NAIADES	banque nationale de la qualité des eaux de surface
NAQUA	Observation nationale des eaux souterraines Suisses
NAWQA	National Water-Quality Assessment Program (US)
NOEC	No Observed Effect Concentration (concentration la plus élevée sans effet décelable)
NORMAN	Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances
NQE	Norme de Qualité Environnementale
ONEMA	Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques
PBDE	Polybrominated diphenyl ethers
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic substances (Substances persistantes, bio-accumulatives et toxiques au sens de l'annexe XIII du règlement REACH)
PE	Perturbateur Endocrinien
PEC	Predicted Environmental Concentration (concentration prédite dans l'environnement)
PFAS	Poly- and perfluoro Alkyl Substances
PNEC	Predicted No Effect Concentration (concentration prédite sans effets)
POP	Persistent Organic Pollutants (Polluants organiques persistants)
QSAR	Quantitative Structure-Activity Relationship (relation quantitative structure à activité)
QUADRIGE	Banque des données issues du Réseau littoral de surveillance
RCO	Réseau de Contrôles Opérationnel
RCS	Réseau de contrôle de surveillance
SANDRE	Service d'administration nationale des données de référence sur l'eau
STEP	Station d'épuration des eaux usées
SUPREMA	Base de données des substances émergentes dans les eaux de surface 2012
vPvB	Very Persistent and very Bioaccumulative substances (Substances très persistantes et très bio-accumulatives au sens de l'annexe XIII du règlement REACH)

8. BIBLIOGRAPHIE

- ANSES (2011). Rapport sur la campagne nationale d'occurrence des résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine, 31 p.
- Balmer, M. E., H.-R. Buser, et al. (2005). Occurrence of Some Organic UV Filters in Wastewater, in Surface Waters, and in Fish from Swiss Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 39 (4): 953-962.
- Balmer, M. E., T. Poiger, et al. (2004). Occurrence of Methyl Triclosan, a Transformation Product of the Bactericide Triclosan, in Fish from Various Lakes in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2): 390-395.
- Besse and Garric (2008). Human Médicaments in surface waters. Implementation of a prioritization methodology and application to the french situation. *Toxicology Letters* 176. 104-123.
- Blum A. (2011) Méthodologie de sélection des points de la campagne exceptionnelle d'analyse des eaux souterraines de la métropole, BRGM, Note
- Brausch JM, Rand GM. (2011) A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*. 2011 Mar;82(11):1518-32
- Botta F. (2009) Contamination des eaux de surface du bassin versant de l'Orge par les pesticides: étude de la contribution des rejets urbains et des apports agricoles. Thèse de doctorat, Université Paris VI.
- Botta F. et Feray C. (2012) Méthodologie de sélection des points de l'étude prospective 2012, INERIS, Note
- Boulanger, B., Vargo, J., Schnoor, J.L. and Hornbuckle, K.C. (2004) Detection of Perfluorooctane Surfactants in Great Lakes Water. *Environmental Science & Technology* 38(15), 4064-4070.
- Clara, M., Gans, O., Weiss, S., Sanz-Escribano, D., Scharf, S. and Scheffknecht, C. (2009) Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: An Austrian case study. *Water Research* 43(18), 4760-4768.
- Ericson, I., Nadal, M., Van Bavel, B., Lindström, G. and Domingo, J.L. (2008) Levels of perfluorochemicals in water samples from Catalonia, Spain: Is drinking water a significant contribution to human exposure? *Environmental Science and Pollution Research* 15(7), 614-619.
- EU, 2012: Endocrine disruptors webpage - The priority list of chemicals developed within the EU-Strategy for Endocrine Disruptors; http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/index_en.htm
- EU Commission. (2007). Comm. Staff Work. Document on the implementation of the "Community Strat. for Endocrine Disruptors" - a range of subst. suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife (COM (1999) 706), (COM (2001) 262) and (SEC (2004) 1372) SEC 2007 1635. Retrieved from http://ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/sec_2007_1635_en.pdf
- FRTE 2013. Propositions pour la sélection des substances de la feuille de route transition écologique. (Rapporteur du Groupe ad hoc), Note de synthèse, Dulio V. et al.
- Howard, P.H., Muir, D.C.G., (2011) Identifying new persistent and bioaccumulative organics among chemicals in commerce II: Médicaments. *Environ. Sci. Technol.*, 45 (16), 6938-6946.
- Labadie P., Chevreuil M. (2011) Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environmental Pollution* 159, 391-397
- 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. *Environ. Pollut.* 157:561–568
- Loos, R., Locoro, G., Huber, T., Wollgast, J., Christoph, E.H., de Jager, A., Manfred Gawlik, B., Hanke, G., Umlauf, G. and Zaldívar, J.-M. (2008) Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy. *Chemosphere* 71(2), 306-313.

Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S. and Bidoglio, G. (2009) EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* 157(2), 561-568.

Martín J, Camacho-Muñoz D, Santos JL, Aparicio I, Alonso E. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *J Hazard*

Mater 2012. OECD (2007) Report Of An OECD Workshop On Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) And Precursors, Stockholm, Sweden, 20-22 November 2006. ENV/JM/MONO(2007)11, 1-82.

ONEMA (2012), Lepot B., Botta F. Prescriptions techniques pour les operations d'échantillonnage dans le cadre de l'étude prospective DOM, Rapport Final, 44 p.

Renner, R. (2006) The long and the short of perfluorinated replacements. *Environmental Science & Technology* 40(1), 12-13.

Togola, A., L. Amalric, et al. (2008). Les substances pharmaceutiques dans les eaux superficielles et souterraines du bassin Loire-Bretagne, BRGM/RP-55578-FR.

Vandenberg LN, Hauser R, Marcus M, Olea N, Welshons WV. (2007) Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reprod Toxicol.* Aug-Sep;24(2):139-77. Epub 2007 Jul 31.

Verlicchi P, Al Aukidy M, Zambello E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment — a review. *Sci Total Environ* 2012;429:123–55.

Quoc Tuc DINH (2012) Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire. Thèse de doctorat, Université Paris VI.

ANNEXE 1 : PERFORMANCES ANALYTIQUES

Nom Molécule	Code CAS	Code Sandre	Catégorie d'usage / famille chimique	ESC			EL		ESOU
				Eau	Sédi ment	Sédi ment	POC IS	SBSE	Eau
				LQ (µg/L)	LQ ng/g	LQ ng/g	LQ ng/g	LQ (µg/L) ou LD	LQ (µg/L)
4-Nonylphenol di-ethoxylate / 2-(2-(4-Nonylphenoxy)ethoxy)ethanol (NPE2O group)	20427-84-3	5346	Surfactants	1	1	1			
4-Nonylphenol mono-ethoxylate (NPE1O)	104-35-8	5345	Surfactants	5	5	5	15		
4-Octylphenol-monoethoxylate et le 4-Octylphenol-diethoxylate.	26636-32-8	6233	Surfactants		20	20	200	3	
octylphénol technique	140-66-9	à créer	Surfactants		0	0			
Chlorpyrifos-ethyl	39475-55-3	1083	Produits industriels						0,015
Prosulfocarbe	52888-80-9	1092	Produits industriels						0,005
Alachlor	15972-60-8	1101	Produits industriels						0,001
Ametryne	834-12-8	1104	Produits industriels						0,005
Aminotriazole	61-82-5	1105	Produits industriels						0,002
Atrazine	1912-24-9	1107	Produits industriels						0,001
Deethylatrazine	6190-65-4	1108	Produits industriels						0,005
N-ethylperfluorooctanesulfonamide (N-EtFOSA)	4151-50-2	6662	Alkyl perfluorés	0,001	0,5	0,5			
N-methylperfluorooctanesulfonamide (N-MeFOSA)	31506-32-8	7089	Alkyl perfluorés	0,001	0,5	0,5			
Perfluorodecanoic acid (PFDA)	335-76-2	6509	Alkyl perfluorés	0,001	0,5	0,5			
Perfluorododecanoic acid (PFDoA)	307-55-1	6507	Alkyl perfluorés	0,001	0,5	0,5			
Perfluoro-n-undecanoic acid (PFUnA)	2058-94-8	6510	Alkyl perfluorés	0,001	0,5	0,5			
Perfluorooctane sulfonamide (PFOSA)	754-91-6	6548	Alkyl perfluorés	0,001	0,5	0,5			
Diethyl phthalate (DEP)	84-66-2	1527	Plastifiants	0,03					
Benzylbutylphthalate (BBP)	85-68-7	1924	Plastifiants	0,02	10	10		8	
Bisphenol A	80-05-7	2766	Plastifiants	0,001	10	10	150	22	
Diisobutyl phthalate	84-69-5	5325	Plastifiants	0,02	10	10			
Di-n-butylphthalate (DBP)	84-74-2	1462	Plastifiants	0,02	10	10		17,4	
Dipentyl phthalate	131-18-0	2450	Plastifiants		0	0			
17-beta-Estradiol	50-28-2	5397	Médicaments	0,001			10,1		
Acetazolamide	59-66-5	7136	Médicaments	0,001					
Cyclophosphamide	50-18-0	6733	Médicaments	0,001					
Lorazepam	846-49-1	5374	Médicaments	0,01					
Ofloxacin	82419-36-1	6533	Médicaments	0,005					
Oxazepam	604-75-1	5375	Médicaments	0,005					
Phloroglucinol	108-73-6	7141	Médicaments	0,01					
Sulfamethazine	57-68-1	6525	Médicaments	0,002					
Sulfamethoxazole	723-46-6	5356	Médicaments	0,002					
Carbamazepine	298-46-4	5296	Médicaments	0,003	10	10	15		

Dextropropoxyphene	469-62-5	7137	Médicaments	0,001	1	1		
Diazepam	439-14-5	5372	Médicaments	0,001	5	5	36,5	0,7
Diethylstilbestrol	56-53-1	2628	Médicaments	0,001	1	1		
Drospirenone	67392-87-4	6757	Médicaments	0,001	1	1	102,6	
Estrone	53-16-7	5396	Médicaments	0,005	1	1	50	
Fluphenazine	69-23-8	7138	Médicaments	0,003	1	1		
Ketoprofen	22071-15-4	5353	Médicaments	0,002	10	10	16	
Mestranol	72-33-3	7139	Médicaments	0,001	2	2		5
midazolam	59467-70-8	7140	Médicaments	0,01	10	10	20,8	
Niflumic acid	4394-00-7	6870	Médicaments	0,001	1	1		
Norethindrone	68-22-4	5401	Médicaments	0,003	0	0		
prochlorperazine	58-38-8	7108	Médicaments	0,001	0,1	0,1		
timiperone	57648-21-2	7132	Médicaments	0,001	1	1	13,5	
Amiodarone	1951-25-3	6716	Médicaments		1	1		
astemizole	68844-77-9	7113	Médicaments		1	1		
Beta-sitosterol	83-46-5	7090	Médicaments					
bithionol	97-18-7	7104	Médicaments		1	1		
chlorpromazine	50-53-3	7115	Médicaments		0,1	0,1		
Clotrimazole	23593-75-1	5360	Médicaments		1	1	0,2	
Diosgenine / (20R,25R)-Spirost-5-en-3beta-ol	512-04-9	7118	Médicaments		1	1		
Econazole	27220-47-9	7119	Médicaments		10	10	0,4	
flunarizine	52468-60-7	7120	Médicaments		1	1		
Hydroxyprogesterone caproate	630-56-8	7121	Médicaments		1	1		
miconazole	22916-47-8	7130	Médicaments		1	1		
oxyclozanide	2277-92-1	7107	Médicaments		0,1	0,1		
penfluridol	26864-56-2	7096	Médicaments		1	1	4,8	
pimozide	2062-78-4	7122	Médicaments		1	1		
Tamoxifen	10540-29-1	5833	Médicaments		10	10	0,7	
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	1116	Médicaments					0,004
Bifenox	42576-02-3	1119	Médicaments					0,05
Captane	133-06-2	1128	Médicaments					0,05
Carbendazime	10605-21-7	1129	Médicaments	0,001				0,001
Carbophenothion	786-19-6	1131	Médicaments					0,05
Chlortoluron	15545-48-9	1136	Médicaments					0,001
Diazinon	333-41-5	1157	Médicaments					0,0005
Dichlorvos	62-73-7	1170	Médicaments					0,001
Diuron	330-54-1	1177	Médicaments					0,003
Fenchlorphos	299-84-3	1186	Médicaments	0,001	1	1	0,3	0,001
Fenitrothion	122-14-5	1187	Médicaments					0,001
Fluoranthene	206-44-0	1191	Médicaments					0,001
Folpel	133-07-3	1192	Médicaments					0,05
Isoproturon	34123-59-6	1208	Médicaments					0,001
Linuron	330-55-2	1209	Médicaments					0,001
Métolachlor	51218-45-2	1221	Médicaments				0,3	0,005

Métribuzin	21087-64-9	1225	Médicaments					0,001
Parathion éthyl	56-38-2	1232	Médicaments	0,002			0,8	0,002
Parathion méthyl	298-00-0	1233	Médicaments	0,0001			1,7	0,0001
Pentachlorophenol	87-86-5	1235	Médicaments					0,003
Phosalone	2310-17-0	1237	Médicaments					0,05
Propiconazole	60207-90-1	1257	Médicaments					0,001
Pyrimiphos-methyl	29232-93-7	1261	Médicaments					0,001
Terbuphos	13071-79-9	1267	Médicaments					0,05
Terbutryne	886-50-0	1269	Médicaments		0,1	0,1	39,2	1,1 0,001
Trifluraline	1582-09-8	1289	Médicaments					0,003
Chlorsulfuron	64902-72-3	1353	Médicaments					0,01
Cyprodinil	121552-61-2	1359	Médicaments					0,005
Hexaconazole	79983-71-4	1405	Médicaments					0,005
Pyrimethanil	53112-28-0	1432	Médicaments					0,05
Chlorfenvinphos	470-90-6	1464	Médicaments					0,0006
Diflubenzuron	35367-38-5	1488	Médicaments					0,001
Disulfoton	298-04-4	1492	Médicaments					0,05
Ethoprophos	13194-48-4	1495	Médicaments					0,05
Fenamiphos	22224-92-6	1499	Médicaments					0,05
Glyphosate	1071-83-6	1506	Médicaments					0,05
Propanil	709-98-8	1532	Médicaments					0,005
Propoxur	114-26-1	1535	Médicaments					0,05
Chlorpyrifos-methyl	5598-13-0	1540	Médicaments					0,0001
Biphenyl	92-52-4	1584	Médicaments					0,005
Oxadiazon	19666-30-9	1667	Médicaments					0,005
Metazachlor	67129-08-2	1670	Médicaments					0,0005
Isoxaben	82558-50-7	1672	Médicaments					0,005
Hexazinone	51235-04-2	1673	Médicaments					0,005
Flurochloridone	61213-25-0	1675	Médicaments					0,05
Cyproconazole	94361-06-5	1680	Médicaments					0,005
Chloroxuron	1982-47-4	1683	Médicaments					0,005
Bromacil	314-40-9	1686	Médicaments					0,005
Tebuconazole	107534-96-3	1694	Médicaments					0,005
Fenpropidine	67306-00-7	1700	Médicaments					0,001
Métolachlore ESA (metalachlor ethylsulphonic acid)	171118-09-5	6854	Pesticides (metabolites)	0,001				
Métolachlore OXA (metalachlor oxanilic acid)	152019-73-3	6853	Pesticides (metabolites)	0,001				
Dichlorodiphenyldichloroethane - o,p' (o,p'-DDD)(mitotane)	53-19-0	1143	Pesticides (metabolites)		0,1	0,1		0,4
Acetochlor	34256-82-1	1903	Pesticides	0,001			12	1
Carbendazime	10605-21-7	1129	Pesticides	0,001				
Carbofuran	1563-66-2	1130	Pesticides	0,001			1	5
Chlorthal-dimethyl	1861-32-1	2966	Pesticides	0,01				0,1
Cyromazine	66215-27-8	2897	Pesticides	0,001			47	
Dimethoate	60-51-5	1175	Pesticides	0,01			25,6	

Endosulfan	115-29-7	1178	Pesticides	0				10,4
Exitiazox	78587-05-0	1876	Pesticides	0,001				
Fluazifop-p-butyl	79241-46-6	1404	Pesticides	0,001		0,8		0,5
Foramsulfuron	173159-57-4	2806	Pesticides	0,0001		2		
Fosfamidone	13171-21-6	1238	Pesticides	0,001		7,5		13
Fosthiazate	98886-44-3	2744	Pesticides	0,005		1,5		1
Imidaclopride	138261-41-3	1877	Pesticides	0,0001		1,5		
Isobenzan (Telodrin)	297-78-9	1265	Pesticides	0,001				0,6
Isoxaflutole	141112-29-0	1945	Pesticides	0,001				
Malathion	121-75-5	1210	Pesticides	0,0001		0,9		0,9
Methomyl	16752-77-5	1218	Pesticides	0,001				
Monocrotophos	6923-22-4	1880	Pesticides	0,001				
Monolinuron	1746-81-2	1227	Pesticides	0,001		39,6		1,7
Omethoate	1113-02-6	1230	Pesticides	0,0001				
Parathion - ethyl	56-38-2	1232	Pesticides	0,002				0,8
Parathion methyl	298-00-0	1233	Pesticides	0,0001				1,7
phoxime	14816-18-3	1665	Pesticides	0,0001				0,2
Propachlore	1918-16-7	1712	Pesticides	0,001		15		1,2
Pymetrozine	123312-89-0	5416	Pesticides	0,001		69,7		0,5
Quizalofop	76578-12-6	2609	Pesticides	0,003				
Quizalofop ethyl P	100646-51-3	6637	Pesticides	0,001		3		0,5
Spiroxamine	118134-30-8	2664	Pesticides	0,001				
Thiram	137-26-8	1718	Pesticides	0,0001				
Triadimenol	55219-65-3	1280	Pesticides	0,001				0,3
Trifloxystrobin	141517-21-7	2678	Pesticides	0,001				0,8
alpha-cypermethrin	67375-30-8	1812	Pesticides	0,1	0,5	0,5		0,5
Chlordecone	143-50-0	1866	Pesticides	0,0001	0,1	0,1		6
Deltamethrin	52918-63-5	1149	Pesticides	0,0001	0,5	0,5		0,5
Fenarimol	60168-88-9	1185	Pesticides	0,001	1	1	5,2	0,2
Fenchlorvos	299-84-3	1186	Pesticides	0,001	1	1		0,3
Fenthion	55-38-9	1190	Pesticides	0,0001	0,1	0,1		0,5
Flusilazole	85509-19-9	1194	Pesticides	0,001	10	10	11,9	0,5
Iprodione	36734-19-7	1206	Pesticides	0,001	2	2	3,5	2
Métolachlore + S-Métolachlore (somme isomères)	51218-45-2 + 87392-12-9	à créer	Pesticides	0,001	0,1	0,1		
Piperonyl butoxide	51-03-6	1709	Pesticides	0,001	10	10		
Prochloraz	67747-09-5	1253	Pesticides	0,001	1	1	24,2	0,5
Tau-fluvalinate (Somme Isomères)	102851-06-9	1193	Pesticides	0,005	10	10		0,5
Tebufenozide	112410-23-8	1895	Pesticides	0,001	1	1		
tetramethrine	7696-12-0	5921	Pesticides	0,001	1	1		0,8
Triclocarban	101-20-2	6989	Pesticides	0,001	1	1		
Triphenyl-étain compounds – Triphenyl-étain acetate (Fentin acetate)	900-95-8	6372	Pesticides					
Benfluralin	1861-40-1	1112	Pesticides		1	1		0,9
Dichlorodiphenyldichloroethane	72-54-8	1144	Pesticides		0,1	0,1		0,3

- p,p' (TDE)							
Dichlorodiphenyldichloroethylen e - o,p' (2,4'-DDE)	3424-82-6	1145	Pesticides	0,1	0,1		0,4
Dichlorodiphenyldichloroethylen e - p,p' (DDE 44')	72-55-9	1146	Pesticides	0,1	0,1		0,5
Dicofol ²⁶	115-32-2	1172	Pesticides	18	18		0,8
Difethialone	104653-34-1	2983	Pesticides	1	1		
dimoxystrobine	149961-52-4	5748	Pesticides	10	10		1
Fenazaquin	120928-09-8	2742	Pesticides	0,1	0,1		0,2
Fenpropatrin	39515-41-8	1188	Pesticides	1	1		0,3
Flubenzimine	37893-02-0	1488	Pesticides	0	0		
hexachlorophene	70-30-4	5776	Pesticides	1	1		
Lambda cyhalothrine	91465-08-6	1094	Pesticides	0,5	0,5		
leptophos	21609-90-5	5785	Pesticides	1	1		0,6
methoprene	40596-69-8	5653	Pesticides	1	1		0,4
Methoxychlor	72-43-5	1511	Pesticides	1	1		2,5
Mirex	2385-85-5	5438	Pesticides	0,1	0,1		0,5
Norflurazon	27314-13-2	1669	Pesticides	1	1	15	1
Pendimethalin	40487-42-1	1234	Pesticides	0,1	0,1		0,7
Permethrin	52645-53-1	1523	Pesticides	1	1		
Procymidon	32809-16-8	1664	Pesticides	4	4		0,5
profluralin	26399-36-0	5823	Pesticides	1	1		0,6
Prometryn	7287-19-6	1254	Pesticides	0,1	0,1		0,7
Propazine	139-40-2	1256	Pesticides	0,1	0,1	30	0,5
Pyriproxyfen	95737-68-1	5499	Pesticides	4	4		0,2
Spinosad	168316-95-8	5610	Pesticides	10	10		
Terbutryn	886-50-0	1269	Pesticides	0,1	0,1	39,2	1,1
trans-nonachlor	39765-80-5	7097	Pesticides	1	1		0,5
Imazalil	35554-44-0	1704	Pesticides				0,005
Piclorame	1918-02-1	1708	Pesticides				0,01
Piperonyl butoxyde	51-03-6	1709	Pesticides	0,001	10	10	0,001
Propachlor	1918-16-7	1712	Pesticides	0,001		15	1,2 0,001
Fluroxypyr	69377-81-7	1765	Pesticides				0,008
Diflufenican	83164-33-4	1814	Pesticides				0,003
Cadusafos	95465-99-9	1863	Pesticides				0,05
Carbosulfan	55285-14-8	1864	Pesticides				0,005
Clofentezine	74115-24-5	1868	Pesticides				0,001
Hexythiazox	78587-05-0	1876	Pesticides	0,001			0,001
Metconazole	125116-23-6	1879	Pesticides				0,005
Difenoconazole	119446-68-3	1905	Pesticides				0,001
Irgarol	28159-98-0	1935	Pesticides				0,001
Azoxystrobine	131860-33-8	1951	Pesticides				0,0005

²⁶ Le dicofol fait maintenant partie des nouvelles Substances Prioritaires de la DCE (Dir. 2013/39/UE) avec une NQE de 33 µg/kg dans le biote.

asulame	3337-71-1	1965	Pesticides				0,001
isazofos	42509-80-8	1976	Pesticides				0,05
Fipronil	120068-37-3	2009	Pesticides				0,0005
Anthraquinone	84-65-1	2013	Pesticides				0,05
Azaconazole	60207-31-0	2014	Pesticides				0,005
Clomazone	81777-89-1	2017	Pesticides				0,0005
Terbuthylazine déséthyl	30125-63-4	2045	Pesticides				0,005
Quizalofop éthyl P + Quizalofop éthyl	100646-51-3	6637	Pesticides	0,001	3	0,5	0,001
Aminomethylphosphonic acid (AMPA)	1066-51-9	2083	Pesticides				0,05
Dimetachlor	50563-36-5	2546	Pesticides				0,005
Ethinylestradiol	57-63-6	2629	Pesticides				0,01
S-Métolachlore	87392-12-9	2974	Pesticides				0,1
Perfluorooctanoic acid (PFOA)	335-67-1	5347	Pesticides				0,001
Diclofenac	15307-86-5	5349	Pesticides				0,002
Ibuprofen	15687-27-1	5350	Pesticides				0,001
Naproxen	22204-53-1	5351	Pesticides				0,001
Acetaminophen (paracetamol)	103-90-2	5354	Pesticides				0,009
Trimethoprim	738-70-5	5357	Pesticides				0,001
Simvastatin	79902-63-9	5358	Pesticides				0,01
Atenolol	29122-68-7	5361	Pesticides				0,001
Metoprolol	37350-58-6	5362	Pesticides				0,001
Propranolol	525-66-6	5363	Pesticides				0,009
Furosemide	54-31-9	5364	Pesticides				0,008
Gemfibrozil	25812-30-0	5365	Pesticides				0,001
Bezafibrate	41859-67-0	5366	Pesticides				0,001
Fenofibrate	49562-28-9	5368	Pesticides				0,002
Alprazolam	28981-97-7	5370	Pesticides				0,001
Bromazepam	1812-30-2	5371	Pesticides				0,001
Fluoxetine	54910-89-3	5373	Pesticides				0,001
Zolpidem	82626-48-0	5376	Pesticides				0,005
Testosterone	58-22-0	5384	Pesticides				0,001
4-androstenedione	63-05-8	5385	Pesticides				0,001
17 beta-Estradiol	50-28-2	5397	Pesticides	0,001	10,1		0,001
Progesterone	57-83-0	5402	Pesticides				0,001
Clofibric acid	882-09-7	5408	Pesticides				0,005
Sotalol	3930-20-9	5424	Pesticides				0,001
Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	375-85-9	5977	Pesticides				0,001
Fipronil sulfone	120068-36-2	6260	Pesticides				0,005
Fipronil sulfide	120067-83-6	6261	Pesticides				0,005
Caffeine	58-08-2	6519	Pesticides				0,001
Erythromycin-H2O	114-07-8	6522	Pesticides				0,05
Tylosine	1401-69-0	6523	Pesticides				0,1
Ofloxacin	82419-36-1	6533	Pesticides	0,005			0,005
Clarithromycin	81103-11-9	6537	Pesticides				0,005

Ciprofloxacin	85721-33-1	6540	Pesticides				0,007
Perfluorooctane sulfonate (PFOS)	1763-23-1	6560	Pesticides				0,001
Lincomycin	859-18-7	6570	Pesticides				0,001
Sulfathiazole	72-14-0	6572	Pesticides				0,005
Galaxolide	1222-05-5	6618	Pesticides				0,03
Losartan	114798-26-4	6699	Pesticides				0,005
Amoxicilline	26787-78-0	6719	Pesticides				0,05
Carbamazepine 10,11-epoxide	36507-30-9	6725	Pesticides				0,01
Ifosfamide	3778-73-2	6727	Pesticides				0,05
Metronidazole	443-48-1	6731	Pesticides				0,005
Acetylsalicylic acid	50-78-2	6735	Pesticides				0,01
Penicillin G	61-33-6	6752	Pesticides				0,01
Metformine	657-24-9	6755	Pesticides				0,005
Sulfadiazine	68-35-9	6758	Pesticides				0,005
Ampicilline	69-53-4	6759	Pesticides				0,01
Norfloxacin	70458-96-7	6761	Pesticides				0,005
Levonorgestrel	797-63-7	6770	Pesticides				0,001
Valproic Acid	99-66-1	6787	Pesticides				
Doxycycline	564-25-0	6791	Pesticides				0,01
Alachlor ESA	142363-53-9	6800	Pesticides				0,001
N,N-dimethyl-N'-p-tolylsulfamide (DMST)	66840-71-9	6824	Pesticides				0,001
Fenofibric acid	26129-32-8	6844	Pesticides				0,01
Oxytetracycline	79-57-2	6850	Pesticides				0,05
Métolachlore OXA (metalachlor oxanilic acid)	152019-73-3	6853	Pesticides	0,001			0,005
Métolachlore ESA (metalachlor ethylsulphonic acid)	171118-09-5	6854	Pesticides	0,001			0,005
Alachlor OXA	171262-17-2	6855	Pesticides				0,001
Acetochlor ESA (t-sulfonic acid)	187022-11-3	6856	Pesticides				0,001
Acetochlor OXA (t-oxanilic acid)	194992-44-4	6862	Pesticides				0,001
1-Hydroxyibuprofène	53949-53-4	7011	Pesticides				0,05
2-hydroxy-ibuprofene	51146-55-5	7012	Pesticides				0,005
Pravastatin	81131-70-6	6771	Pesticides				0,01
Ethyl-parabène	120-47-8	6644	Produits de soins corporels	0,0005			
Methyl-parabène	99-76-3	6695	Produits de soins corporels	0,03			
4-Methylbenzylidene camphor	36861-47-9	6536	Produits de soins corporels	0,001	1	1	
Propyl-parabène	94-13-3	6693	Produits de soins corporels	0,0008	0,1	0,1	
Triclosan	3380-34-5	5430	Produits de soins corporels	0,003	20	20	4,7
6-deisopropyl atrazine (=DIA)	1007-28-9	1109	Produits de soins corporels				0,001
Benzo(a)pyrene	50-32-8	1115	Produits de soins corporels				0,007
Dibenzothiophene	132-65-0	3004	HAP & produits de dégradation	0,001	1	1	0,5
1-Methylpyrene	2381-21-7	7111	HAP & produits de dégradation		0,1	0,1	0,3
1-Nitropyrene	5522-43-0	7125	HAP & produits de dégradation		10	10	0,5
3-Methylcholanthrene	56-49-5	7100	HAP & produits de dégradation		1	1	0,2

6-Methylchrysene	1705-85-7	7112	HAP & produits de dégradation	0,1	0,1	0,2
Anthanthrene	191-26-4	7102	HAP & produits de dégradation	1	1	0,5
Benzo(e)pyrene	192-97-2	1460	HAP & produits de dégradation	0,1	0,1	0,5
Benzo(g,h,i)fluoranthene	203-12-3	3002	HAP & produits de dégradation	0,1	0,1	0,2
Benzo(j)fluoranthene	205-82-3	1733	HAP & produits de dégradation	0,1	0,1	0,5
benzo[c]phenanthrene	195-19-7	7114	HAP & produits de dégradation	0,1	0,1	0,2
Chrysene, 1-methyl-	3351-28-8	7116	HAP & produits de dégradation	0,1	0,1	0,2
coronene	191-07-1	7095	HAP & produits de dégradation	10	10	0,5
Dibenzo (a,l) pyrene	191-30-0	7091	HAP & produits de dégradation	1	1	0,5
Dibenzo(a,c)anthracene	215-58-7	7105	HAP & produits de dégradation	1	1	0,2
Dibenzo(a,e)pyrene	192-65-4	7093	HAP & produits de dégradation	1	1	4,5
Dibenzo(a,h)pyrene	189-64-0	7092	HAP & produits de dégradation	1	1	2,5
Dibenzo(a,i)pyrene	189-55-9	7094	HAP & produits de dégradation	1	1	6
dibenzo(a,j)anthracene	224-41-9	7106	HAP & produits de dégradation	1	1	0,5
Triphenylene	217-59-4	7124	HAP & produits de dégradation	0,1	0,1	1
7,12-Dimethylbenz(a)anthracene	57-97-6	6164	Autres catégorie d'usage	0,1	0,1	0,3
3,4-dichloroaniline	95-76-1	1586	Produits industriels	0,001	1	1
Decahydronaphtalene (Dekalin)	91-17-8	7117	Produits industriels	0,001	0,1	0,1
Diphenyl-étain compounds - Diphenylstannane – Diphenyl-étain dihydride	1011-95-6	2887	Produits industriels	0,001	0,1	0,1
Monophenyl-étain compounds – Monophenyl-étain - Phenylstannane	2406-68-0	2889	Produits industriels	0,001	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7-Hexachloronaphtalene	103426-96-6	7109	Produits industriels	0,1	0,1	
Dibutyltin compounds - Dibutyltin oxide	818-08-6	7074	Produits industriels	0,2	0,2	
diethylPb	24952-65-6	7020	Additif d'essence(metabolites)	0,001	0,2	0,2
triethylPb	5224-23-7	7022	Additif d'essence(metabolites)	0,001	0,2	0,2
Tetraethyl lead	78-00-2	3362	Additif d'essence	0,001	0,1	0,1
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromodiphenyl ether (BDE-209)	1163-19-5	1815	Retardateurs de flamme	1	1	
2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether (BDE-183)	207122-16-5	2910	Retardateurs de flamme	0,2	0,2	
2,2',3,4,4'-pentabromodiphenylether (BDE-85)	182346-21-0	2914	Retardateurs de flamme	0,2	0,2	2,8
2,2',4,5'-Tetrabromodiphenylether (BDE-49)	60044-24-8	7085	Retardateurs de flamme	0,2	0,2	1
2,2',6,6'-Tetrachlorobisphenol A	79-95-8	7098	Retardateurs de flamme	1	1	0,5
2,3',4,4'-Tetrabromodiphenylether (BDE-66)	84303-45-7	2918	Retardateurs de flamme	0,2	0,2	0,5
3,4-Dibromodiphenylether (BDE-12)	83694-71-7	7127	Retardateurs de flamme	0,2	0,2	

4,4'-Dibromodiphenylether (BDE-15)	2050-47-7	2804	Retardateurs de flamme	0,2	0,2		
Hexabromobiphenyl	36355-01-8	1922	Retardateurs de flamme	0,1	0,1		
Hexabromocyclododecane (HBCDD) Somme (alpha beta gamma)	25637-99-4	7128	Retardateurs de flamme	1	1		
Tetrabromo bisphenol A (TBBPA)	79-94-7	7131	Retardateurs de flamme	5	5	0,5	
Irganox 1076	2082-79-3	7129	Antioxydants	0,001			
2,6-Di-tert-butylphenol	128-39-2	7134	Antioxydants	0,1	1	1	0,5
2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol	2668-47-5	7099	Antioxydants	1	1		
3,5-Di-tert-butylphenol	1138-52-9	7135	Antioxydants	1	1	0,5	
4-sec-Butyl-2,6-di-tert- butylphenol	17540-75-9	7101	Antioxydants	1	1		

ANNEXE 2 : NOTE D'EXPLOITATION DES RESULTATS DE L'ETUDE PROSPECTIVE

Ref : DRC-12-127331-05319A

04/02/2013

NOTE

OBJET : PROPOSITION D'UN CADRE POUR L'EXPLOITATION DES DONNEES
« SUBSTANCES EMERGENTES » DANS LE CADRE DE L'ETUDE PROSPECTIVE 2012

Fabrizio Botta
Ingénieur études & recherche en qualité de l'eau

En collaboration avec
Valeria Dulio (INERIS)
Alain Abarnou (IFREMER)
Benjamin Lopez (BRGM)

Présentation générale du contexte de l'étude prospective 2012

Le plan d'action national pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques par les micropolluants, publié en octobre 2010 prévoit, dans son action 16, la mise à jour des listes de substances qui doivent faire l'objet d'une surveillance. Par ailleurs, le plan national sur les résidus de médicaments publié en mai 2011, prévoit une étude prospective permettant de rechercher des résidus de médicaments dans les eaux. La révision des programmes de surveillance doit intervenir en octobre 2014,

C'est dans ce cadre que la Direction de l'Eau et de la Biodiversité (DEB) du ministère en charge de l'écologie a initié pour 2012 une étude prospective dans les eaux de surface (continentales et littorales) de métropole et des DOM, et dans les eaux souterraines des DOM (une étude similaire dans les eaux souterraines de métropole s'est déroulée en 2010-2011).

Les principaux objectifs de cet exercice sont les suivants :

- acquérir des connaissances, représentatives à l'échelle nationale, sur la présence de "molécules émergentes",
- disposer de données complémentaires sur des molécules déjà surveillées, mais dont les matrices sur lesquelles s'opère aujourd'hui la surveillance ne sont pas pertinentes ou alors pour lesquelles les limites de quantification de la surveillance méritent des examens complémentaires.

S'agissant d'une opération de type national et de nature R&D, l'ONEMA a été désigné maître d'ouvrage et en assure la plus grande partie du financement. Il s'appuie, selon leur domaine de compétence, sur des opérateurs publics (INERIS, BRGM et IFREMER) et les acteurs locaux pour en assurer la mise en œuvre technique. Une mission d'appui technique visant à l'exploitation des données de cette étude selon la catégorie de masse d'eau a été confiée par la DEB aux différents organismes d'AQUAREF :

- Cours d'eau pour la métropole et pour les DOM : INERIS
- Plan d'eau pour la métropole et pour les DOM : INERIS
- Eaux Littorales pour la métropole et pour les DOM : IFREMER
- Eaux souterraines pour les DOM : BRGM

Les données seront qualifiées préalablement à l'exploitation par chaque organisme, à partir de données qui seront stockées dans une base de données dédiée de l'INERIS (pour les eaux de surface continentales).ou dans ADES (eaux souterraines) et QADRIGE (Eaux littorales)

La base de l'INERIS (SUPREMA 2012) pour les eaux de surface continentales n'est pas publique mais des accès limités avec login et mot de passe sont possibles pour les membres du COPIL. S'agissant d'une étude nationale, il n'est pas souhaitable que les interprétations des résultats soient faites par bassin avant la fin de l'étude.

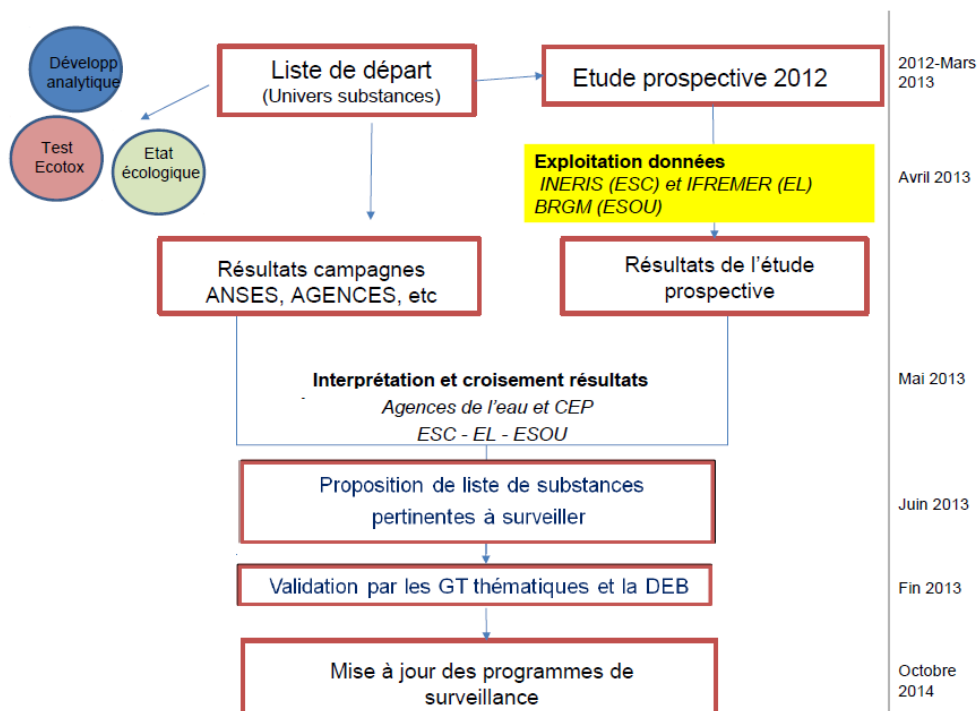


Figure 1 : Schéma de positionnement de l'étude dans le contexte de priorisation

Il est à noter que l'exploitation des résultats de cette étude est de deux natures :

- les résultats chiffrés en matière de quantification/concentration dans les milieux aquatiques (exploitation présentée dans cette note) ;
- le retour d'expérience qui peut être fait de cette étude en matière de procédure (du marché, en passant par le prélèvement, l'analyse, la bancarisation et l'interprétation, coût d'analyse ou nécessité de disposer d'appareil de mesure spécifique...) et qui devra aboutir à des propositions faites par AQUAREF et le comité de pilotage, pour améliorer la surveillance de manière générale (au niveau communautaire : exercice de liste de vigilance, RCS ou future étude prospective à programmer si cette démarche devenait cyclique) ,

Les résultats de cette étude ne seront pas utilisés directement pour fournir une liste de substances pertinentes à surveiller dans le prochain cycle de gestion. En effet, ils seront soumis au CEP dans le cadre de son mandat pour la mise en œuvre de la démarche de priorisation des substances, qui diffusera une proposition de liste qui sera soumise à la DEB et l'ONEMA en vue d'un examen dans les GT thématiques en charge de la mise en œuvre de la DCE. A noter : le CEP pourra, sur la base de l'analyse des substances déjà surveillées depuis plusieurs années, proposer que certaines substances ne soient plus surveillées. Il pourra également identifier les substances pour lesquelles des méthodes analytiques plus performantes doivent être particulièrement développées, ou « vulgarisées ». Le schéma ci-dessus permet de situer comment se positionnent les travaux d'exploitation de l'étude prospective en cours vis-à-vis des futures listes de substances à surveiller.

- Les propositions en matière de retours d'expérience sur les procédures seront également discutées dans les GT thématiques DCE.
- A l'issue de l'ensemble de ces discussions, la liste des substances pertinentes à surveiller sera actée par circulaire de la DEB dans le cadre de la révision des programmes de surveillance qui interviendra en octobre 2014 avec les prescriptions correspondantes (matrice pertinente, performances analytiques requises,...). Les retours d'expérience seront valorisés sous forme de guides, ou orientations techniques à définir (exemple : contenu de la fiche de terrain à remplir lors du prélèvement).

L'objet de cette note vise l'interprétation des résultats. Une autre note sur les retours d'expérience est également à prévoir...

Exploitation des données concernant les eaux de surface continentales

Note rédigée par l'INERIS – Fabrizio Botta et Valeria Dulio (20/12/2012) – campagnes métropole et DOM

1. Exploitation qualitative des données

L'INERIS envisage de procéder tout d'abord à une première exploitation très macroscopique des données issues de chaque point de mesure au niveau national pour les cours d'eau et les plans d'eau.

Les résultats obtenus pour les molécules recherchées dans les matrices eaux et sédiments nous permettront d'établir la présence ou non de chaque substance, à des niveaux détectables. Ainsi, cette première vue d'ensemble permettrait de mettre en évidence :

- Le nombre total de mesures par catégorie d'eau et par matrice ;
- Le nombre total de mesures validées par l'expert INERIS (par catégorie d'eau et par matrice), ²⁷
- Nombre et liste des substances jamais quantifiées (cours d'eau/plan d'eau et par matrice) :
- Ensemble de substances qui n'auront jamais été retrouvées à des concentrations supérieures à la limite de quantification. Pour les familles regroupant plusieurs isomères, la famille sera considérée comme non quantifiée si les isomères de cette famille sont, eux-mêmes, non quantifiés.

2. Exploitation quantitative des données

2.1. Substances quantifiées (par matrice) :

- Fréquence de quantification de chaque substance supérieure à la LQ
- Concentration minimum, moyenne (arithmétique), médiane, percentile 90, concentration maximale de chaque substance. Pour les données inférieures à la LQ, deux scénarios seront pris en compte : (i) valeur = LQ/2 ; (ii) valeur = LQ. Le calcul de la médiane sera basé sur le principe du classement des n données de la série par rang $i_{(0-1)}$. La médiane des valeurs classées correspond au rang $i_{0,5} = (n+1)/2$. Par ce calcul, les valeurs reportées inférieure à la limite de quantification seront prises en compte, la médiane pouvant prendre la valeur < LQ.

2.2. Calcul d'un indicateur d'alerte (par matrice) :

- Fréquence de dépassement ($\sum n / N$) de la valeur guide (**PNEC**) de chaque substance, avec les modalités de calcul suivantes :
 - n = Nb de sites avec $\text{Conc}_{\text{max station}} / \text{PNEC} > 1$ pour une substance i ;
 - N = Nb total de sites avec analyses pour une substance i ;

Ce calcul permettrait de mettre en évidence des relations éventuelles entre les polluants et la présence des « pressions significatives » sur un bassin. Ainsi, une fréquence de dépassement élevée pourrait être associée à la présence de **sources de pollutions suffisamment nombreuses** (ou étendues s'agissant des pollutions diffuses), ainsi que **suffisamment intenses** (teneurs >PNEC) sur le bassin en question ;

- Degré de dépassement de la valeur guide de chaque substance :

Degré de dépassement de la PNEC = percentile 95 ($\text{Conc}_{\text{max station}}$) / PNEC.

- Ce calcul sera fait également aussi avec la moyenne (afin de ne pas avoir qu'un scénario de pire cas).

Le choix d'utiliser la valeur maximale au niveau de la station, $\text{Conc}_{\text{max station}}$, par rapport à la valeur moyenne permettrait de :

- 1) réduire la sous-estimation des risques pour les molécules avec des régimes d'émission intermittents (par exemple les pesticides), en se positionnant dans une situation de « pire cas » dans une logique de sélection de futures substances pertinentes ;

²⁷ 1. Un expert INERIS a vérifié toutes les données reçues concernant les sédiments et les eaux de surface.. La validation a été effectuée à l'aide du logiciel « SUPREMA » spécialement développé pour cette étude. Le logiciel effectuait d'abord une revue et émettait des remarques sur les données reçues (problème température, valeur rendues >100 LQ,...). L'expert vérifiait alors chaque donnée en contrôlant particulièrement les points correspondants aux remarques de l'automate. Cet exercice permettait ainsi de déterminer toutes données anormales (erreur de frappes, problèmes de limite de quantification,...). Chaque donnée a donc ainsi été validée pour être considérée pour l'exploitation.

2) éviter l'utilisation des données <LQ;

3. Distribution géographique des contaminants par bassin

Etude de la distribution géographique des substances afin de déterminer si la contamination peut être considérée comme étant ubiquiste ou spécifique à certaines régions et/ou DOM. Une exploitation au niveau national sera réalisée ainsi que par bassin métropolitain et par DOM (un croisement entre les résultats de Guadeloupe et de Martinique) est aussi souhaité.

4. Exploitation par rapport aux PRESSIONS

Les données issues de cette étude seront également exploitées en tenant compte de la typologie des stations (critères établis dans la note de l'INERIS d'octobre 2011 – Réf. DRC-11-118951-10042A).

Pour rappel, les stations en eaux de surface (métropole) ont été réparties de la manière suivante :

- stations de référence : 20% ;
- stations « grands bassins / pressions spécifiques » (pressions urbaines, pressions industrielles et pressions agricoles) : 64% ;
- stations « problème état écologique » : 16%.

Une attention particulière sera portée sur les résultats non attendus, notamment sur la cohérence entre substance et pression.

Pour chaque catégorie de stations il est prévu de calculer le nombre de substances et/ou famille quantifiées.

4.1. Croisement de l'information « stations de référence » vs « nombre de quantification »

Pour les stations dites de « référence », stations sur lesquelles aucune pression n'est identifiée, il est prévu de calculer le nombre de substances et/ou famille quantifiées. Ceci permettra de savoir si des pressions ponctuelles « non maîtrisées » sont à l'origine d'une contamination de ces stations.

4.2. Croisement de l'information « état écologique » vs « indicateurs d'alerte »

Pour chaque station, les indicateurs **d'alerte** décrits précédemment (fréquence de dépassement de la norme de qualité et degré de dépassement de la norme de qualité de chaque substance) seront croisés avec les données sur l'état écologique de chaque station (stations RCS et RCO).

4.3. Croisement de l'information « grands bassins/pression spécifique » vs « fréquence de quantification »

- Pour les stations « pressions spécifiques » (pressions urbaines, pressions industrielles et pressions agricoles), il est prévu de calculer, pour chaque typologie, le nombre de stations sur lesquelles une substance a été quantifiée au moins une fois (exemple dans la figure ci-dessous, par famille de polluants). Cette représentation permettra de mettre en évidence des possibles incohérences entre le type de substance (famille d'usage) et la pression dominante aux points où elle a été majoritairement quantifiée. Ces « focus » pourraient favoriser le montage d'études plus locales afin de contraindre les sources de contaminations et/ou les phénomènes particuliers non expliqués à l'échelle globale des bassins et des DOM.

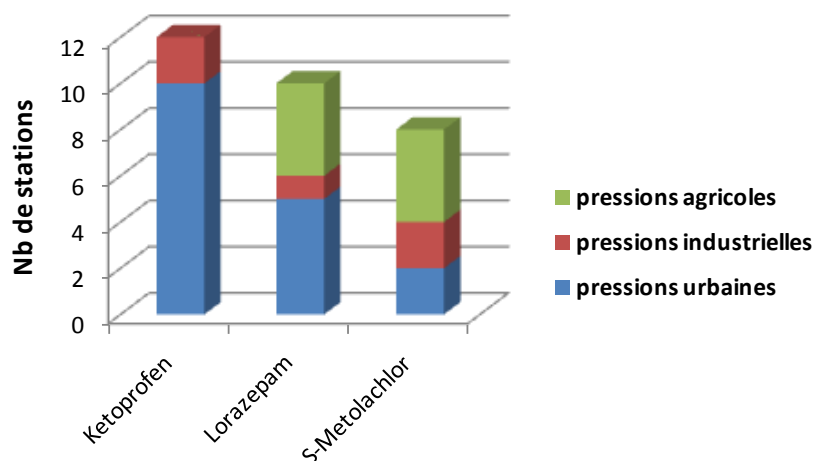


Figure 2 : Exemple de traitement de données par typologie de pression

5. Exploitation de type temporel (contamination saisonnière)

Une comparaison entre les résultats issus des 3 campagnes eau sera effectuée pour observer des tendances saisonnières et/ou des quantifications ponctuelles pour chaque substance, à l'échelle nationale et par bassin.

6. Croisement des résultats pour molécules recherchées sur 2 supports (Eau et sédiment)

Une comparaison des résultats obtenus pour une même molécule sur les différents supports sera effectuée afin de déterminer quelle matrice de suivi doit être conservée.

Exploitation des données concernant les eaux littorales

Note rédigée par l'IFREMER – campagnes métropole et DOM

L'exploitation des données recueillies passera par plusieurs étapes, qui permettront de s'assurer de la qualité des résultats finaux. Sur les principes et la démarche, elle sera proche de celle effectuée pour les eaux de surface. Cette interprétation des données sur les eaux littorales concernent **tous** les résultats obtenus par l'ensemble des approches : analyse de sédiments, utilisation d'échantillonneurs ponctuels (technique SBSE, annexe A) ou intégratifs (POCIS, annexe B)

1. Qualification des données

L'Ifremer s'assurera notamment que les mesures sont exploitables vis-à-vis des critères suivants

- Caractéristiques de l'échantillonnage,
- Nombre de valeurs significatives (supérieures aux seuils de détection),

Nombre de mesures permettant une exploitation des résultats. (nombre de mesures quantifiées, nombre de mesures détectées mais inférieures à la LQ), A l'issue de cette phase, un premier bilan pourra être fait afin de déterminer des zones géographiques où la poursuite de l'exploitation des mesures recueillies n'est plus pertinente ou reste toujours pertinente.

2. Analyse de la typologie des mesures

Il s'agit ici de pouvoir se faire une idée :

- De la fréquence d'apparition des différentes substances,
- De leurs éventuels dépassements de seuils et notamment des valeurs guide (il est à noter qu'il n'y a pas de seuils pour la plupart de substances recherchées).

Pour ce faire, l'Ifremer propose de produire (quand les données le permettent) des graphiques pour les différents points échantillonnés faisant apparaître les substances « intéressantes » et leur positionnement par rapport aux seuils choisis.

3. Mise en relation des mesures / pressions

Au moyen de la production de cartes de localisation des points de mesures, l'Ifremer fera état des liens pouvant exister entre les mesures réalisées et les pressions pouvant influencer les données obtenues. Il s'en suivra une exploitation détaillée avec :

a) Exploitation à l'échelle de chaque bassin/DOM et par rapport aux pressions

Les données sédiment seront exploitées selon les mêmes règles que celles utilisées pour l'exploitation des eaux de surface (INERIS), avec notamment :

- A l'échelle de chaque bassin/DOM : substances quantifiées, substances jamais quantifiées, calcul d'un indicateur d'alerte et distribution géographique des contaminants ;
- Par rapport aux pressions : croisement de l'information « stations de référence » vs « nombre de quantification », croisement de l'information « état écologique » vs « indicateurs d'alerte », croisement de l'information « pression spécifique » vs « fréquence de quantification ».

Exploitation des données concernant les eaux souterraines

Note rédigée par le BRGM – Benjamin Lopez (20/10/2012) - campagne DOM

1. Exploitation qualitative des données

Une première exploitation des données sera effectuée selon les mêmes principes que ceux utilisés pour l'exploitation des résultats en eaux de surface (INERIS).

Les résultats obtenus pour les molécules recherchées dans les matrices eaux et sédiments nous permettront d'établir la présence ou non de chaque substance, à des niveaux détectables. Ainsi, cette première vue d'ensemble permettrait de mettre en évidence :

- Le nombre total de mesures par DOM;
- Nombre et liste des substances jamais quantifiées ;
- Ensemble de substances qui n'auront jamais été retrouvées à des concentrations supérieures à la limite de quantification. Pour les familles regroupant plusieurs isomères, la famille sera considérée comme non quantifiée si les isomères de cette famille sont, eux-mêmes, non quantifiés.

2. Exploitation quantitative des données

2.1. Substances quantifiées

A l'échelle de chaque DOM (Substances quantifiées, Substances jamais quantifiées et Distribution géographique des contaminants). Les concentrations minimum, moyenne (arithmétique), médiane, percentiles et maximale de chaque substance quantifiée seront calculées. Pour le calcul des moyennes, deux scénarii seront pris en compte : (i) $< LQ = LQ/2$ et (ii) $< LQ = LQ$. Le calcul de la médiane sera basé sur le principe du classement des n données de la série par rang $i_{(0-1)}$. La médiane des valeurs classées correspond au rang $i_{0,5} = (n+1)/2$. Par ce calcul, les valeurs reportées inférieure à la limite de quantification seront prises en compte, la médiane pouvant prendre la valeur $< LQ$.

2.2. Comparaison par rapport à des valeurs de référence

En complément des travaux d'interprétation exposés précédemment, il est proposé, pour les eaux souterraines spécifiquement, de comparer les résultats de la campagne exceptionnelle avec des valeurs seuils lorsqu'elles existent. En effet, les PNEC ne pouvant s'appliquer directement aux eaux souterraines*, d'autres valeurs de références devront être recherchées pour les comparer aux résultats d'analyses. La norme de qualité pour les eaux souterraines fixée dans la réglementation (arrêté du 17 décembre 2008, arrêté « eau potable » du 11 janvier 2007 et liste des valeurs seuils nationales par défaut en particulier) sera utilisée en priorité. On pourra également utiliser, en l'absence de réglementation française ou européenne, une norme internationale (OMS par exemple). On distingue ainsi 3 cas de figure :

- Cas n°1 : norme réglementaire française ou européenne (arrêté du 17 décembre 2008; liste des valeurs seuils nationales par défaut ; arrêté « eau potable » du 11/01/2007)
 - Pesticides essentiellement (valeur seuil 0,1 µg/L)
 - Pesticides actuellement non surveillés pourtant quantifiés dans les ESO ?
 - Métabolites actuellement surveillés suffisants ? Autres métabolites dans les ESO avec dépassement de norme possible ?
- Cas n°2 : norme internationale (OMS par ex.)
 - Exemples : toluène, chloroforme, dichloroéthane
- Cas n°3 : aucune norme réglementaire actuellement
Pharmaceutiques et autres substances émergentes essentiellement

Dans le cas n°3 spécifiquement, les valeurs de concentrations relevées dans les eaux souterraines permettront d'« être prêt » pour la mise en œuvre de normes futures et constitueront un « Etat zéro » d'occurrence et de niveau de contamination au niveau national. Il sera ainsi intéressant de comparer ces valeurs de concentrations avec celles rencontrées dans d'autres pays ayant réalisé les mêmes investigations (pays européens en particulier).

*Si l'indicateur PEC/PNEC est très pertinent pour exploiter les résultats de la campagne eaux de surface, cet indicateur n'est pas directement utilisable dans les eaux souterraines. En effet, la biodiversité de ces deux milieux est trop différente pour pouvoir utiliser la PNEC (définie pour les eaux de surface) comme indicateur écotoxicologique des eaux souterraines. Néanmoins, dans les environnements où un lien fort entre les eaux souterraines et les eaux de surfaces est identifié, l'indicateur PEC/PNEC pourra être utilisé.

En conclusion, le résultat fourni sera (comme pour les ESC):

- Fréquence de dépassement ($\sum n / N$) de la valeur de référence de chaque substance, avec les modalités de calcul suivantes :
 - $n = \text{Nb de sites avec } \text{Conc}_{\text{max station}} / \text{valeur de référence} > 1 \text{ pour une substance } i ;$
 - $N = \text{Nb total de sites avec analyses pour une substance } i ;$
- Degré de dépassement de la valeur de référence de chaque substance :

3. Distribution géographique et temporelle des contaminants par bassin

L'étude de la distribution géographique et temporelle des contaminants permettra de déterminer si la contamination peut être considérée comme ubiquiste ou spécifique à certains DOM. La représentation cartographique des résultats de la campagne exceptionnelle sera réalisée par substances ou famille de substances (regroupement selon l'usage, les propriétés intrinsèques), pour les hautes eaux et les basses eaux. Ainsi, les questions que nous tenterons de résoudre sont :

- existe-t-il des molécules émergentes présentes dans tous les types de masses d'eau des DOM et dans des contextes de pressions différents ? Cela impliquera une étude de la distribution géographique des substances afin de déterminer si la contamination peut être considérée comme étant ubiquiste ou spécifique à certains DOM.
- à l'inverse, existe-t-il des contaminations très localisées à l'échelle de certains DOM ou des substances spécifiques à certains secteurs ?;
- existe-t-il des différences importantes entre basses eaux et hautes eaux qui justifieraient à l'avenir un suivi plus fin des variations saisonnières ?.

4. Exploitation par rapport aux PRESSIONS/TYPOLOGIE AQUIFERES

4.1. Exploitation à l'échelle de chaque DOM et par rapport aux pressions

A partir de la connaissance des types de pressions principales qui affectent les points de prélèvement (pressions urbaines, pressions industrielles et pressions agricoles), il est prévu de représenter, pour chaque substance quantifiée, le nombre de stations sur lesquelles elle est quantifiée en fonction du type de pression dominante en ces points. Cette représentation permettra de mettre en évidence des possibles incohérences entre le type de substance (famille d'usage) et la pression dominante aux points où elle a été majoritairement quantifiée. Ces « focus » pourraient favoriser le montage d'études plus locales afin de contraindre les sources de contaminations et/ou les phénomènes particuliers non expliqués à l'échelle globale des DOM.

4.2. Couplage avec la typologie d'aquifère et les conditions physico-chimiques

Les typologies des aquifères dans lesquels sont prélevées les eaux souterraines peuvent constituer des éléments explicatifs de la présence ou de l'absence de certaines substances. Il conviendra donc, pour les eaux souterraines, de classer les points de prélèvements en fonction des contextes géologiques. Il pourra ainsi être comparé le nombre, le type et les concentrations des substances quantifiées entre les différentes typologies d'aquifères identifiées.

De plus, il sera intéressant de relever les caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines (T°, pH, redox/O₂, ions majeurs) où des substances de la campagne exceptionnelle seront quantifiées. En effet, il pourrait ainsi être montré des conditions physico-chimiques favorables à la présence de telles ou telles substances dans les eaux souterraines.

5. Couplage avec la campagne métropole et les travaux de priorisation du CEP

Le parallèle avec les résultats de la campagne ESO métropole (environ 50 molécules concernées) permettra de vérifier si les substances émergentes les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines sur le territoire métropolitain sont similaires à celles observées dans les DOM. Dans le cas où des différences importantes seraient mises en évidence, une comparaison approfondie des types de pressions et/ou des types d'aquifères et de chimie des eaux sera engagée afin de rechercher les facteurs pouvant expliquer ces différences.

Il est enfin proposé d'utiliser les résultats des campagnes eaux souterraines (métropole et DOM) afin :

- d'adapter le schéma national de priorisation des substances (CEP) défini à l'heure actuelle pour les eaux de surface uniquement ;
- de valider le futur schéma de priorisation des substances adapté pour au domaine de la contamination des eaux souterraines (élaboration du schéma ESOU intégré dans les actions du CEP en 2013).

Les scores déterminés par le CEP pour les eaux de surface seront affectés aux substances quantifiées dans les eaux souterraines. Une attention particulière sera alors portée aux substances à faible score CEP pourtant quantifiées dans les eaux souterraines. Cet exercice aidera à d'identifier les paramètres actuels de scoring non pertinents pour une application aux eaux souterraines. Il permettra d'élaborer des pistes pour l'élaboration du futur schéma de priorisation ESOU en ciblant notamment les paramètres à adapter ou à supprimer. A terme, les résultats des campagnes eaux souterraines seront réutilisés afin de valider le nouveau schéma de priorisation ESOU élaboré en 2013.

Exploitation des données (toutes catégorie d'eau)

Le chef de projet de l'étude prospective coordonnera l'ensemble des exploitations et se chargera également de faire un croisement des résultats sur toutes les catégories d'eau, afin d'avoir une vue d'ensemble, pour identifier la présence ou absence d'une substance toutes catégories d'eau confondues. Une journée de travail est prévue entre les trois organismes d'AQUAREF pour mutualiser les résultats de l'exploitation. Les laboratoires seront également associés à l'exploitation des données.

Perspectives à partir des résultats de l'étude (Juin 2013)

Les résultats issus de cette exploitation des données (figure 1) seront ensuite mis en perspective et soumis à l'avis des experts et du CEP. La proposition de liste de molécules pertinentes à surveiller dans le prochain cycle de gestion sera produite après le croisement des résultats de cette étude prospective 2012 avec d'autres études :

- Substances "pertinentes" déjà surveillées dans le cadre du PNAR et de la circulaire ESU 2006
- Etude prospective eaux souterraines 2011 ;
- Campagne exceptionnelle sur les médicaments et sur les perfluorées dans l'eau (ANSES 2011) ;
- Campagnes régionales par bassin des agences de l'eau ;
- Autres programmes de mesures (programmes de recherche, études sur des bassins versants pilotes, etc...)

Cela à condition que les données soient mises à disposition avant fin Avril 2013.

Une comparaison sera également effectuée entre les données issues de cette étude et celle de la base de données RCS/RCO 2007-2009, cette dernière ayant été utilisée pour la priorisation des substances pour cette étude.

L'ensemble de ces informations seront croisées en tenant compte également des limites analytiques identifiées pour les différentes campagnes de mesure (par exemple, vérifier que la non-quantification d'une substance dans d'autres programmes de mesure soit expliquée par des limites de quantification insuffisantes par rapport à la valeur de la PNEC).

Pour les molécules qui auront fait l'objet d'une investigation sur la matrice eau ainsi que sur la matrice sédiment (cas des eaux de surface continentales), une comparaison sera effectuée entre les fréquences de quantification et les niveaux de concentrations dans les deux matrices afin de confirmer la/les matrice(s) la/les plus pertinente(s).

ANNEXE 3 : ANALYSE STATISTIQUE

Résultats du traitement statistique des données issues des analyses en cours d'eau - matrice eau

Paramètre	Code CAS	LQ (µg/L)	Moyenne (µg/L) Valeur < LQ = LQ/2	Moyenne (µg/L) Valeur < LQ = LQ	Médiane (µg/L) Valeur < LQ = LQ/2	Médiane (µg/L) Valeur < LQ = LQ	Max (µg/L)	Percentile 90 (µg/L)	PNEC (µg/L)
Diisobutyl phthalate	84-69-5	0,02	1,04	1,04	0,65	0,65	16,07	2,07	1,6
Bisphenol A	80-05-7	0,001	0,149	0,174	0,026	0,026	11,600	0,24	0,27
Diéthyl phtalate	84-66-2	0,03	0,19	0,19	0,08	0,08	10,89	0,31	2,5
Dichloroaniline-3,4	95-76-1	0,001	0,125	0,230	0,010	0,020	2,935	1,08	0,0094
n-Butyl Phtalate	84-74-2	0,02	0,10	0,10	0,04	0,04	2,09	0,29	0,001
Oxazepam	604-75-1	0,005	0,166	0,167	0,040	0,040	2,010	0,71	2,46
Métolachlore OXA	152019-73-3	0,001	0,044	0,044	0,005	0,005	1,623	0,10	9,112
2-(3-trifluorométhylphényloxy)nicotinamide	4394-00-7	0,001	0,032	0,033	0,004	0,004	1,538	0,11	1,07
Méthyl-parabène	99-76-3	0,03	0,07	0,07	0,05	0,05	1,03	0,12	0,01
Métolachlore ESA	171118-09-5	0,001	0,045	0,046	0,009	0,009	0,984	0,14	100
Acétochlore	34256-82-1	0,001	0,020	0,021	0,001	0,001	0,908	0,16	0,4
Ofloxacin	82419-36-1	0,005	0,032	0,045	0,002	0,004	0,906	0,26	31,8
Piperonyl butoxyde	51-03-6	0,001	0,006	0,007	0,001	0,001	0,644	0,05	1,862
Ketoprofène	22071-15-4	0,002	0,021	0,021	0,003	0,004	0,572	0,08	0,1
Iprodione	36734-19-7	0,001	0,004	0,004	0,001	0,001	0,571	0,06	0,3
Carbamazépine	298-46-4	0,003	0,029	0,029	0,004	0,004	0,540	0,08	0,0027
Ethyl-parabène	120-47-8	0,0005	0,0763	0,0763	0,0590	0,0590	0,4200	0,13	6,8
Propyl-parabène	94-13-3	0,0008	0,0197	0,0197	0,0130	0,0130	0,3810	0,03	0,1
1,3,5-Benzenetriol	108-73-6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,23	0,17	3,452
Triclosan	3380-34-5	0,003	0,010	0,014	0,002	0,003	0,214	0,10	21,283
Butyl benzyl phtalate	85-68-7	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,20	0,08	0,0006
Carbendazime	10605-21-7	0,001	0,008	0,009	0,002	0,003	0,175	0,03	0,1
Prochloraz	67747-09-5	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,147	0,02	0,008
Acide perfluoro-decanoïque	335-76-2	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,133	0,002	0,04
Estrone	53-16-7	0,005	0,007	0,011	0,003	0,005	0,099	0,05	0,0008
Sulfaméthazine	57-68-1	0,002	0,002	0,003	0,001	0,002	0,088	0,008	25,3
Sulfaméthoxazole	723-46-6	0,002	0,006	0,006	0,001	0,002	0,081	0,03	21,3
Lorazépam	846-49-1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	0,05	0,094
Decahydronaphtalène	91-17-8	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,068	0,002	82
Carbofuran	1563-66-2	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,053	0,02	0,003
Irganox 1076	2082-79-3	0,001	0,120	0,240	0,007	0,013	0,048	0,04	1,9
Tébufénozide	112410-23-8	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,044	0,004	0,002

Trifloxystrobine	141517-21-7	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,033	0,005	1
Acetazolamide	59-66-5	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,032	0,006	0,0053
Dibenzothiophène	132-65-0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,025	0,002	0,64
Plomb diethyl	24952-65-6	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,022	0,007	0,008
Dextropropoxyphène	469-62-5	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,022	0,005	0,66
Flusilazole	85509-19-9	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,021	0,008	0,0047
Norethindrone	68-22-4	0,003	0,002	0,004	0,002	0,003	0,018	0,01	0,042
Triadiménol	55219-65-3	0,001	0,003	0,007	0,001	0,001	0,016	0,01	0,015
Monocrotophos	6923-22-4	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,014	0,01	1,67E-05
Spiroxamine	118134-30-8	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,012	0,005	5,55E-05
Malathion	121-75-5	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0121	0,0006	7,50E-06
Ométhoate	1113-02-6	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0095	0,006	4,74
Quisalofofop	76578-12-6	0,003	0,005	0,011	0,002	0,003	0,009	0,005	0,0021
Deltaméthrine	52918-63-5	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0078	0,004	0,006
Méthomyl	16752-77-5	0,001	0,003	0,006	0,000	0,001	0,007	0,0006	0,0001
Diazepam	439-14-5	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	0,003	0,0056
Parathion éthyl	56-38-2	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,003	0,003	0,35
Cyclophosphamide	50-18-0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,74
Fénarimol	60168-88-9	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,003	0,0025
Phoxime	14816-18-3	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0028	0,0002	0,0073
Diethylstilbestrol	56-53-1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,00081
4-Méthylbenzylidène camphor	36861-47-9	0,001	0,010	0,021	0,001	0,001	0,002	0,002	8,36
Parathion méthyl	298-00-0	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0017	0,0002	0,0008
17 beta-Estradiol	50-28-2	0,001	0,008	0,015	0,001	0,001	0,002	0,001	2,655
Acide perfluoro-n-undecanoïque	2058-94-8	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	-	47,8
Phenyl-étain	2406-68-0	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	-	28,9
Plomb triethyl	5224-23-7	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	2,02
Fenthion	55-38-9	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0004	0,0004	10,3

Résultats du traitement statistique des données issues des analyses en plan d'eau - matrice eau

Paramètre	Code CAS	Nb analyses	LQ (µg/L)	Moyenne (µg/L) Valeur < LQ = LQ/2	Moyenne (µg/L) Valeur < LQ = LQ	Médiane (µg/L) Valeur < LQ = LQ/2	Médiane (µg/L) Valeur < LQ = LQ	Max (µg/L)	Percen tile 90 (µg/L)	PNEC (µg/L)
Diisobutyl phthalate	84-69-5	18	0,02	1,398	1,009	1,398	1,009	7,173	2,25	100
Diéthyl phtalate	84-66-2	18	0,03	0,323	0,101	0,324	0,101	1,747	0,58	31,8
Ethyl-parabène	120-47-8	18	0,0005	0,1968	0,1150	0,1968	0,1150	1,3470	0,25	8,359
n-Butyl Phtalate	84-74-2	18	0,02	0,150	0,071	0,151	0,071	1,017	0,26	0,74
Métolachlore ESA	171118-09-5	18	0,001	0,042	0,001	0,042	0,001	0,528	0,03	43
Métolachlore OXA	152019-73-3	18	0,001	0,029	0,001	0,029	0,001	0,250	0,01	16,6
Propyl-parabène	94-13-3	18	0,0008	0,0288	0,0150	0,0288	0,0150	0,2300	0,03	2,655
Bisphenol A	80-05-7	18	0,001	0,068	0,045	0,105	0,045	0,222	0,05	1,6
Méthyl-parabène	99-76-3	18	0,03	0,076	0,051	0,076	0,051	0,216	0,13	47,76 1
Ketoprofene	22071-15-4	18	0,002	0,011	0,002	0,012	0,004	0,133	0,01	3,452
Butyl benzyl phtalate	85-68-7	18	0,02	0,019	0,010	0,027	0,020	0,110	0,05	0,27
Oxazepam	604-75-1	18	0,005	0,008	0,003	0,010	0,005	0,050	0,02	25,34 3
Carbendazime	10605-21-7	18	0,001	0,003	0,002	0,004	0,002	0,017	0,01	0,015
Estrone	53-16-7	18	0,005	0,004	0,003	0,007	0,005	0,012	0,01	1,862
Ofloxacin	82419-36-1	18	0,005	0,092	0,002	0,181	0,004	0,012	0,01	4,74
2-(3-trifluoromethylphenoxy) nicotinamide	4394-00-7	18	0,001	0,002	0,001	0,003	0,001	0,012	0,006	0,558
Carbamazepine	298-46-4	18	0,003	0,003	0,000	0,003	0,001	0,010	0,009	2,5
Triadiménol	55219-65-3	18	0,001	0,004	0,001	0,008	0,001	0,007	0,007	1
Plomb diethyl	24952-65-6	18	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	0,004	10
Sulfamethoxazole	723-46-6	18	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	1,9
Phenyl-étain	2406-68-0	18	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,003	0,003	21,29 4
Acétochlore	34256-82-1	18	0,001	0,004	0,001	0,007	0,001	0,001	0,001	0,006
Dibenzothiophène	132-65-0	18	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	-	1,07

Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

Ineris
Parc Technologique Alata
BP 2
60550 Verneuil-en-Halatte
03 44 55 66 77
www.ineris.fr