

Année de programmation 2014 – Convention ONEMA - Opérateurs 2013-2015



# Valorisation des résultats des campagnes prospectives pour l'amélioration des connaissances sur les polluants organiques dans les milieux aquatiques

## Exploitation approfondie et conjointe des données issues de la campagne exceptionnelle 2011 et de l'étude prospective 2012

rapport final

### *Auteurs*

**Fabrizio Botta (INERIS) et Benjamin Lopez (BRGM)**

*En collaboration avec*

**Anne-Christine Le Gall (INERIS) et  
Jean-Philippe Ghestem (BRGM)**

**Février 2016**

- **Auteurs**

**Fabrizio Botta**, Chef de projet INERIS, [fabrizio.botta@ineris.fr](mailto:fabrizio.botta@ineris.fr)

**Benjamin Lopez**, Chef de projet BRGM, [b.lopez@brgm.fr](mailto:b.lopez@brgm.fr)

**Anne-Christine Le-Gall**, Ingénieur d'étude INERIS, [anne-christine.le-gall@ineris.fr](mailto:anne-christine.le-gall@ineris.fr)

**Jean-Philippe Ghestem**, Chef de projet BRGM, [jp.ghestim@brgm.fr](mailto:jp.ghestim@brgm.fr)

- **Correspondants**

**Onema : Pierre-François Staub**, chargé de mission, [pierre-francois.staub@onema.fr](mailto:pierre-francois.staub@onema.fr)

- **Autres contributeurs**

**Anne MORIN**, adjointe à la direction des risques chroniques (INERIS), [anne.morin@ineris.fr](mailto:anne.morin@ineris.fr)

**Droits d'usage** : libre

**Niveau géographique** : national

**Couverture géographique** : France

**Niveau de lecture** : experts

## 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 équivalents 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.

RAPPORT D'ÉTUDE 12/2015  
N° - DRC-15-136939-12174A

### Valorisation des résultats des campagnes prospectives pour l'amélioration des connaissances sur les polluants organiques dans les milieux aquatiques

### Exploitation approfondie et conjointe des données issues de la campagne exceptionnelle 2011 et de l'étude prospective 2012

	Rédaction	Vérification	Approbation
<b>NOM</b>	Fabrizio Botta	Nicolas Alsac	Anne Morin
<b>Qualité</b>	Ingénieur études & recherche en qualité de l'eau à l'unité CIME (CARA/DRC)	Responsable du Pôle CARA (DRC)	Adjoint à la Direction des Risques Chroniques (DRC)
<b>Visa</b>			

# Valorisation des résultats des campagnes prospectives pour l'amélioration des connaissances sur les polluants organiques dans les milieux aquatiques

Exploitation approfondie et conjointe des données issues de la campagne exceptionnelle 2011 et de l'étude prospective 2012

Rapport final

**BRGM/RP-65387-FR**  
décembre 2015

**F. Botta (INERIS) et B. Lopez**  
Avec la collaboration de A.C. Le Gall (INERIS) et de J-P. Ghestem

**Vérificateur :**

Nom : Laurence Gourcy  
Fonction : Correspondante scientifique  
Date : 18/12/2015  
Signature : 

**Approbateur :**

Nom : Laurence Chery  
Fonction: Responsable d'unité  
Date : 21/12/2015  
Signature : 

## Résumé

Ce rapport propose un retour d'expérience par l'INERIS et le BRGM sur les principales interprétations des résultats d'analyses relatives aux deux campagnes prospectives de recherche de contaminants émergents dans le milieu aquatique organisées en France, en 2011 pour les eaux souterraines de métropole et en 2012 pour les eaux de surface de métropole et les eaux des DOMS. Les premiers traitements des données ont été réalisés en 2013 et 2014 par chaque organisme et pour chaque compartiment investigué (eaux de surface continentales (INERIS), eaux littorales (IFREMER) et eaux souterraines (BRGM)). Les conclusions de l'ensemble de ces travaux ont été présentées le 16 octobre 2015 lors d'un second séminaire dont l'objectif était de faire le bilan des acquis scientifiques et techniques de la surveillance prospective réalisées au niveau national au cours du premier cycle DCE (2009-2015). Elles permettent d'établir une liste de points à retenir en vue de l'organisation des prochaines campagnes prospectives qui doivent être mises en œuvre en 2018 pour le second cycle de la DCE (2016-2021). Le séminaire d'octobre 2015 est venu compléter d'autres retours d'expérience focalisés sur des aspects organisationnels et analytiques réalisés entre 2013 et début 2015. Les conclusions ont permis d'apporter des recommandations pour améliorer la mise en œuvre sur le terrain de ce type de campagne.

En parallèle à ces retours d'expériences, l'ONEMA a identifié le besoin d'agréger les apports scientifiques de ces différentes campagnes en proposant une exploitation croisée plus approfondie des résultats de la surveillance prospective (toutes campagnes confondues). L'étude présentée dans ce rapport vise ainsi à caractériser la contamination par les polluants émergents du milieu aquatique pris dans globalité. Les relations entre les substances/familles de substances et les typologies de pressions (profils de contamination) qui s'exercent aux points de mesures ont été analysées grâce à l'emploi de traitements statistiques de type boîtes de dispersion ou analyse en composante principale notamment.

L'analyse comparative des différentes campagnes de mesure des substances dans les eaux (surveillance réglementaire, surveillance prospective 2011 et surveillance prospective 2012) a montré l'importance de la sensibilité des méthodes d'analyse dans de telles campagnes prospectives et l'importance de mettre en cohérence les performances analytiques avec les objectifs environnementaux. Ces travaux ont également permis d'émettre des recommandations et de nourrir les travaux d'AQUAREF (2013-2015) sur les techniques d'échantillonnage de certaines molécules sensibles (plastifiants et produits de soins corporel).

Les données collectées lors de ces études ont de plus nourri des exercices de priorisation des substances afin d'identifier les plus pertinentes à suivre de manière réglementaire dans le milieu aquatique. Suivant une philosophie commune mais tout en respectant les spécificités de chacun des compartiments étudiés, plusieurs listes ont été établies pour rédiger le nouvel arrêté surveillance du 7 août 2015 :

- Substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surface continentale (SPAS)
- Substances à surveiller dans les eaux souterraines

Par ailleurs, ces données ont contribué à l'interprétation des outils biologiques mis en œuvre au cours de l'étude prospective 2012. Elles ont aussi alimenté un travail sur la toxicité des mélanges de substances en permettant notamment d'identifier lesquelles sont les plus à surveiller sur une station. Les données ont également apporté des éléments permettant de constituer la liste des substances à suivre dans le cadre des actions de gestion à terre et de valorisation des sédiments dragués.

- **Mots clés : Qualité du milieu aquatique ; Polluants émergents ; métropole ; DOM ; indicateurs ;**

## **Integrated assessment of the data of the national water screening studies carried out in 2011 and 2012 in France**

### **Abstract**

This report provides a global data analysis of the results of two screening studies organized in France concerning the contamination of aquatic environments by emerging contaminants. The screening studies were carried out in 2011 for groundwater and in 2012 for surface water. The first data treatment was performed in 2013 and 2014 independently for each water categories (inland surface water (INERIS), coastal waters (IFREMER) and Groundwater (BRGM)). A feedback seminar about the organizational aspects of these screening studies took place in March 2015. It was summarizing other feedbacks more focused on organizational and analytical aspects. The findings were used to make recommendations for improving this type of screening study in the future.

In parallel with such feedbacks, ONEMA identified a need to aggregate the scientific contributions of these different campaigns. A deeper cross-exploitation of results of these screening studies was performed. The aim of this report is to characterize the global occurrence and risks of these emerging pollutants (all water categories). Relations between substances / class of substances and pressures typologies (contamination profiles) exerted at the measuring points were displayed by using statistical tools, such as boxplots or principal component analysis.

The comparative analysis of different campaigns for measuring substances in water (regulatory oversight, prospective surveillance monitoring prospective 2011 and 2012) also reveal the interest of increasing the sensitivity of analytical methods to detect new molecules currently not measured (or with an insufficient LOQ). This work also allowed issuing recommendations and feed the work of AQUAREF (2013-2015) on sampling techniques for some sensitive molecules (risk of pre-contamination by plasticizers and personal care products). The transfer of innovative analytical methods to routine laboratories is another benefit of these screening studies. The data collected during these studies fed a new exercise of substance prioritization. The goal was to identify the compounds for which a larger monitoring dataset is needed. Following a common approach but while respecting the specificities of each water compartments, several lists have been established for future monitoring (French Ministerial decree of August 7, 2015) :

- List of relevant substances to be monitored in surface waters (SPAS),
- List of emerging substances to be monitored in groundwater.

Furthermore, these data have contributed to the interpretation of biological tools used in the prospective study 2012. They also fueled a work on the toxicity of mixtures of substances to include identifying which are most at monitor a station. They also provided evidence to establish a list of substances to be potentially analyzed for actions in the field of beneficial reuse of dredged sediments. The findings of all these studies were presented October 16, 2015 during a second seminar which aimed to take stock of scientific and technical achievements of the prospective surveillance conducted at national level during the first cycle WFD (2009-2015). In conclusion, a "to do list" was created in order to improve the organization of the forthcoming prospective campaigns that will take place in 2018 during the second cycle of the WFD (2016-2021).

- **Key words: Water quality, Emerging pollutants ; France ; Overseas Territories ; Indicators ;**



## Synthèse pour l'action opérationnelle

Dans le cadre de l'anticipation de la surveillance du milieu aquatique, deux exercices prospectifs majeurs ont été réalisés à l'échelle nationale ces dernières années. Il s'agit de :

1. La campagne exceptionnelle 2011 (Lopez et Laurent, 2013),
2. L'étude prospective 2012 (Botta et Dulio, 2014 ; Lopez et al., 2013 ; Abarnou et al., 2014).

La campagne exceptionnelle d'analyses des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole, réalisée en 2011, a été organisée avec un double objectif (i) d'anticiper et de contribuer à la révision des programmes de surveillance à fin 2014 par l'acquisition de données sur des molécules non analysées en routine et (ii) d'acquérir des connaissances sur la présence de molécules « nouvelles » et non surveillées actuellement. La campagne exceptionnelle réalisée en 2011 n'a concerné que les substances organiques (à l'exception des cyanures libres et des bromates). Pour chaque famille de substances (substances phytopharmaceutiques, produits pharmaceutiques, autres substances émergentes et substances dangereuses pour les eaux souterraines au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009), le BRGM (aidé par l'INERIS sur le volet spécifique « autres substances émergentes ») a élaboré et mis en œuvre une méthodologie spécifique de sélection des substances. Les historiques de suivis et donc la connaissance des états de contaminations des eaux souterraines étant différents entre les familles de substances, les méthodes élaborées et mises en œuvre pour établir ces listes ont été adaptés à ces spécificités. Les analyses ont mobilisé le concours de laboratoires prestataires dans le cadre d'un marché public (sur le modèle de la surveillance réglementaire effectuée par les Agences de l'eau).

L'étude prospective sur les contaminants émergents dans les milieux aquatiques, réalisée en 2012, s'est intégrée dans les travaux du plan d'action national pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques (Plan Micropolluants 2010-2013) qui prévoyait, 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 soulignait 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, prévoyait une étude prospective permettant de rechercher spécifiquement des résidus de médicaments dans les eaux. 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 sensibles. 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). Les analyses de l'étude prospective 2012 ont été réalisées par des laboratoires de recherches académiques sélectionnés sur la base de leur expertise (analyse bibliométrique) dans le domaine des polluants émergents (approche Recherche & Développement).

Ce rapport fait suite à une première interprétation des données des deux exercices précédemment décrits et en propose une exploitation approfondie et conjointe pour les différents milieux (Eaux de surface continentales – Eaux littorales – Eaux souterraines). L'ensemble de la surveillance prospective réalisée en France entre 2011 et 2012 a en effet permis de collecter 428 257 données sur les polluants émergents dans le milieu aquatique dans sa globalité. Il convenait donc d'en faire une interprétation commune et prospective pour les substances communes et essayer d'effectuer des traitements statistiques sur la totalité de ce vaste jeu de données.

Une première analyse a permis de construire des diagrammes permettant d'identifier et de classer rapidement les substances :

- A surveiller à l'échelle nationale (fort niveau de contamination ou de risque doublé d'une forte occurrence),
- A surveiller localement (fort niveau de contamination ou de risque mais faible occurrence),
- A surveiller si les concentrations venaient à augmenter (faible niveau de contamination ou de risque mais forte occurrence),
- Non préoccupantes (faible niveau de contamination ou de risque et faible occurrence).

Quelques molécules phares ont été identifiées via ces deux études :

- Parabènes\* : omniprésents dans les échantillons, y compris y compris ceux prélevés en contextes naturels,
- BPA\* : très récurrent dans les échantillons, impact potentiel en ELI, présence significative en ESO (Doms),
- Diisobutyl phthalate\* : forte présence et teneur dans les échantillons ESC et ESO (Doms),
- Triclosan et Terbutryne : impacts potentiels dans les ESC, ELI, présences significatives en ESO (Doms),
- Imidaclopride: forte présence dans les ESC et ESO des DOM, impact potentiel dans les ELI de métropole,
- Métabolites de l'atrazine: récurrents dans les ESO, parfois en teneurs > 100 ng/L,
- Dioxines et furanes très récurrents dans les ESO de métropole,
- Médicaments: Amiodarone (risques potentiels dans les sédiments d'ESC), Oxazepam (forte présence dans ESC, teneurs souvent > 100ng/L, présent en ESO), Carbamazépine (récurrent dans tous les compartiments), Kétoprofène (ESO Doms, et ELI), Paracétamol (récurrent dans les ESO),
- Hormones très peu présentes dans les ESC (sauf l'estrone) et ELI, mais détectées dans les ESO des DOMs (éthinylestrodiol et le 17- $\beta$ -estradiol),
- Perfluorés: récurrents en ESO en contextes industriels (Métropole et Doms), dans les sédiments d'ESC, avec risques potentiels dans les sédiments littoraux,
- HAP et organométalliques dans les sédiments continentaux (notamment contextes urbains) et littoraux.

Les relations entre les substances/familles de substances et les typologies de pressions (profils de contamination) qui s'exercent aux points de mesure ont été analysées grâce à l'emploi de traitements statistiques de type boîtes de dispersion ou analyse en composantes principales notamment. La quantité de données accumulées lors de la campagne 2011 semble suffisante pour identifier de possibles marqueurs des pressions en eaux souterraines. Concernant les données issues de l'étude prospective 2012, la sensibilité des analyses a été suffisante pour révéler des associations statistiques entre les concentrations de certaines familles de substances et certains types de stations.

Pour l'étude prospective 2012, les stations de référence ne présentent pas de contaminations significatives (sauf pour plastifiants et parabènes), contrairement aux autres typologies. Les stations urbaines sont marquées par des contaminations plus importantes des sédiments. Concernant les pesticides, les stations agricoles sont marquées par des contaminations importantes alors que cette famille ne semble pas impacter les eaux de surface continentales en contexte industriel.

*\* Des études sont en cours au sein du consortium AQUAREF afin de lever certains doutes sur des contaminations possibles des échantillons d'eau par les parabènes, les phtalates et le bisphénol A dues aux techniques d'échantillonnage. Ces probables contaminations peuvent en effet fausser l'interprétation des résultats.*

L'application des ACP a permis de dégager certaines tendances vis à vis des pressions. En particulier :

- les contaminations significatives dans la matrice eau et dans la matrice sédiment, y compris pour une même famille d'usage, ne se manifestent pas sur les mêmes stations. Ces deux compartiments signent des sources et des transferts différents ;
- il ne semble pas y avoir de lien direct entre la capacité de la STEU immédiatement en amont et la contamination des sédiments ;
- les mesures sur la matrice sédiment semblent en général plus adaptées pour signer des pressions urbaines significatives, et les données eau (pesticides) pour signer des pressions agricoles significatives ;
- les compositions des contaminations pour les stations urbaines et industrielles les plus polluées sont semblables, à l'exception de l'absence de pesticides pour les contextes industriels.

Même si ces observations reposent sur des signaux faibles, elles semblent valider en partie la typologie des stations adoptée initialement. Cela constitue une base intéressante pour réfléchir à des indicateurs agrégés (ou mono substance) sensibles à la nature des pressions polluantes. Cette méthodologie d'exploitation pourra être déployée sur le jeu de données beaucoup plus important qui sera collecté après le 1<sup>er</sup> suivi des SPAS (Substances pertinentes à surveiller) prévu entre 2016 et 2019 (3 fois plus de sites et 2 fois plus de mesures par an).

L'abaissement des limites de quantification pour l'étude DOM a permis de maintenir un taux de molécules quantifiées semblable à celui de la campagne exceptionnelle 2011 en métropole (40% environ), en dépit d'un nombre inférieur de points échantillonnés. On constate la même chose en comparant les données de la surveillance menée par les Agences de l'eau (2007-2010) avec les résultats de l'étude prospective 2012. Ce résultat ont permis de dégager trois types de conclusions pour la matrice eau dans les eaux de surface :

- 16 substances ont été quantifiées dans l'étude prospective 2012 alors qu'elles ne l'avaient jamais été dans les mesures effectuées par les Agences de l'eau entre 2007 et 2010. ;
- 15 substances ont été fréquemment quantifiées dans l'étude prospective 2012 alors qu'elles l'avaient été dans une moindre mesure par les Agences de l'eau entre 2007 et 2010

Ce constat peut être expliqué par des méthodes d'analyses plus performantes, avec des LQ entre 10 et 100 fois plus basses lors des études prospectives. Ces résultats sont importants car ils permettent de révéler des dépassements des valeurs seuils pour certaines substances, ou au contraire de valider l'absence de risque pour d'autres.

On note 32 substances pour lesquelles aucune méthode n'était disponible au niveau des laboratoires de routine jusqu'en 2010 mais dont les résultats de l'étude prospective mettent bien en évidence la présence fréquente dans les eaux de surface. Pour les sédiments, la quasi-totalité des méthodes déployées par les laboratoires de recherche n'étaient pas disponibles dans les laboratoires prestataires en 2010.

Un important travail de qualification de la donnée a permis d'identifier des difficultés sur les parabènes et les plastifiants liés à une possible contamination parasite lors de l'opération de prélèvement. Le doute exprimé lors de la phase de qualification des données a été confirmé via les travaux menés dans le cadre d'AQUAREF dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface entre 2013 et 2015. De plus, l'interprétation des ACP montre que les contaminations les plus élevées concernant les plastifiants et parabènes ne sont pas associables à des typologies de pressions spécifiques, contrairement à d'autres groupes de substances.

Concernant les liens potentiels entre la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines, 31 substances ont été recherchées dans les deux compartiments. Treize substances ont été quantifiées à la fois en eaux de surface continentales et en eaux souterraines. Parmi elles, la carbamazépine, le bisphénol A, l'oxazepam, la sulfaméthoxazole et l'acide perfluoro-decanoïque montrent des fréquences de quantification supérieures à 10% dans les eaux de surface et supérieures à 1% dans les eaux souterraines. Toutefois 2 substances de la famille des perfluorés ont été uniquement quantifiées dans les eaux souterraines. Enfin, certaines substances ont été plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines des DOMs que dans les eaux de surface (plastifiants, triclosan et imidaclopride par exemple).

L'approfondissement de l'analyse par binôme de points, eau de surface et eau souterraine en lien potentiel, révèle que les contaminations ne sont globalement pas comparables même si les points sont en relation hydrologique et soumis aux mêmes pressions anthropiques. Les deux compartiments ne répondent pas nécessairement de la même manière en termes de contamination chimique.

Les temps de renouvellement différents de ces eaux, les conditions physico-chimiques spécifiques et les différentes modalités de transferts des contaminants vers ces deux milieux sont quelques-uns des paramètres qui expliquent que les contaminations des eaux de surface et des eaux souterraines ne sont pas identiques.

Les données de ces études ont été utilisées pour effectuer un exercice de priorisation qui a conduit à l'établissement d'une liste de substances proposée au MEDDE pour la sélection des « substances pertinentes à surveiller » dans les milieux aquatiques pour le second cycle de la DCE (2016-2021)(Arrêté du 7 août 2015). La liste de substance à surveiller est toutefois plus réduite que celles retrouvées dans l'étude prospective 2012. La liste finale a été élaborée par le MEDDE avec notamment, comme aide à la décision, les résultats d'une enquête effectuée par AQUAREF sur la faisabilité analytique par les laboratoires français. Cette enquête a également été utilisée pour valider des délais différés de mise en surveillance de substances peu maîtrisées pour l'instant par les laboratoires prestataires de la surveillance DCE.

L'utilisation des approches bio-analytiques en couplage avec les analyses de polluants émergents réalisées lors de l'étude prospective 2012 a permis :

- a) de développer une méthodologie de hiérarchisation de sites selon leur profils de contamination par les PE et composés dioxin-like tel que mesurés par les bioessais *in vitro* ;
- b) d'identifier des contaminants actifs et l'intérêt des outils biologiques pour orienter l'identification chimique des polluants responsables des effets observés ;
- c) de montrer, de manière générale, l'opérationnalité et l'intérêt de l'approche bio-analytique dans la définition de l'état du milieu.

Par ailleurs, d'autres études de l'INERIS prévues en dehors de la surveillance prospective ont bénéficié des retombées de l'étude prospective 2012 (convention INERIS-ONEMA 2013-2015). Ces données ont ainsi alimenté un travail sur la toxicité des mélanges de substances en permettant notamment d'identifier lesquelles sont les plus à surveiller sur une station. Elles ont également apporté des éléments permettant de constituer la liste des substances à suivre dans le cadre des actions de gestion à terre et de valorisation des sédiments dragués (13 substances retrouvées dans l'étude prospective font partie des 19 quantifiées lors de cette étude).

Il est important de rappeler que ces études n'avaient pour vocation ni de réviser l'état DCE, ni d'identifier d'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 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.

Les résultats décrits à travers ce rapport ont été présentés le 16 octobre 2015 lors d'un séminaire dont l'objectif était de faire le bilan des acquis scientifiques et techniques de la surveillance prospective réalisée au niveau national au cours du premier cycle DCE (2009-2015). Les conclusions de ce séminaire permettent d'établir une liste de points à retenir en vue de l'organisation des prochaines campagnes prospectives qui doivent être mises en œuvre en 2018 pour le second cycle de la DCE (2016-2021). Il apparaît notamment primordial de réfléchir à un réseau de stations dédié à la surveillance prospective (pérennisation des sites 2011 et 2012) en optimisant la sensibilité (peut être avec l'utilisation d'échantillonneurs passifs), le diagnostic du milieu (outils bios, analyses non ciblées, ..) et en précisant les pressions qui s'exercent sur les stations (y compris la mesure des rejets)



## Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier les laboratoires de recherche ayant effectué les analyses lors de l'étude prospective 2012 dans le cadre d'une convention de partenariat avec l'INERIS. Ils ont largement contribué à exploiter de manière approfondie les résultats (publications listées en annexe 3).

Il s'agit des organismes suivants :

- l'UMR CNRS 5805 Environnements et Paléo-environnements Océaniques (EPOC) – Laboratoire de Physico- et Toxicochimie de l'environnement (LPTC) Continentaux de l'Université de Bordeaux ;
- l'UMR CNRS 5280 Institut des Sciences Analytiques (ISA) de l'Université de Lyon ;
- l'UMR Sisyphé 7619 Laboratoire Hydrologie et Environnement (LHE) de l'Université Paris VI Pierre et Marie Curie/Ecole Pratique des Hautes Etudes ;
- l'UMR CNRS 5254 Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et Matériaux (IPREM) – Laboratoire de Chimie Analytique Bio-inorganique et Environnement (LCABIE) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

## Sommaire

Résumé .....	5
Abstract .....	6
Synthèse pour l'action opérationnelle.....	8
Remerciements.....	13
Sommaire.....	14
<b>1. Introduction.....</b>	<b>17</b>
<b>2. Rappel des dimensionnements des campagnes .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Sites échantillonnés.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2. Molécules recherchées .....</b>	<b>19</b>
2.2.1. Eaux de surface continentales .....	19
2.2.2. Eaux souterraines.....	19
2.2.2.1. Campagne exceptionnelle métropole 2011 .....	19
2.2.2.2. Etude prospective eaux souterraines DOM 2012.....	20
<b>3. Quels sont les chiffres clés en termes de résultats bruts ?.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1. Mise en regard des différentes études.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2. Profils de contamination des matrices investiguées.....</b>	<b>23</b>
3.2.1. Eaux de surface continentales .....	23
3.2.2. Eaux littorales .....	25
3.2.3. Eaux souterraines.....	25
3.2.4. Impacts potentiels (vs. PNEC).....	26
<b>3.3. Quelles substances sont le plus pertinentes selon l'occurrence et le risque ?.....</b>	<b>27</b>
3.3.1. Diagramme synthétique des molécules quantifiées pour la métropole ESO-ESU .....	27
3.3.2. Synthèse occurrence – contamination – risque .....	28
<b>3.4. Apport des résultats des campagnes pour le prochain cycle de surveillance réglementaire du milieu aquatique .....</b>	<b>31</b>
<b>4. Quelle est la qualité des données acquises lors de ces campagnes ?.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1. Aspect prélèvements .....</b>	<b>34</b>
<b>4.2. Aspect laboratoires.....</b>	<b>35</b>
4.2.1. Campagne exceptionnelle 2011 .....	35
4.2.2. Etude prospective 2012.....	36
4.2.3. Quels apports de l'approche R&D vs routine ? .....	36
4.2.4. Quels résultats en réduisant le nombre des points ? .....	37
4.2.5. Quels résultats en améliorant la sensibilité analytique ?.....	38
<b>5. Y-a-t-il un lien entre les contaminations observées en eaux souterraines (2011) et eaux de surface continentales (2012) .....</b>	<b>41</b>
<b>5.1. En métropole .....</b>	<b>41</b>
<b>5.2. Dans les DOM .....</b>	<b>44</b>
<b>5.3. Observe-t-on des gradients de contamination des cours d'eau amont-aval ?</b>	<b>46</b>
<b>6. Analyse des résultats par type de pression.....</b>	<b>47</b>
<b>6.1. Méthodologie d'exploration des données (typologie des pressions, indicateurs chimiques, agrégés).....</b>	<b>47</b>
<b>6.2. Y-a-t-il un lien entre typologie de pression et profil de contamination dans les eaux souterraines de métropole? .....</b>	<b>48</b>

<b>6.3. Y-a-t-il un lien entre typologie de pression et profil de contamination dans les eaux de surface de métropole?</b> .....	<b>50</b>
6.3.1. <i>Mise en regard des contaminations Eau et Sédiments</i> .....	51
6.3.2. <i>Analyse des sources de contamination dans les plans d'eau</i> .....	52
6.3.3. <i>Conclusion sur l'apport des ACP à la compréhension des sources</i> .....	53
<b>7. Autres études conduites à partir des résultats de l'étude prospective</b> .....	<b>54</b>
7.1. <b>Utilisation des données en appui à l'interprétation des résultats des bioessais</b> .....	<b>54</b>
7.2. <b>Utilisation des données dans la compréhension des effets mélange</b> .....	<b>55</b>
7.3. <b>Utilisation des données pour établir une liste de polluants à suivre dans le cadre de la revalorisation des sédiments</b> .....	<b>55</b>
<b>8. Conclusion et Perspectives</b> .....	<b>56</b>
<b>9. Sigles &amp; Abréviations</b> .....	<b>59</b>
<b>11. Bibliographie</b> .....	<b>61</b>
<b>12. Table des figures et tableaux</b> .....	<b>63</b>
<b>Annexe 1 - Liste des stations en eaux de surface (étude prospective 2012) et des points en eaux souterraines (campagne exceptionnelle 2011) localisés dans un même bassin hydrogéologique et distants de moins de 10 km</b> .....	<b>65</b>
<b>Annexe 2 - Résultats des analyses en composante principale à partir des données sur les eaux de surface continentales</b> .....	<b>67</b>
<b>Annexe 3- Production scientifique à partir des résultats de ces études</b> .....	<b>85</b>
<b>Annexe 4- Proposition de synthèse des échanges du 18 mars en vue d'une réflexion commune sur de prochains exercices de surveillance prospective</b> .....	<b>88</b>
<b>Annexe 5 - Compte-rendu Séminaire Surveillance Prospective du 16 octobre 2015</b> .....	<b>91</b>



## 1. Introduction

Dans le cadre de l'anticipation de la surveillance du milieu aquatique, deux exercices prospectifs majeurs ont été réalisés à l'échelle nationale ces dernières années. Il s'agit de :

1. La campagne exceptionnelle 2011 (Lopez et Laurent, 2013),
2. L'étude prospective 2012 (Botta et Dulio, 2014 ; Lopez et al., 2013 ; Abarnou et al., 2014).

La campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole, réalisé en 2011, a été organisée dans le double objectif (i) d'anticiper et de contribuer à la révision des programmes de surveillance à fin 2014 par l'acquisition de données sur des molécules non analysées en routine et (ii) d'acquérir des connaissances sur la présence de molécules « nouvelles » et non surveillées actuellement. La campagne exceptionnelle réalisée en 2011 n'a concerné que les substances organiques (à l'exception des cyanures libres et des bromates). Pour chaque famille de substances (substances phytopharmaceutiques, produits pharmaceutiques, autres substances émergentes et substances dangereuses pour les eaux souterraines au titre de l'arrêté du 17 juillet 2009), le BRGM (suppléé par l'INERIS sur le volet spécifique « autres substances émergentes ») a élaboré et mis en œuvre une méthodologie spécifique de sélection des substances. Les historiques de suivis et donc la connaissance des états de contaminations des eaux souterraines étant différents entre les familles de substances, les méthodes élaborées et mises en œuvre pour établir ces listes ont été adaptés à ces spécificités. Les analyses ont mobilisé le concours de laboratoires prestataires de routines suite à l'émission d'un marché public (sur le modèle de la surveillance réglementaire effectuée par les Agences de l'eau).

L'étude prospective sur les contaminants émergents dans les milieux aquatiques, 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. 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 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). Les analyses de l'étude prospective 2012 ont été réalisées par des laboratoires de recherches académiques sélectionnés sur la base de leur expertise (analyse bibliométrique) dans le domaine des polluants émergents (approche Recherche & Développement).

Conformément aux préconisations du Plan Micropolluants, les résultats de ces études ont servi à réviser les listes de surveillance du milieu aquatique (nouvel arrêté du 7 août 2015) et, pour les eaux superficielles spécifiquement, à définir la liste des substances pertinentes à surveiller de manière régulière sur un nombre de points limité du RCS (réseau de contrôle de surveillance) dans les prochains plans de gestion (2016-2021). 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 ces études n'avaient pas pour vocation ni de réviser l'état chimique des eaux souterraines, ni d'identifier d'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 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 du risque.

Certains résultats présentés dans ce rapport ont déjà été publiés dans des revues internationales par les Instituts de recherche partenaires des projets (INERIS et BRGM) et les laboratoires académiques en charge des analyses lors de l'étude prospective 2012. Les références de ces publications sont disponibles en Annexe 1. Ce rapport fait donc suite à une première interprétation des données des deux exercices précédemment décrits et en propose une exploitation approfondie et conjointe pour les différents milieux (Eaux de surface continentales – Eaux littorales – Eaux souterraines).

## 2. Rappel des dimensionnements des campagnes

### 2.1. Sites échantillonnés

Si l'objectif des campagnes est de rechercher les substances sur l'ensemble du territoire, il a cependant fallu sélectionner un nombre limité de sites pour tenir compte des contraintes budgétaires et logistiques. Au final, 735 différents sites choisis parmi les stations du réseau de surveillance ont été sélectionnés en eaux de surface, souterraines et littorales, en métropole et dans les DOM.

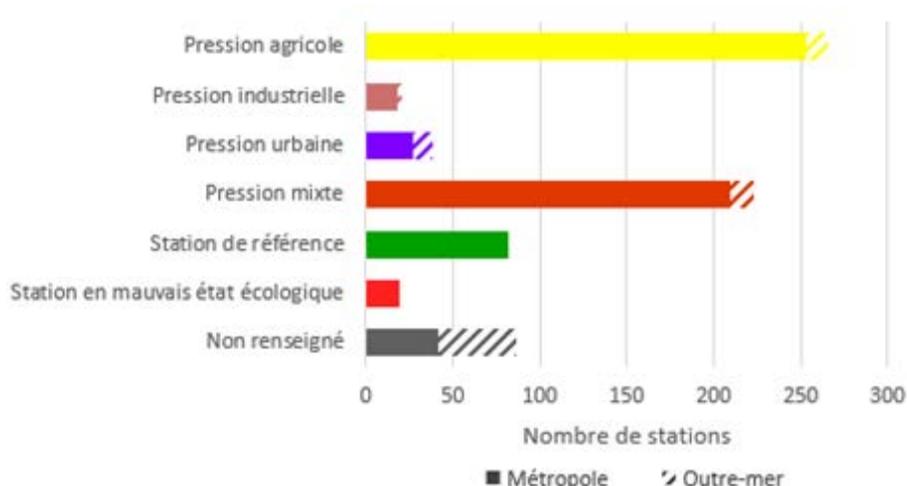
Les sites investigués sont répartis pour 79% en eaux souterraines, 19% en cours d'eau, 6% en eaux littorales et 3% en plans d'eau. Ils sont au nombre de 650 en métropole et de 85 en outre-mer (Tableau 1).

**Tableau 1 : Nombre de stations retenues pour l'ensemble de la surveillance prospective 2011 et 2012**

	Eaux souterraines		Cours d'eau		Plans d'eau		Eaux littorales	
	Métropole	Outre-mer	Métropole	Outre-mer	Métropole	Outre-mer	Métropole	Outre-mer
<b>Nombre de stations</b>	493	40	115	24	18	1	24	20

Le nombre de sites de mesure en eaux souterraines est significativement plus important que dans les autres compartiments du milieu aquatique investigués. Le nombre de 500 sites a été défini par la DEB lors de l'établissement du cahier des charges de la campagne exceptionnelle en eau souterraine en 2009. Ce choix était principalement motivé par la nécessité pour les agences de l'eau de programmer le budget des analyses de cette campagne avant que les points puissent être choisis. Cela nécessitait donc de fixer un nombre de points. Les sites de mesure ont été répartis au sein des grands bassins hydrographiques en fonction des surfaces de chaque agence pondérées par l'importance des zones anthropisées.

Les sites sont par ailleurs représentatifs de la diversité des pressions en France : zones de pression agricole (36%), industrielle (3%), urbaine (5%) et mixte (30%) (Figure 1).



**Figure 1 : Typologie des stations de prélèvements tous compartiments confondus**

Enfin, 11% d'entre eux sont localisés dans des zones sans pression anthropique locale significative (ils sont appelés sites de référence<sup>1</sup>).

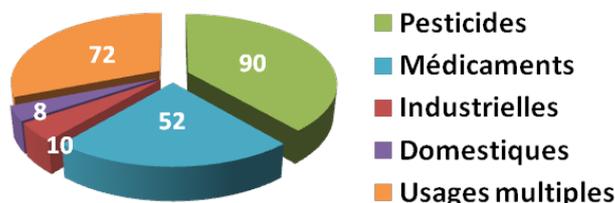
<sup>1</sup> Ce réseau a pour objectif de définir les conditions de référence, éléments de connaissance indispensables pour la mise en place des outils d'évaluation, comme indiqué plus haut. Il revêt donc une importance fondamentale puisque c'est à partir des résultats de ce réseau que seront « calibrés » les outils d'évaluation de la qualité écologique. A cet égard, il faut souligner que les conditions de référence constituent non pas les objectifs de la DCE mais les valeurs « étalon » à partir desquelles seront élaborés ces objectifs (voir plus haut).

## 2.2. Molécules recherchées

### 2.2.1. Eaux de surface continentales

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 avait été catégorisé selon le niveau d'information disponible sur l'exposition dans les milieux. Les molécules insuffisamment recherchées ou « mal » 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, 2013. 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. Plusieurs macro-familles de polluants émergents ont été étudiées (Figure 2).



**Figure 2 : Nombre de substances recherchées dans les eaux de surface (continentales et littorales) de la métropole et des DOM (étude prospective 2012)**

### 2.2.2. Eaux souterraines

#### 2.2.2.1. *Campagne exceptionnelle métropole 2011*

Les substances recherchées dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011 ont été sélectionnées en appliquant une méthode proposée et mise en œuvre par Blum et al. (2011) pour chaque famille de substances (substances phytopharmaceutiques, résidus de médicaments, autres substances dangereuses pour les eaux souterraines).

Pour les produits phytopharmaceutiques, la méthode reposait principalement sur la présence possible des substances dans les eaux souterraines tout en s'attachant à écarter les molécules déjà couramment surveillées par les Agences de l'eau dans le cadre des programmes de surveillance de l'état chimique DCE. Pour la sélection des composés pharmaceutiques, en l'absence de réglementation sur les normes à ne pas dépasser dans les eaux et compte tenu du nombre de données disponibles encore restreint, une démarche pragmatique a été adoptée. Celle-ci reposait sur l'analyse des « trop rares » résultats disponibles en France, en Europe et dans le reste du monde.

De plus, la potentialité de présence et la toxicité avaient également été prises en compte. Enfin, certaines substances identifiées en 2009 par le Ministère en charge de l'Ecologie comme dangereuses pour les eaux souterraines (arrêté du 17 juillet 2009) n'étaient à l'époque pas ou peu analysées dans le cadre des programmes de surveillance DCE. La campagne exceptionnelle fut donc une occasion de faire le point sur la présence de ces substances dans les eaux souterraines.

Suite à la publication d'un marché public en vue de sélectionner les laboratoires prestataires en charge des analyses chimiques, 411 substances ont finalement été recherchées dans les eaux souterraines de métropole. Leur répartition par grande famille d'usage est présentée en Figure 3.

#### 2.2.2.2. Etude prospective eaux souterraines DOM 2012

La méthode de sélection des molécules à rechercher dans les eaux souterraines des DOM lors de l'étude prospective 2012 a été reprise et adaptée de celle mise en œuvre pour les eaux de surface (2.2.1). Cette adaptation fut notamment centrée sur les produits phytopharmaceutiques pour lesquels les différences d'usages par rapport à la métropole sont marquées (cultures spécifiques et climats différents) et pour lesquels les données d'usage et de toxicité sont les plus nombreuses. Pour les produits pharmaceutiques et les autres substances émergents, faute de données suffisantes, les usages en DOM ont été considérés identiques à ceux de la métropole (législation identique).

En accord avec le comité de pilotage de l'étude, il a été décidé d'élaborer une liste commune aux 5 DOM. La création de la liste a été réalisée en trois étapes :

- Réalisation d'un univers de départ de molécules pour chaque DOM ;
- Suppression des molécules sans intérêt vis-à-vis des objectifs de la campagne d'analyses ;
- Priorisation des molécules.

Le détail de cet exercice est présenté dans Croiset et al., 2012. 469 molécules ont été retenues par le comité de pilotage de l'étude, les « groupes chimie » constitués dans chacun des DOM et la DEB, financeur de l'étude. Des laboratoires de recherche ont été consultés selon la même procédure que pour l'analyse des eaux de surface. Les laboratoires ont finalement été retenus pour l'analyse de 191 molécules de différentes familles d'usage (Figure 3).



**Figure 3 : Nombre de substances recherchées dans les eaux souterraines de la métropole (campagne exceptionnelle 2011) et des DOM (étude prospective 2012).**

Un récapitulatif du nombre de substances recherchées lors de la campagne exceptionnelle 2011 et de l'étude prospective 2012 est présenté dans le tableau suivant (Tableau 2).

**Tableau 2 : récapitulatif du nombre de substances recherchées et du nombre d'analyses par compartiments (campagne exceptionnelle 2011 et étude prospective 2012)**

	Eaux souterraines		Eau de Surface					
	Métropole	Outre-mer	Cours d'eau		Plans d'eau		Eaux littorales	
			Métropole	Outre-mer	Métropole	Outre-mer	Métropole	Outre-mer
<b>Nombre de substances recherchées</b>	411	191	168	181	168	181	167	166
<b>Nombre d'analyses</b>	352 634	14 894	39 921	8 879	3 883	234	4 083	3 729

L'ensemble de la surveillance prospective réalisée en France entre 2011 et 2012 a permis de collecter 428 257 données sur les polluants émergents dans les eaux souterraines, dans les cours d'eau, dans les plans d'eau et dans les eaux littorales. Une liste unique de substances à rechercher dans la matrice eau été établie pour les cours d'eau, les plans d'eau et les eaux littorales.

Une liste unique de substances a été établie pour la matrice sédiment des cours d'eau, des plans d'eau et des eaux littorales. Ces deux listes (eau et sédiment) montrent 49 substances communes. Entre la liste « eaux de surface - matrice eau » et la liste eaux souterraines « métropole », on observe 31 substances communes. Il est à noter que ces listes n'ont pas été établies selon la même méthode (Dulio et Andres, 2012 ; Blum et al., 2011).

En revanche, 52 substances sont communes entre la liste « eaux de surface - matrice eau » et celle « eaux souterraines - DOM » qui ont été établies suivant un schéma de priorisation similaire respectant les spécificités de chaque compartiment. Les substances de ces deux listes ont été analysées par les mêmes laboratoires.

### 3. Quels sont les chiffres clés en termes de résultats bruts ?

#### 3.1. Mise en regard des différentes études

Sur l'ensemble des campagnes, 15 600 analyses supérieures à la limite de quantification (positives) ont été enregistrées, c'est à dire 3,4% des analyses réalisées. Comme exposé en Figure 4, la différence entre les deux campagnes 2011 et 2012 est toutefois importante (12% pour l'étude prospective 2012 par rapport à 1,5% lors de la campagne exceptionnelle 2011).

Concernant les eaux de surface continentales, la fréquence de quantification en métropole est de 16% (7000 analyses positives) contre une fréquence de 13% (1100 analyses positives) pour les DOM. Dans les eaux de métropole, 73% des substances recherchées ont été retrouvées dans les cours d'eau et 28% dans les plans d'eau (ce qui s'explique notamment par le fait que beaucoup moins de points ont concerné des plans d'eau). Les familles les plus retrouvées sont les pesticides et les biocides (~75% des substances recherchées). Pour les stations anthropisées, le nombre de substances quantifiées varie entre 15% et 45%. Par contre, un nombre sensiblement inférieur de substances a été quantifié dans les stations de référence (entre 10% et 25% des substances recherchées ont été quantifiées). Dans les DOM, le pourcentage est encore plus bas, entre 4% et 15% selon les différentes typologies de stations (urbaines, agricoles, mixtes ou de référence). Dans la matrice sédiment, 63% des substances recherchées ont été quantifiées dans les cours d'eau et environ 44% des substances l'ont été dans les plans d'eau. La famille pour laquelle le nombre de quantification est le plus élevé est celle des HAP (la presque totalité des substances a été quantifiée, c'est à dire 95%). Les substances de la famille des pesticides ont été quantifiées à environ 50% comme les résidus des médicaments et les retardateurs des flammes. Presque toutes les substances de la famille des alkylphénols ont été également retrouvées.

La fréquence de quantification pour les eaux littorales (métropole et DOM confondus) est de 4% (600 analyses positives). Une distinction a été effectuée par l'IFREMER entre substances hydrophile (40% de celles recherchées ont été détectées) et hydrophobe (22% des recherchées ont été détectées). Pour les sédiments, 37% de l'ensemble des substances recherchées ont été retrouvées.

Pour les eaux souterraines, on observe une fréquence de quantification plus faible en métropole (1,5% pour les analyses réalisées par des laboratoires de routine en 2011) par rapport aux DOM (6% des analyses réalisées par des laboratoires experts en 2012). Les données issues de la campagne exceptionnelle 2011 ont montré la présence dans les aquifères de 45% des substances recherchées. Pour ce qui concerne les DOM, le résultat est assez similaire (40% des substances recherchées ont été quantifiées au moins une fois), malgré 10 fois moins de stations de mesure qu'en métropole. Cela est clairement à lier à de meilleures sensibilités analytiques.

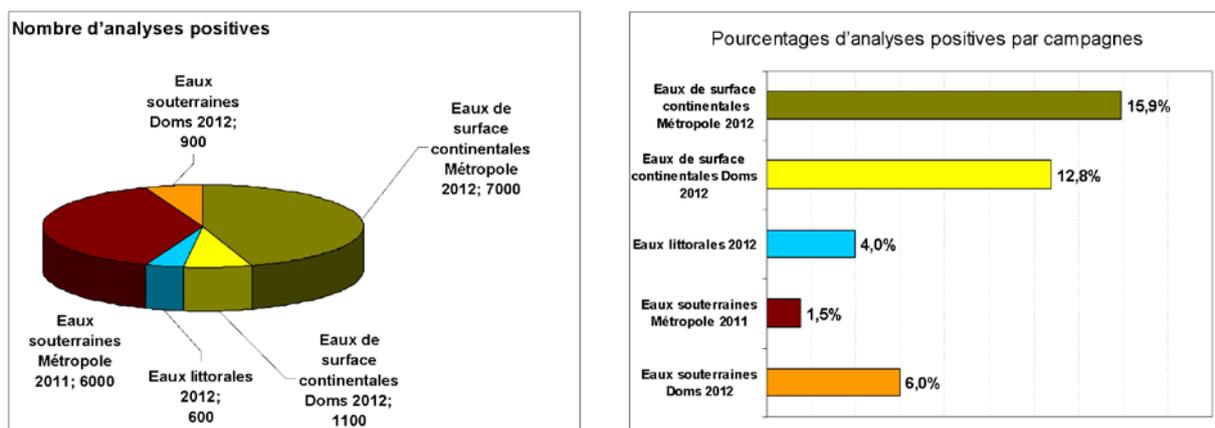
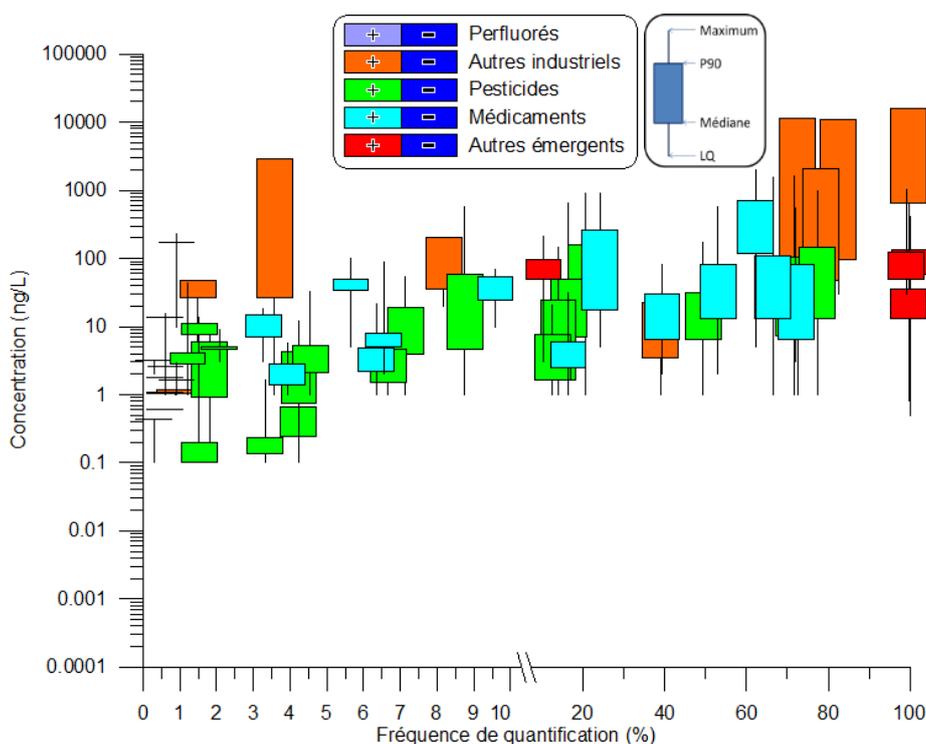


Figure 4 et Figure 5 : Nombre d'analyses positives et pourcentage d'analyses positives par campagne

### 3.2. Profils de contamination des matrices investiguées

#### 3.2.1. Eaux de surface continentales

Les concentrations des substances quantifiées dans les eaux de surface peuvent être présentées par famille. Dans la figure ci-dessous on observe que les pesticides et les médicaments suivent la même tendance : pour ces substances, les concentrations médianes sont corrélées à la fréquence de quantification (Figure 6).



**Figure 6 : Graphique en chandeliers représentant, en fonction des fréquences de quantification, les LQ, médiane, P90 et maximum des concentrations en molécules classées par grande famille d'usage dans les eaux de surface lors de l'étude prospective 2012.**

Les concentrations médianes les plus fortes sont mesurées pour les substances les plus quantifiées. On observe également que les plastifiants (autres industriels) ont des gammes de concentrations très importantes.

D'une manière très générale, il semblerait que les substances faiblement quantifiées l'ont été à des concentrations plus faibles que des substances appartenant à la même famille mais plus fréquemment quantifiées. Ceci met en lumière que les performances analytiques atteintes pour la réalisation de l'étude prospective 2012 dans les eaux de surface ont permis d'apprécier dans cette matrice les distributions de concentrations pour des substances très peu présentes et qui plus est à l'état de trace.

Les substances les plus fréquemment quantifiées dans les eaux de surface continentales appartiennent à la famille des parabènes retrouvés sur la quasi-totalité des stations de mesure (99%). Les plastifiants, les phtalates et le bisphénol A en particulier, sont aussi omniprésents<sup>2</sup> dans les échantillons d'eaux de surface continentales. Ils ont en effet été quantifiés sur près de 50% des stations de mesures. Il est à noter que certains phtalates, comme le diisobutyl phtalate, ont atteint des niveaux de contamination important sur certaines stations (> 100 ng/L).

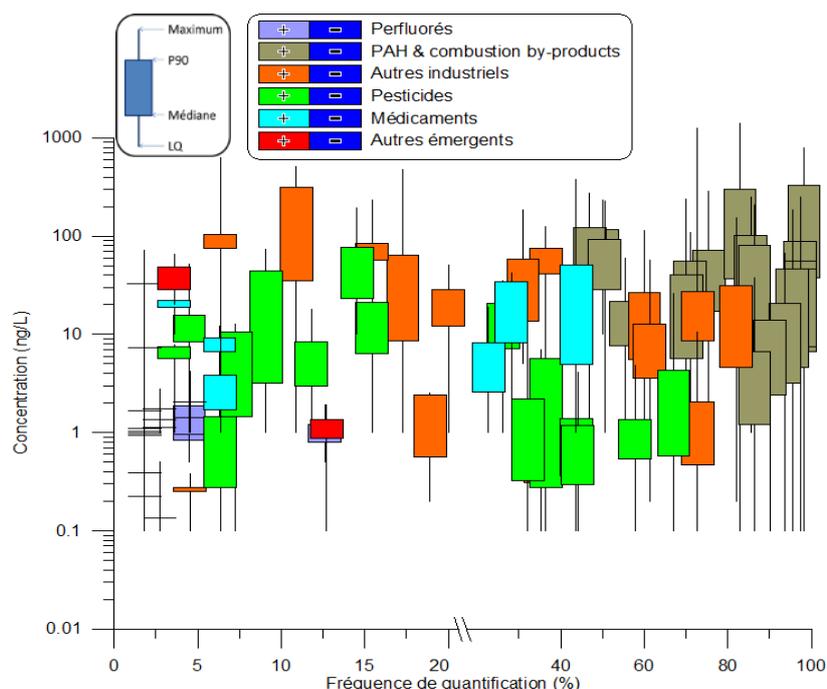
L'étude prospective 2012 révèle par ailleurs l'importance de la contamination des eaux de surface par les molécules appartenant à la famille des pesticides avec notamment la présence des métabolites du métolachlore sur plus de 50% des points de mesure ou la mise en évidence d'une contamination des sédiments par la pendiméthaline, reconnue comme perturbateur endocrinien.

<sup>2</sup> Des études sont en cours afin de lever certains doutes sur des contaminations possibles des échantillons d'eau par les parabènes, les phtalates et le bisphénol A dues aux techniques d'échantillonnage. Ces probables contaminations peuvent en effet fausser l'interprétation des résultats.

Un certain nombre de médicaments ont aussi été fortement quantifiés dans les eaux de surface continentales, tels que la carbamazépine, l'oxazépam, le kétoprofène et l'acide niflumique quantifiés sur plus de la moitié des stations de mesure investiguées. L'oxazépam présente de plus des concentrations élevées, supérieures à 100 ng/L sur certains points. Trois hormones ont été quantifiées sur plus de 5 % des eaux de surface continentales. Enfin, des substances utilisées comme retardateurs de flammes dont le PBDE 209, l'HBCDD et le TBBPA apparaissent fréquemment.

Dans les DOM, l'omniprésence<sup>2</sup> des parabènes et des plastifiants est confirmé dans les eaux de surface continentales. Comme indiqué précédemment, des études sont en cours afin de lever les doutes sur des possibles contaminations parasites lors des étapes d'échantillonnage. Les nonylphénols y apparaissent aussi de manière très fréquente. De manière assez inattendue, les pesticides utilisés a priori en plus grande quantité dans les DOM n'ont pas été significativement plus quantifiés dans les eaux en comparaison avec les résultats acquis en métropole. Seuls, la chlordécone et l'imidaclopride « marquent » spécifiquement les eaux de surface continentales des DOM.

Pour la matrice sédiment, un groupe de substances se distingue nettement des autres : il s'agit de la famille des HAP, quantifiés à une fréquence supérieure à 50% et avec des fortes variations de concentrations (Figure 7). Ces HAP sont notamment très quantifiés dans les sédiments en contexte urbain.



**Figure 7 : Graphique en chandeliers représentant, en fonction des fréquences de quantification, les LQ, médiane, P90 et maximum des concentrations en molécules classées par grande famille d'usage dans les sédiments des eaux de surface lors de l'étude prospective 2012.**

A la différence de la matrice « eau » (figure 6), les gammes de teneurs pour des substances rarement quantifiées sont semblables à celles des substances fréquemment quantifiées. Cette différence pourrait s'expliquer par le caractère intégrateur de la matrice sédiment, les différents points pouvant refléter des historiques de contamination très divers.

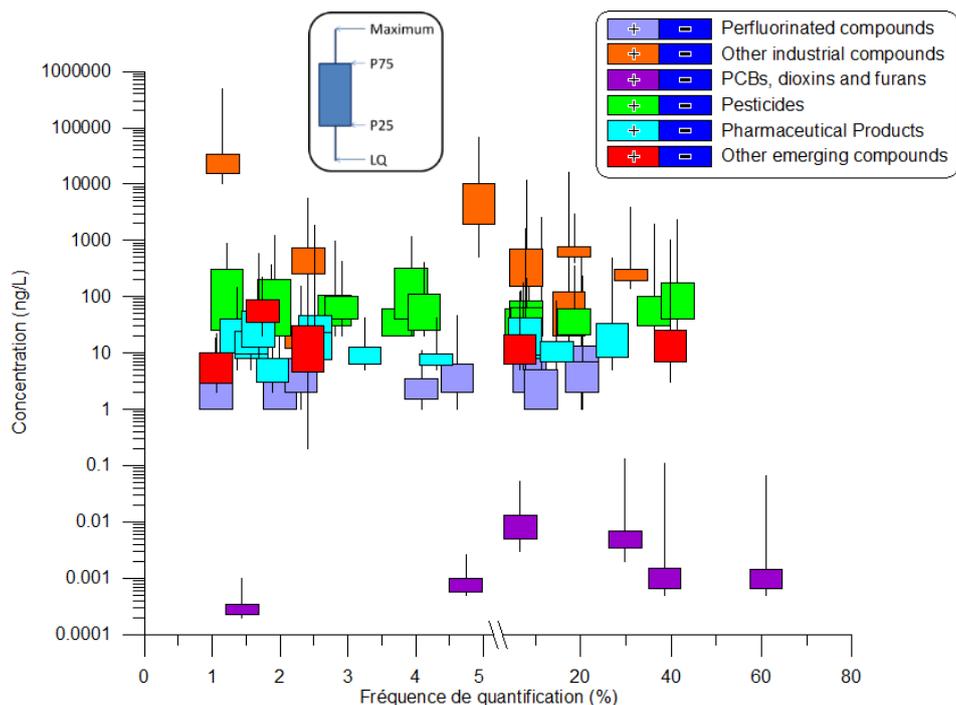
### 3.2.2. Eaux littorales

A l'instar des eaux de surface continentales, les plastifiants sont omniprésents<sup>2</sup> dans les échantillons d'eaux littorales. Ils sont de plus mesurés à des concentrations qui peuvent être élevées, supérieures à 1 ng/L dans de nombreux échantillons. De nombreux pesticides ont été quantifiés dans les eaux littorales, dont certains sont aujourd'hui interdits d'usage comme l'isobenzan et le phosphamidon. Des biocides, les nonylphénols et la carbamazépine viennent compléter la liste des substances les plus quantifiées dans les eaux littorales.

Dans les sédiments marins, et à l'image des sédiments continentaux, les HAP sont omniprésents dans l'ensemble des échantillons collectés durant l'étude prospective 2012. Les organométalliques et retardateurs de flamme type PBDE (congénère 209) sont aussi fréquemment quantifiés dans les sédiments marins de métropole. Il en est de même pour les sédiments marins des DOM dans lesquels sont en plus retrouvés des alkylphénols et des métabolites persistants du DDT.

### 3.2.3. Eaux souterraines

Concernant les substances quantifiées dans les eaux souterraines de métropole, elles s'organisent par grandes familles d'usage selon leur niveau de concentration et non en fonction des fréquences de quantification (Figure 8). Cela peut être relié aux LQ élevées qui ne permettent pas de révéler la partie basse des distributions de teneurs.



**Figure 8 : Graphique en chandeliers représentant, en fonction des fréquences de quantification, les LQ, 1er quartile, 3ème quartile et maximum des concentrations en molécules classées par grande famille d'usage dans les eaux souterraines de métropole lors de la campagne exceptionnelle 2011.**

Les PCBs, dioxines et furanes, uniquement recherchés dans les eaux souterraines, montrent des niveaux de concentrations très faibles, entre 0,0002 ng/L et 0,01 ng/L, les plus faibles de la campagne exceptionnelle 2011. Ce sont aussi les substances recherchées avec les LQ les plus basses de cette campagne (facteur 1000). Les composés perfluorés ont été quantifiés dans une gamme de concentrations allant de 1 à 10 ng/L, soit le deuxième niveau de concentration le plus faible de cette campagne.

Vient ensuite la famille des produits pharmaceutiques (entre 0,5 et 100 ng/L) qui, contrairement aux eaux de surface, montrent des niveaux de concentration plus faibles que les pesticides (entre 10 et 500 ng/L). Ce constat peut être expliqué soit par les meilleures performances analytiques des laboratoires de l'étude prospective 2012 pour la recherche des pesticides, soit parce que les pesticides sont effectivement présents à des concentrations plus élevées dans les eaux souterraines que dans les eaux de surface (les gammes de concentrations des produits pharmaceutiques en eaux souterraines et de surface sont à peu près similaires). Les temps de renouvellement bien plus courts des eaux des cours d'eau comparés à ceux des eaux des nappes peuvent expliquer ce constat.

Les concentrations les plus élevées ont été mesurées pour les substances de la famille des produits industriels, que ces molécules aient été rarement quantifiées ou, à l'inverse, retrouvées sur de nombreux sites (par exemple acide chloroacétique, dibromochlorométhane, dichloronitrobenzène-2,4, formaldéhyde mesurés à des concentrations maximales supérieures à 30 µg/l). Ce constat est le même pour les eaux de surface mais pour d'autres substances (pas les mêmes listes recherchées).

Enfin, contrairement aux eaux de surface, la Figure 8 ne révèle pas de tendance croissante des concentrations en fonction des fréquences de quantification. Les performances analytiques des laboratoires de la campagne exceptionnelle 2011, plus faibles que celles atteintes pour l'étude prospective 2012, n'ont donc vraisemblablement pas permis de révéler la présence de substances à l'état de trace dans les eaux souterraines.

De manière synthétique, les molécules les plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines de métropole sont les suivantes :

- Les herbicides interdits de la famille des triazines (atrazine et ses métabolites notamment)
- Des médicaments à usage non soumis à prescription (paracétamol en contextes urbains),
- Les composés perfluorés PFC: PFHS, PFOA, PFOS en contextes industriels
- Les plastifiants de type DEHP et bisphénol A
- Les cyanures libres et le tolyltriazole, tous deux d'origine industrielle
- Les dioxines et furanes dans tous les contextes mais à de très faibles concentrations.

Les concentrations les plus élevées en eaux souterraines de métropole ont été relevées pour les cyanures, le DEHP, l'atrazine desethyl et la dedia (2 métabolites de l'atrazine), le bisphénol A, le tolyltriazole, et le dibromomonochlorométhane

Dans les DOM où les listes de molécules recherchées en 2012 étaient différentes de celles recherchées en 2011 en métropole, et où les performances analytiques étaient meilleures, de nombreux médicaments ont été quantifiés sur plus d'un quart des échantillons collectés. Il s'agit de l'ibuprofène et ses métabolites, de l'acide salicylique (origine naturelle possible), du paracétamol, de la carbamazépine, du kétoprofène et de la progestérone. L'insecticide imidaclopride a été lui aussi quantifié sur plus d'un quart des échantillons d'eau souterraine des DOM, comme le métabolite d'herbicide métolachlore ESA et ce, surtout en contextes agricoles. L'atrazine complète, comme en métropole, la liste des pesticides les plus quantifiés dans les eaux souterraines des DOM. Toujours dans les DOM, on note de fortes concentrations (> 100 ng/L) pour les phtalates (diisobutyl phtalate) et le bisphénol A en particulier.

#### 3.2.4. Impacts potentiels (vs. PNEC)

Concernant les eaux de surface, les substances qui dépassent les plus fréquemment les valeurs seuils (PNEC) dans la matrice eau sont essentiellement des phytosanitaires. Il s'agit de l'acétochlore (herbicide récemment retiré du marché), la delthaméthrine (insecticide) et le triclosan (biocide présent dans des produits de large consommation comme les savons, les dentifrices, etc.)

Pour la matrice sédiments, le dépassement de PNEC les plus significatifs ont été enregistrés pour 5 HAP, pour le 4-nonylphenol di-éthoxylate, pour la terbutryne (herbicide interdit d'usage et qui fait aujourd'hui partie de la nouvelle liste de Substances Prioritaires de la DCE - Directive 2013/39/UE), l'amiodarone. Il est également noté la présence dans les sédiments des cours d'eau de pendimenthaline, PBT et PE suspecté.

Pour les DOM, plusieurs substances dépassent les valeurs seuils. Les substances les plus préoccupantes semblent être la déséthylatrazine, l'hexazinone, la terbutryne, l'éthinylestradiol, le 17- $\beta$ -estradiol, la bisphénol A, deux perfluorés (PFOS et PFHpA) et le triclosan. 11 substances diverses dépassent des PNEC dans les sédiments : 2 organométalliques (Sn, Pb), BBP, BPA (DOM), 2 PFC (Métropole), chlordécone et terbutryne (DOM). Aucune hormone synthétique ou naturelle n'a été détectée lors de cette étude.

### **3.3. Quelles substances sont le plus pertinentes selon l'occurrence et le risque ?**

#### **3.3.1. Diagramme synthétique des molécules quantifiées pour la métropole ESO-ESU**

L'ensemble des résultats acquis lors des campagnes exceptionnelles et études prospectives est agrégé grâce à l'emploi de diagrammes qui combinent les informations sur le niveau de contamination (concentrations moyennes ou médianes - Figure 9) ou le niveau de risque (ratio entre concentrations et valeurs de références telles que la PNEC - Figure 10 et Figure 11) et des informations sur l'occurrence (fréquence de quantification).

Ces diagrammes permettent d'identifier et de classer rapidement les substances en 4 catégories :

- A surveiller à l'échelle nationale ; il s'agit d'un groupe de substances avec un fort niveau de contamination ou un risque faible à moyen (MEC95/PNEC inférieur à 0,1) mais avec une forte fréquence de quantification au niveau national (>5%). La plupart de ces substances sont donc pertinentes pour un suivi dans le prochain cycle DCE (substances avec un cercle rouge), car des mesures devront être mises en place si, dans le futur, les concentrations devaient augmenter
- Préoccupantes localement ; il s'agit d'un groupe de substances avec un niveau de contamination fort ou un risque avéré (MEC95/PNEC supérieure à 0,1) mais avec une faible fréquence de quantification au niveau national (<5%). Il s'agit donc de substances dont la problématique est spécifique à certains des sites investigués à l'échelle nationale.
- A surveiller si les concentrations venaient à augmenter ; il s'agit d'un groupe de substances avec un niveau de contamination ou une risque faible à moyen (MEC95/PNEC inférieur à 0,1) mais avec une forte fréquence de quantification au niveau national (>5%). La plupart de ces substances sont donc pertinentes pour un suivi dans le prochain cycle DCE car des mesures devront être mises en place si, dans le futur, les concentrations devaient augmenter.
- Non préoccupantes ; il s'agit d'un groupe de substances avec un faible niveau de contamination ou un risque de faible à moyen (MEC95/PNEC inférieur à 0,1) et également avec une faible fréquence de quantification au niveau national (<5%). La plupart de ces substances ne présentent donc aucun type de risque sur la base des données collectées lors de l'étude prospective 2012

Dans un premier temps, les résultats acquis dans les eaux de surface et souterraines en métropole lors des campagnes 2011 et 2012 ont été représentés en commun dans le diagramme reporté sur la Figure 9.

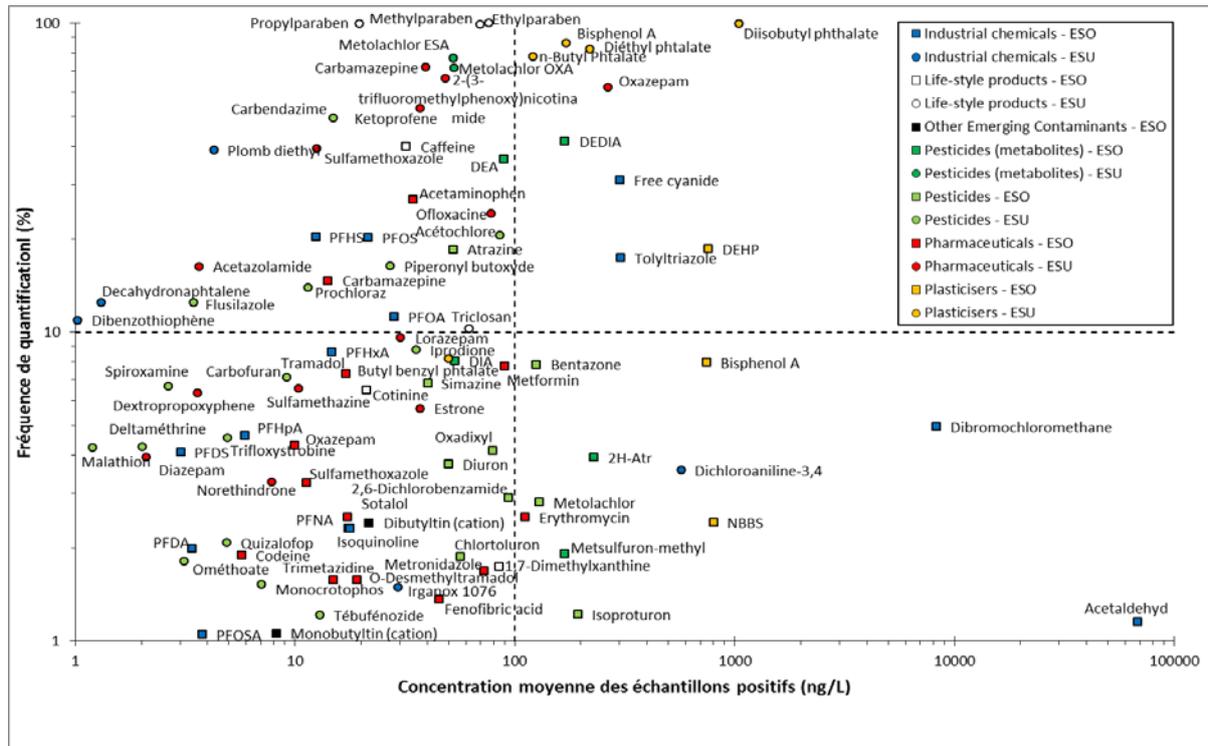


Figure 9 : Position des molécules recherchées lors des campagnes exceptionnelles eaux souterraines (ESO – 2011) et eaux de surface (ESU – 2012) dans la matrice « fréquence de quantification (%) vs concentration moyenne des échantillons positifs (ng/L) ».

Ce schéma global révèle l'importance de la contamination à la fois des eaux de surface et des eaux souterraines par les métabolites de substances phytosanitaires. Des molécules de cette famille ont été fréquemment quantifiées dans les deux compartiments à des concentrations autour de 100 ng/l. Les résidus de médicaments sont quant à eux généralement quantifiés à des concentrations faibles (< 100 ng/l dans la majorité des échantillons prélevés) que ce soit en eau de surface ou en eaux souterraines.

### 3.3.2. Synthèse occurrence – contamination – risque

En construisant un indicateur de risque ( $MEC95^3/PNEC$  ou  $MEC/Valeur\ seuil$ ) et en le comparant à la fréquence de quantification des substances dans les eaux (matrice eau), on obtient une visualisation graphique qui intègre une notion de risque environnemental et sanitaire (Figure 10 et Figure 11, respectivement pour les ESU et ESO). Ces schémas proposent d'une manière simplifiée un classement des substances selon leurs enjeux et ne doit pas être interprété comme un outil d'évaluation du risque à l'échelle locale.

<sup>3</sup> MEC95 = 95<sup>ème</sup> percentile des concentrations maximales relevées sur chaque point de mesure

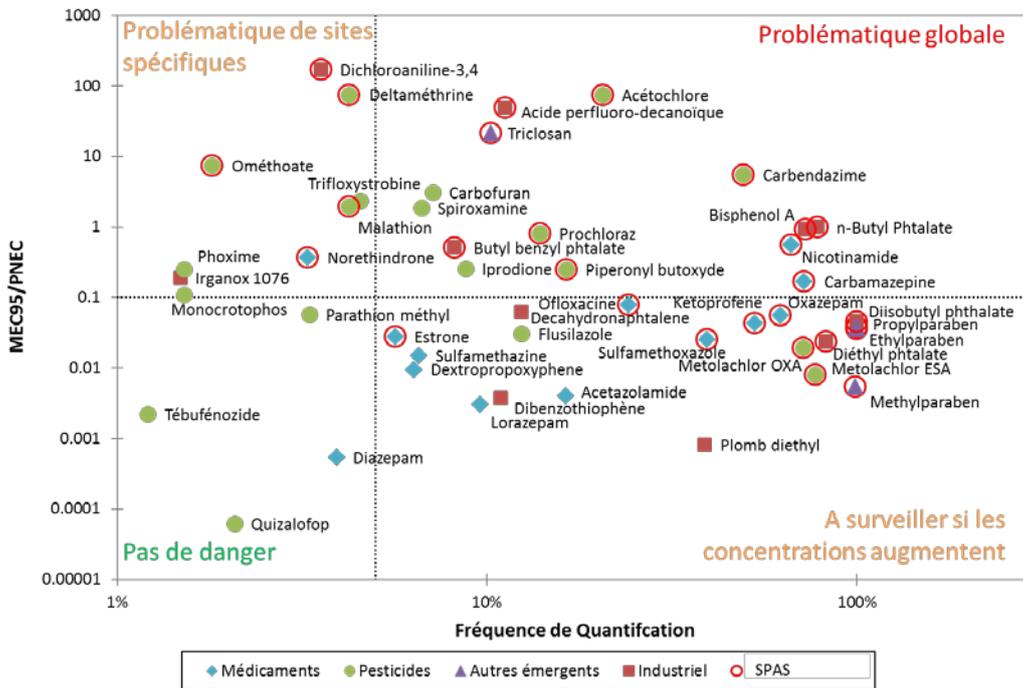


Figure 10 : Mise en évidence des substances problématiques selon deux indicateurs d'occurrence et de risque dans la matrice eau des eaux de surface lors de l'étude prospective 2012

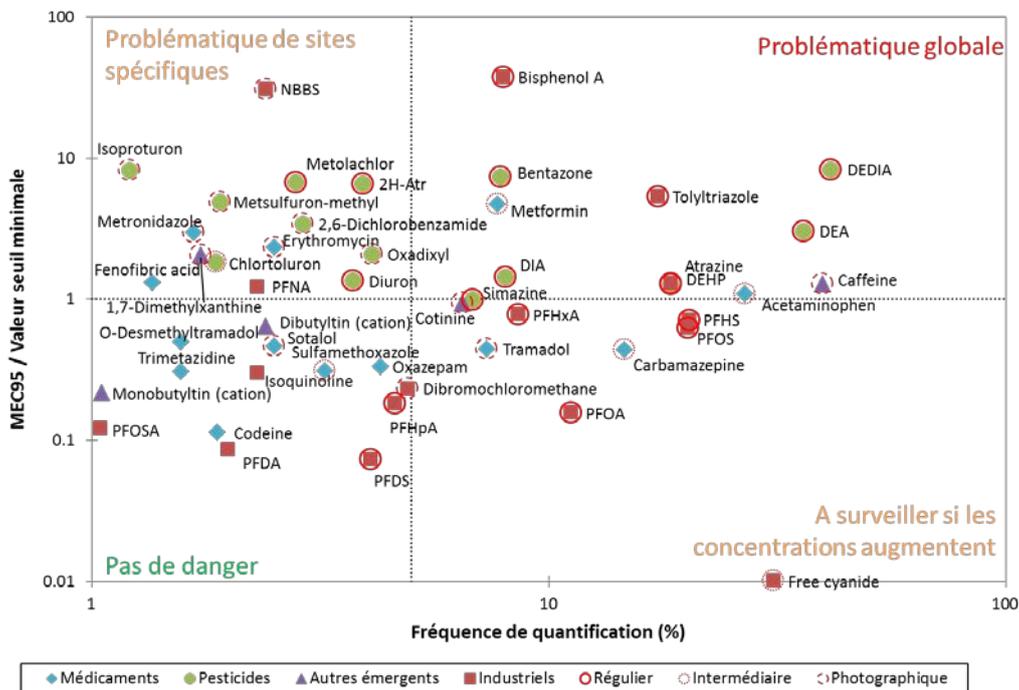


Figure 11 : Mise en évidence des substances problématiques selon deux indicateurs d'occurrence et de risque dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011

Ces résultats (Figure 10 et Figure 11) permettent de dessiner les grandes tendances suivantes :

- les parabènes sont omniprésents dans les différents contextes anthropiques, y compris dans les contextes naturels ;
- le bisphénol-A est omniprésent dans les échantillons, avec un impact potentiel dans les eaux littorales (dépassement des valeurs seuils) et très fréquemment retrouvé dans les eaux souterraines dans les DOM ;
- concernant les phtalates, c'est le diisobutyl phthalate qui présente les fréquences de quantification et les valeurs les plus élevées dans les échantillons d'eaux de surface et dans les eaux souterraines des DOM (c'est aussi la substance pour laquelle il subsiste le plus de doutes quant à de possibles contaminations lors des étapes d'échantillonnage) ;
- le triclosan et la terbutryne ont un impact potentiel sur les eaux de surface et les eaux littorales ; leur présence est par ailleurs très importante dans les eaux souterraines des DOM ;
- l'imidaclopride, non suivi dans les eaux de surface en métropole car déjà candidat à l'état écologique, est fréquemment retrouvé dans les DOM (eaux de surface et eaux souterraines). Un risque de dépassement des valeurs seuils est observé dans les eaux littorales de métropole ;
- les métabolites de l'atrazine sont fréquemment quantifiés dans les eaux souterraines, avec des teneurs supérieures à 100 ng/L ;
- les médicaments les plus quantifiés sont l'amiodarone (risques potentiels dans les sédiments des eaux de surface), l'oxazépam (forte présence dans les eaux de surface continentales avec des concentrations souvent supérieures à 100 ng/L), la carbamazépine (récurrente dans tous les compartiments), le kétoprofène (quantifié lui aussi dans tous les compartiments) et le paracétamol (mesuré uniquement dans les eaux souterraines et très fréquemment quantifié)
- les hormones sont très peu présentes dans les ESC (sauf l'estrone) et dans les eaux littorales, mais elles sont quantifiées dans les eaux souterraines des DOM (en particulier l'éthinylestradiol et le 17-bêta-estradiol) ;
- les perfluorés sont récurrents en eaux souterraines en contextes industriels (métropole et DOM), dans les sédiments d'ESC, avec un risque potentiel de dépassement des valeurs seuils dans les sédiments littoraux ;
- les HAP et les organométalliques sont très fréquemment présents dans les sédiments continentaux et littoraux ;

Ces résultats ont aussi et surtout permis de proposer des substances candidates à suivre de manière réglementaire pour le prochain cycle de gestion.

### **3.4. Apport des résultats des campagnes pour le prochain cycle de surveillance réglementaire du milieu aquatique**

La notion de « substances pertinentes à surveiller » – introduite pour la première fois dans l'arrêté « surveillance » du 25 janvier 2010 – permet d'étendre la surveillance au titre de la DCE au-delà des substances pour lesquelles des normes de qualité environnementale (NQE) sont fixées (c'est-à-dire, les substances prioritaires définies au niveau communautaire et les polluants spécifiques de l'état écologique). L'objectif premier et général de la mise en œuvre de la surveillance des substances pertinentes est d'acquérir de l'information sur les niveaux d'occurrence afin de pouvoir préciser le risque posé par ces dernières sur les ressources aquatiques (Dulio et Andres, 2014).

Les substances pertinentes à surveiller ont donc été sélectionnées en 2013 parmi les substances qui :

- ne faisaient pas déjà partie d'une liste réglementaire donnant lieu à un rapportage au niveau européen ;
- avaient déjà été retrouvées dans le milieu aquatique et / ou dans les ressources, mais les données actuellement disponibles sur leurs niveaux d'occurrence (dans le milieu aquatique et / ou dans les ressources) sur le territoire national n'étaient pas suffisantes pour évaluer leur impact sur les écosystèmes ou sur l'homme via l'environnement ;
- présentent des propriétés de danger (avérées ou suspectées) telles que la persistance, la bioaccumulation dans l'environnement, des effets toxiques sur les écosystèmes aquatiques ou sur l'homme via l'environnement.

Le Comité d'Experts Priorisation (CEP) a conduit un exercice de priorisation en appliquant les principes de base du référentiel du CEP (Dulio & Andres, 2013). Plusieurs données ont été utilisées, dont :

- celles de l'étude prospective 2012 dans les eaux de surface (matrice eau et sédiment) en métropole, pour environ 80 substances dans l'eau et 120 substances dans les sédiments ;
- celles de surveillance des Agences de l'eau 2007-2010 dans les eaux de surface (matrice eau et sédiment) pour les substances analysées par les Agences de l'eau en métropole ; Données des campagnes d'analyses menées en 2011-2012 par le Ministère de la Santé et le Laboratoire d'hydrologie de Nancy de l'ANSES sur les eaux superficielles destinées à la production d'eau potable (plus de 100 substances recherchées dont 51 substances communes avec les autres campagnes de mesure).

Cette démarche a permis de hiérarchiser les substances sur la base de trois informations, indépendantes et complémentaires : les données d'occurrence obtenues avec ces campagnes de mesure, le danger (propriétés CMR, PE et PBT/vPvB) et le risque de dépassement d'un seuil de préoccupation (ici défini par la valeur de la Lowest PNEC de la substance, i.e. une valeur déterminée pour chacune des substances candidates sur la base des meilleures données d'(éco)toxicité disponibles et dans une perspective de pire cas).

Pour mener à bien cet exercice et choisir les substances de l'étude prospective 2012, il a été nécessaire de rechercher ou générer des données pour environ 2400 substances. Toutes les données utilisées ont été incluses dans le portail substances chimiques (<http://www.ineris.fr/substances/>) et mises à disposition du grand public. Il s'agit des propriétés de comportement environnemental (Koc, Kow, solubilité, etc.), des données de bioaccumulation (BCF) et d'écotoxicité (CE50 et NOEC).

Suite à l'application des critères de priorisation, 822 substances candidates ont été hiérarchisées et, à chacune, un score compris entre 0 et 3 a été associé. 129 substances priorisées ont enfin été sélectionnées dont : 49 substances actives (ou métabolites) utilisées dans les produits phytosanitaires et / ou dans les biocides ; 30 produits chimiques industriels ; 23 résidus de médicaments (et / ou métabolites) ; 9 ingrédients présents dans les formulations des produits cosmétiques et produits ménagers (filtres UV, fragrances, bactéricides, etc.) ; 3 antioxydants (ex. le 4-tert-butylphenol) ; 3 retardateurs de flamme bromés ; 2 HAP (anthanthrène et coronène) ; 8 plastifiants (phtalates et bisphénol A) et 4 composés de la famille des alkyl perfluorés.

Cette liste de substances a été proposée au MEDDE pour la sélection des « substances pertinentes à surveiller » dans les milieux aquatiques pour le second cycle de la DCE 2016-2021 (Arrêté du 7 août 2015).

On tient toutefois à rappeler que la liste des substances ci-dessus est plus réduite que le nombre des substances retrouvées dans l'étude prospective 2012. Cette liste a été réalisée à partir des résultats d'une enquête effectuée par AQUAREF (Ghestem et Feray, 2014). Ces résultats ont été utilisés en tant qu'éléments d'aide à la décision par le MEDDE dans le processus d'élaboration des listes de substances pertinentes à surveiller (SPAS) dans les eaux de surfaces et dans les eaux souterraines et de fixation des limites de quantification à atteindre.

Les résultats de l'enquête montrent des capacités analytiques ne permettant pas de suivre à court terme toutes les substances issues des exercices de priorisation (et donc des études prospectives) aux niveaux d'intérêt. Les principales conclusions de cette enquête sont les suivantes :

- 21 couples paramètre/support-fraction ne sont pas analysés par les laboratoires ayant répondu à l'enquête.
- Pour 95 des 128 paramètres candidats à une surveillance sur support eau, au moins 3 laboratoires parmi ceux ayant répondu à l'enquête déclarent analyser le paramètre ou être en train de développer une méthode d'analyse. Parmi ces 95 paramètres, 75 sont analysés par au moins un laboratoire déclarant une LQ compatible avec la valeur seuil environnementale (LQ < valeur seuil).
- Pour seulement 54 des 86 paramètres candidats à une surveillance sur support sédiment, au moins 3 laboratoires parmi ceux ayant répondu à l'enquête déclarent analyser le paramètre ou être en train de développer une méthode d'analyse. Parmi ces 54 paramètres, seulement 25 sont analysés par au moins un laboratoire déclarant une LQ compatible avec la valeur seuil environnementale (LQ < valeur seuil).

Concernant les eaux de surface continentales, les substances listées dans les Tableau 3 et Tableau 4 ont été incluses dans l'arrêté. Certaines substances sont identifiées dans les tableaux ci-après comme faisant partie d'une liste A, d'une liste B ou à la fois d'une liste A et d'une liste B.

**Tableau 3 : Substances pertinentes à surveiller dans la matrice eau, issues de l'étude prospective 2012**

CODE	PARAMETRE	N.CAS	FAMILLE CHIMIQUE	LISTE A	Liste B
1129	Carbendazime	10605-21-7	Carbamates	X	X
1149	Deltaméthrine	52918-63-5	Divers (autres organiques)		X
1210	Malathion	121-75-5	Organophosphorés		X
1230	Ométhoate	1113-02-6	Organophosphorés		X
1253	Prochloraz	67747-09-5	Divers (autres organiques)		X
1462	n-Butyl Phtalate	84-74-2	Phtalates		X
1527	Diéthyl phtalate	84-66-2	Phtalates		X
1586	Dichloroaniline-3,4	95-76-1	Anilines et dérivés	X	
1709	Piperonyl butoxyde	51-03-6	Divers (autres organiques)	X	X
1903	Acétochlore	34256-82-1	Divers (autres organiques)	X	
1924	Butyl benzyl phtalate	85-68-7	Phtalates		X
2766	Bisphenol A	80-05-7	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A	X	X
5296	Carbamazepine	298-46-4	Divers (autres organiques)	X	
5325	Diisobutyl phthalate	84-69-5	Phtalates	X	
5353	Ketoprofene	22071-15-4	Divers (autres organiques)	X	
5356	Sulfamethoxazole	723-46-6	Divers (autres organiques)	X	
5375	Oxazepam	604-75-1	Divers (autres organiques)	X	
5396	Estrone	53-16-7	Stéroles et stéroïdes (oestrogènes, progestogènes)	X	
5400	Noréthindrone	68-22-4	Stéroles et stéroïdes (oestrogènes, progestogènes)		X
5430	Triclosan	3380-34-5	Autres phénols	X	
6509	Acide perfluoro-decanoïque	335-76-2	PFC (PFOA, PFOS)		X

CODE	PARAMETRE	N.CAS	FAMILLE CHIMIQUE	LISTE A	Liste B
6533	Ofloxacine	82419-36-1	Divers (autres organiques)	X	
6644	Ethylparaben	120-47-8	Divers (autres organiques)	X	X
6693	Propylparaben	94-13-3	Divers (autres organiques)	X	X
6695	Methylparaben	99-76-3	Divers (autres organiques)	X	X
6733	Cyclophosphamide	50-18-0	Divers (autres organiques)		X
6853	Métolachlore OXA	152019-73-3	Divers (autres organiques)	X	
6854	Métolachlore ESA	171118-09-5	Divers (autres organiques)	X	

**Tableau 4 : Substances pertinentes à surveiller dans la matrice sédiment, issues de l'étude prospective 2012**

CODE	PARAMETRE	N.CAS	FAMILLE CHIMIQUE	LISTE A	Liste B
1094	Lambda-cyhalothrine	91465-08-6	Divers (autres organiques)		X
1149	Deltaméthrine	52918-63-5	Divers (autres organiques)		X
1194	Flusilazole	85509-19-9	Triazines et métabolites	X	
1234	Pendiméthaline	40487-42-1	Divers (autres organiques)		X
1462	n-Butyl Phtalate	84-74-2	Phtalates	X	
1523	Perméthrine	52645-53-1	Organochlorés		X
1815	Décabromodiphényl éther	1163-19-5	PBDE et PBB	X	
1924	Butyl benzyl phtalate	85-68-7	Phtalates		X
2610	4-tert-butylphénol	98-54-4	Alkylphénols, nonylphénols et bisphénols A		X
5325	Diisobutyl phthalate	84-69-5	Phtalates		X
5360	Clotrimazole	23593-75-1	Divers (autres organiques)		X
5921	Tetramethrin	7696-12-0	Divers (autres organiques)		X
6372	Triphénylétain cation	668-34-8	Organométalliques	X	
6536	4-Methylbenzylidene camphor	36861-47-9	Divers (autres organiques)		X
6716	Amiodarone	1951-25-3	Divers (autres organiques)		X
6989	Triclocarban	101-20-2	Divers (autres organiques)		X
7020	Plomb diethyl	24952-65-6	Organométalliques		X
7074	Dibutyletain cation	14488-53-0	Organométalliques		X
7101	4-sec-Butyl-2,6-di-tert-butylphénol	17540-75-9	Divers (autres organiques)		X
7102	Anthanthrene	191-26-4	HAP		X
7118	Diosgenin	512-04-9	Divers (autres organiques)		X
7131	Tetrabromobisphenol A	79-94-7	Divers (autres organiques)		X

Les substances faisant partie de la liste A sont surveillées dès le début de cycle en respectant la limite de quantification (LQ) en vigueur dans l'avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux. Les substances faisant partie de la liste B sont surveillées à partir du milieu du cycle, soit à partir de 2019, en respectant la LQ en vigueur dans l'avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques.

#### 4. Quelle est la qualité des données acquises lors de ces campagnes ?

Ce chapitre ouvre la discussion sur les principaux points faibles et points forts concernant la robustesse des données collectées pendant la campagne exceptionnelle 2011 et pendant l'étude prospective 2012. Les aspects prélèvements et analyses des laboratoires sont évalués pour les 2 campagnes.

##### 4.1. Aspect prélèvements

Aucun blanc de terrain n'a été réalisé par les préleveurs avant l'échantillonnage durant les deux campagnes (2011 et 2012). AQUAREF avait recommandé ce type de procédure pour la campagne 2012 pour assurer la qualité des données pour certaines familles spécifiques ; toutefois, pour des raisons de budget, ces procédures n'avaient pas été retenues.

Toutefois, certaines valeurs de concentrations et de très fortes fréquences de quantification pour certains composés comme les plastifiants, le BPA ou les parabènes (>90%) apparaissent difficilement explicables au regard de la connaissance actuelle de leur présence dans le milieu naturel. L'une des origines possible de ce constat pourrait être une contamination via le matériel utilisé (intermédiaire en plastique) ou via le préleveur lui-même (utilisation de produits de soin corporel tel que des crèmes et savons). Pour de nombreuses substances, il ne s'agit pas nécessairement de « mauvaises pratiques » (c'est-à-dire de consignes mal appliquées) mais plus d'un manque de connaissance à tous les niveaux pour le suivi environnemental de ces molécules. En effet, même si ces campagnes sont avant tout mises en œuvre dans le but d'acquérir de nouvelles connaissances sur la présence de ces substances dans l'environnement, elles permettent aussi de définir les meilleures pratiques à adopter pour leur échantillonnage et leur analyse. Sans cela, il faudrait, avant toutes campagnes prospectives, faire des études exhaustives sur toutes les substances, afin d'évaluer l'impact des pratiques d'échantillonnage et d'analyse.

Cependant, ces constats ont engendré de nombreuses études complémentaires afin d'évaluer l'impact du matériel ou des pratiques d'échantillonnage sur la qualité des données d'analyses des substances potentiellement sensibles. Ces travaux ont permis de dégager les enseignements suivants :

- Lors d'une étude AQUAREF (Ferret et Lepot, 2013) sur les phtalates en eaux de surface, aucun impact n'a été mis en évidence pour la substance prioritaire DEHP ainsi que pour le DHP et le BBP alors que un impact des matériaux mis en œuvre a été démontré pour les substances diethylphtalate (DEP) et diisobutylphtalate (DiBP), que ce soit lors des contrôles qualité (blanc de chaîne de prélèvement) ou lors des essais ;
- Les résultats obtenus par AQUAREF (Moreau P., 2014) dans les eaux souterraines montrent que, dans le cadre des trois familles de substances ciblées, l'impact du matériel d'échantillonnage (composition et origine du tuyau de prélèvement) est faible. De plus, pour 85% des substances suivies dans ce travail, les concentrations mesurées sont faibles, en deçà des limites de quantification cibles pour la surveillance de ces substances, exception faite de DiBP, DEP et 4NP. Pour DiBP et DEP, des concentrations dépassant 200 ng/L ont été mesurées dans plusieurs échantillons et les résultats obtenus au cours des deux campagnes présentent une variabilité importante. En effet, des contaminations au moment du prélèvement et/ou de l'analyse ont été observées dans ces travaux ; pour le DiBP, ces résultats confirment les résultats d'une précédente étude AQUAREF sur l'échantillonnage en eau souterraine (Ghestem et al, 2012)
- La contamination en parabènes au moment du prélèvement a été également étudiée par AQUAREF (Lepot et Ferret, 2015). Ces travaux mettent en évidence que :
  - L'utilisation par les opérateurs d'échantillonnage de produits cosmétiques et/ou de produits d'hygiène corporelle contenant des parabènes comme agents conservateurs a un impact direct et non négligeable sur les données parabènes. Les valeurs quantifiées sont bien au-dessus des LQ réglementaires retenues (30 ng/L). Cet impact concerne spécifiquement les parabènes suivants : méthylparabène, éthylparabène et propylparabène. Ceci s'explique par le fait que ces 3 parabènes sont les principaux parabènes intégrés dans les produits cosmétiques ou produits d'hygiène corporelle.

- Une sensibilisation sur les risques de contamination des produits cosmétiques et produits d'hygiène corporelle doit être faite auprès des opérateurs d'échantillonnage mais également auprès des laboratoires d'analyse.
- L'échantillonnage direct qui consiste à utiliser directement le flacon du laboratoire n'a montré aucun impact sur la qualité des données parabènes. C'est ce type d'échantillonnage qui est fortement recommandé dans les guides AQUAREF, lorsque la station de mesure le permet.

L'ensemble de ces travaux nous amène à recommander fortement l'inclusion des contrôles qualité (blanc du matériel d'échantillonnage ou blancs terrain) lors des campagnes de terrain et à sensibiliser les préleveurs sur les risques de contamination liés à l'utilisation de produits de la vie courante. Compte tenu des réflexions exprimées ci-dessus, les auteurs de ce rapport non pas jugé pertinent d'inclure les données liées à ces quelques familles de substances dans l'analyse statistique conduite dans les chapitres suivants.

## **4.2. Aspect laboratoires**

Aussi bien pour les laboratoires de recherche que pour les laboratoires prestataires, ces campagnes sont complexes à mettre en œuvre en raison du grand nombre d'échantillons et de substances, des niveaux de quantification demandés et du caractère « nouveau » de la quasi-totalité des substances considérées. Les laboratoires développent des méthodes afin de pouvoir quantifier ces molécules à des niveaux de concentration compatibles avec les seuils de protection environnementaux, souvent très faibles en raison de la toxicité des substances. Compte tenu souvent de délais courts demandés pour la mise en place des campagnes, le temps nécessaires pour le développement ne permet pas de tester ces méthodes sur de longues périodes et en particulier sur un grand nombre d'échantillons. Ainsi, d'un point de vue analytique, les méthodes développées sont généralement relativement récentes et le niveau de connaissance sur leur degré de performances et robustesse est limité.

### **4.2.1. Campagne exceptionnelle 2011**

Les résultats issus de la campagne exceptionnelle d'analyses des substances présentes dans les eaux souterraines (2011) ont été produits par des laboratoires prestataires sélectionnés par appel d'offres. Cette campagne exceptionnelle était un exercice encore jamais organisé au niveau national. Elle a ainsi fait montre de certaines spécificités organisationnelles et techniques comparé aux campagnes de surveillance réglementaire classiques mises en œuvre par les Agence de l'eau. D'une part les laboratoires ont été sélectionnés au niveau national par lot de substances avec un objectif de limiter ainsi les biais analytiques entre laboratoires ou bassins mais limitant également les possibilités de comparaison entre laboratoires puisqu'un seul laboratoire est sélectionné par substance. Par ailleurs, les substances recherchées étaient pour certaines peu ou pas connues. Les méthodes d'analyse ne bénéficiaient donc pas encore toutes des niveaux d'assurance qualité (essais inter laboratoires, accréditation) utilisés pour des substances plus classiques et régulièrement recherchées et qui permettent d'apporter des garanties minimales de fiabilité des résultats. Pour autant les analyses ont été réalisées dans des laboratoires qui disposent d'une organisation générale conformes aux règles de base de l'accréditation.

Suite à ce constat et afin d'essayer de disposer d'éléments sur la fiabilité des données, il a été décidé de tester la qualité des résultats rendus pour quelques substances par la mise en place de contrôles qualité externes consistant principalement en l'envoi d'échantillons dopés et de blancs aux laboratoires de la campagne et dans la mesure du possible à un ou deux autres laboratoires. Ces contrôles se sont révélés complexes à mettre en œuvre et à interpréter compte tenu du très faible nombre de laboratoires impliqués et donc notamment de la difficulté de maîtriser et assurer la concentration réelle de la solution reçue par le laboratoire. Malgré ces difficultés, ces contrôles ont permis pour certaines substances de confirmer la justesse des résultats et l'absence de contamination à travers l'analyse de blancs. Pour quelques autres substances, les contrôles conduisent comme pour les plastifiants, parabènes dans le cadre des opérations d'échantillonnage à des doutes ou une prudence sur les données. Parmi ces substances on peut citer les substances suivantes : le 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxine (2575), le 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane (2596), 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine (2571), le tributylétan (cation) (2879), la cyperméthrine (1140), le BDE100 (2915) et le BDE99 (2916).

Pour ces substances, les constats sont systématiquement des sous estimations par rapport aux concentrations ciblées.

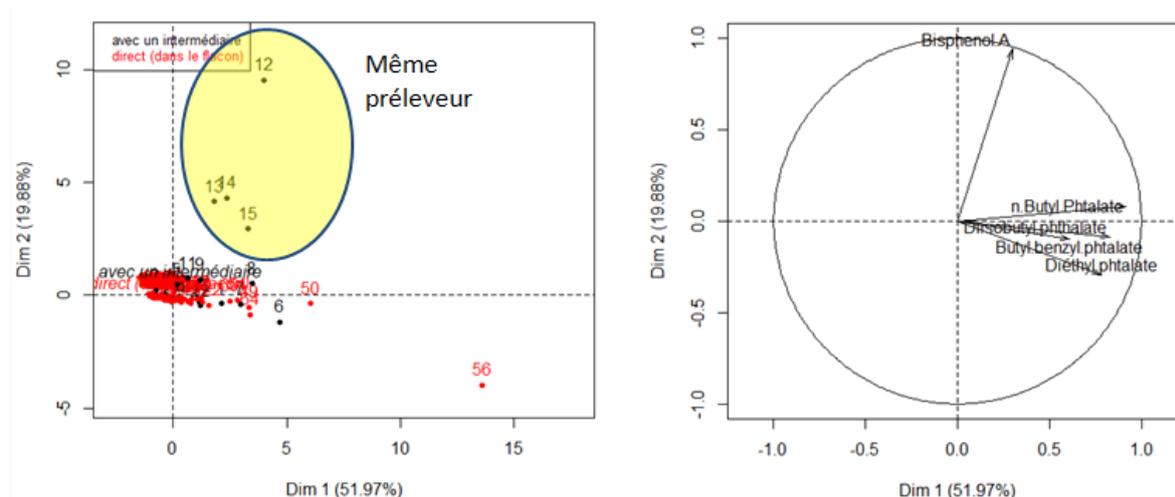
#### 4.2.2. Étude prospective 2012

Un des enseignements de la campagne de 2012 est l'utilisation par les laboratoires de recherche, non pas de matériels analytiques beaucoup plus performants ou différents de ceux utilisés dans les laboratoires prestataires, mais de techniques de préparation d'échantillon spécifiques (SBSE, SPME, ...) qui ont permis de diminuer fortement certaines limites de quantification (soit en préconcentrant l'analyte, soit en diminuant fortement les blancs analytiques) (Ghestem et Lestremau, 2014).

En 2012, pour les eaux de surface, tous les résultats ont été centralisés dans la base de données SUPREMA. Les laboratoires devaient remplir un fichier Excel, dont le format unique avait été défini par l'INERIS pour être compatible avec le format EDILABO. Dès réception des résultats par l'INERIS, une validation/contrôle de toutes les données analytiques reçues était effectuée par un expert.

Ce contrôle a permis de détecter des résultats aberrants, comme par exemple la contamination en bisphénol A par un préleveur. Il est également ressorti que les laboratoires éprouvaient certaines difficultés à atteindre les limites de quantification revendiquées, ce qui a permis de pouvoir établir rapidement un dialogue avec eux et trouver les solutions acceptables pour parvenir à des limites acceptables au regard de l'étude

Il doit cependant être signalé que seuls les résultats présentant des concentrations anormalement élevées ont pu être détectés et classés comme non conformes. Seules 4 données relatives à la contamination en bisphénol A par un préleveur ont été exclues (Figure 12).



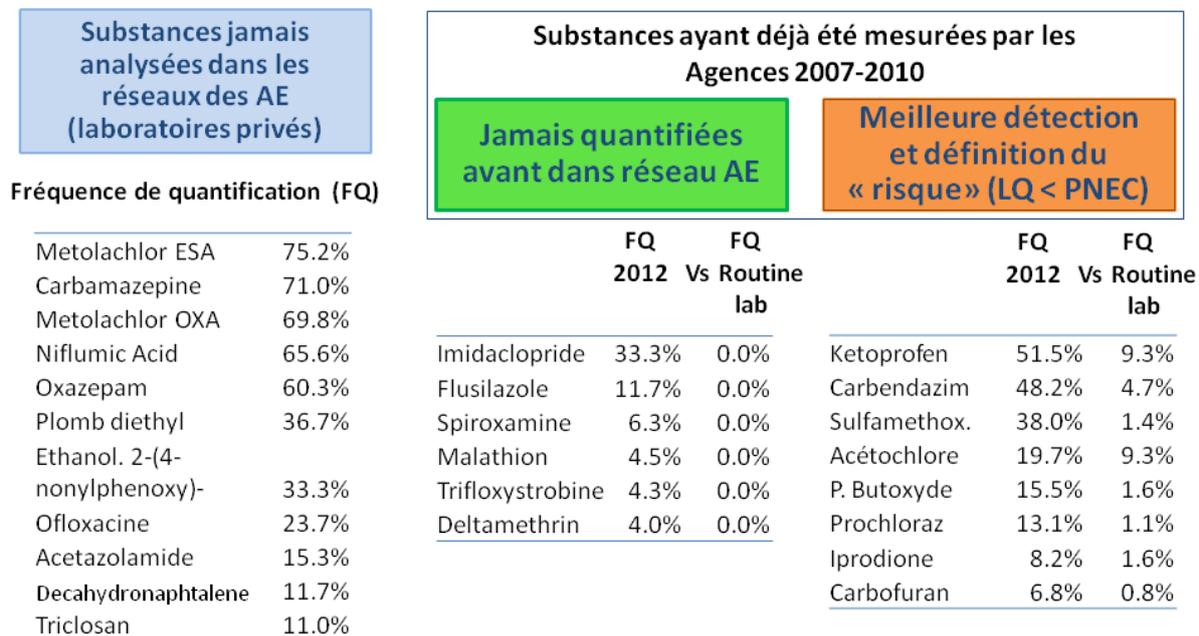
**Figure 12 : Analyse en Composante Principale des concentrations en substances de la famille des plastifiants dans les eaux de surface classées selon la méthode de prélèvements (avec un intermédiaire et sans intermédiaire).**

L'utilisation lors de la première campagne d'un seau en plastique neuf par le préleveur a été confirmée par l'Agence après vérification auprès de l'organisme préleveur. Cet intermédiaire de prélèvement a été changé pour les deuxième et troisième campagnes de sorte que cette anomalie ne s'est pas répétée. Les résultats confirment qu'il n'y a plus eu de contamination sur ce point de mesure. Il a été également suspecté, au vu des résultats, que certains échantillons ont pu être contaminés en phtalates et en parabènes. Cependant, malgré les suspicions, leur écart par rapport à la moyenne n'était pas suffisant pour les classer comme données non conformes.

#### 4.2.3. Quels apports de l'approche R&D vs routine ?

Si les analyses des échantillons issus de la campagne exceptionnelle 2011 ont été effectuées par des laboratoires de routine, les analyses effectuées lors de l'étude prospective 2012 sont issues des laboratoires experts (académiques). Cela implique des meilleures performances analytiques, c'est-à-dire des limites de quantification plus basses et par conséquent la possibilité de quantifier plus souvent les polluants.

Les données issues, les résultats de l'étude prospective 2012 ont été comparés avec les données issues de la surveillance classique en eaux de surface 2007-2010 (Figure 13) pour les substances en commun.



**Figure 13 : Comparaison des fréquences de quantification réelle avec celles simulées à partir des performances analytiques des laboratoires de routine (surveillance Agence de l'eau 2010-2013)**

Ce résultat permet de dégager quelques conclusions concernant l'intérêt de travailler avec des laboratoires de recherche pour la surveillance prospective :

- 16 substances ont été quantifiées dans l'étude prospective 2012 alors qu'elles ne l'avaient jamais été dans les mesures effectuées par les Agences de l'eau entre 2007 et 2010. Cela est expliqué par des méthodes d'analyses plus performantes, avec des LQ entre 10 et 100 plus basses ;
- 15 substances ont été quantifiées dans l'étude prospective 2012 alors qu'elles l'avaient été dans les mesures effectuées par les Agences de l'eau entre 2007 et 2010 à des fréquences plus faibles. Cela est expliqué par des méthodes d'analyses plus performantes, avec des LQ entre 10 et 100 plus basses. Ce résultats est important car permet d'identifier parfois des dépassements des valeurs seuils pour certaines substances.

De plus, 32 substances qui n'avaient jamais été recherchées ont été retrouvées lors de l'étude 2012. Ces substances, dont l'intérêt a été mis en évidence lors de l'exercice de priorisation en 2011 ne figuraient pas dans les listes des agences de l'eau soit par absence de méthode, soit par méconnaissance de leur pertinence. Pour les sédiments, matrice jusqu'ici assez peu investiguée, il a été observé que la quasi-totalité de méthodes déployées par les laboratoires de recherche n'étaient pas disponibles dans les laboratoires de routine en 2010.

#### 4.2.4. Quels résultats en réduisant le nombre des points ?

Au niveau spatial, on peut observer qu'une meilleure performance analytique permet de quantifier un nombre important de substances avec un nombre réduit de points. Si on prend l'exemple des sites choisis pour la prochaine "liste de vigilance" (26 sites avec pressions anthropiques), on observe que le nombre de substances quantifiées sur ces sites n'est pas très différent de celui observé sur les 115 sites de l'étude prospective (53 substances quantifiées contre 60 sur la totalité des sites) (Figure 14, de l'ordre de 90% de substances quantifiées sur seulement 20% des sites).

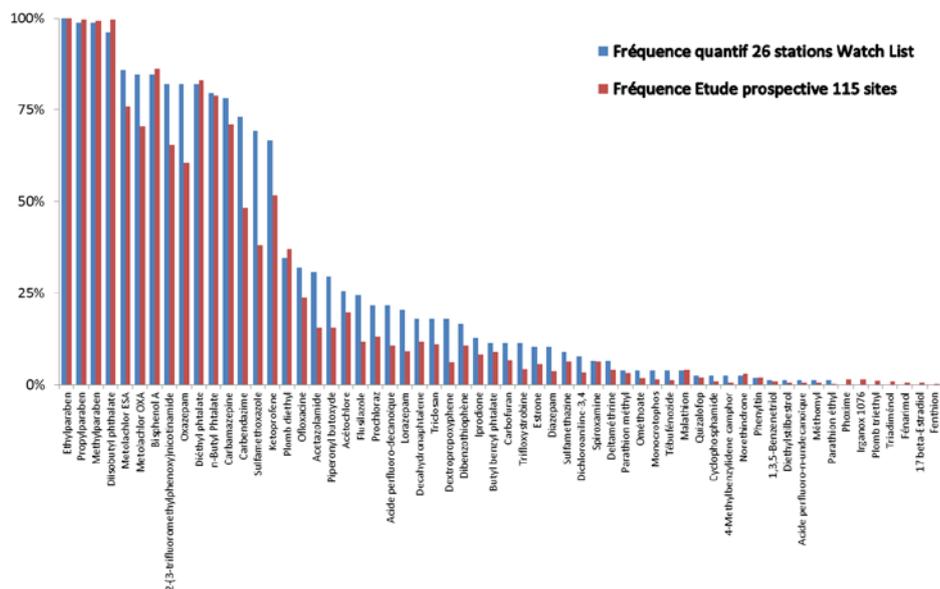


Figure 14 : Comparaison des fréquences de quantification observées sur l'ensemble des stations en eau de surface continentale de métropole lors de l'étude prospective 2012 avec celles simulées à partir des résultats obtenus sur les stations sélectionnées pour la surveillance Watch List<sup>4</sup> uniquement (26 station).

De plus, les 7 substances qui n'auraient pas été quantifiées, sont des substances quantifiées à des très faibles fréquences au niveau national (<2%). Cela, complété avec des stations de références, paraît donc une base suffisante pour garantir une bonne représentativité spatiale pour des futures surveillances prospectives.

#### 4.2.5. Quels résultats en améliorant la sensibilité analytique ?

Si l'on considère que la proportion de molécules quantifiées par rapport à celles recherchées constitue un bon indicateur du rendement d'une campagne prospective, il est intéressant d'évaluer l'impact de la sensibilité analytique sur cet indicateur. La comparaison des résultats de l'étude prospective 2012 dans les eaux souterraines des DOM pour laquelle la sensibilité analytique a été optimisée avec ceux de la campagne exceptionnelle 2011 dans les eaux souterraines de métropole pour laquelle les limites de quantification n'avaient pas été abaissées permet de tester le bénéfice apporté par l'amélioration des limites de quantification analytiques.

Les limites de quantification atteintes par les prestataires privés mobilisés pour les analyses de la campagne exceptionnelle 2011 étaient en effet plus élevées d'un ordre de grandeur en moyenne que celles atteintes par les laboratoires de recherche qui ont œuvré pour l'analyse des eaux souterraines des DOM en 2012 (différences significatives après application du test de Mann-Whitney au seuil de 5 %). Ces différences sont attribuables aux meilleures performances des laboratoires de recherche par rapport aux laboratoires prestataires pour l'analyse de nombreuses molécules mais aussi en raison d'une exigence d'abaissement des LQ moins forte dans le marché du premier exercice que lors de l'étude prospective et un mode de calcul des LQ plus contraignant dans le cas des laboratoires prestataires que celui utilisé par les laboratoires de recherche.

Concernant les eaux souterraines, plus de 10 fois moins de points ont été échantillonnés dans les DOM qu'en métropole (41 contre 494 respectivement). Pourtant, les taux de molécules quantifiées au moins une fois lors de ces deux campagnes sont sensiblement équivalents : 40 % dans les DOM et 44 % en métropole (Tableau 5).

<sup>4</sup> Watch List : Décision d'exécution (UE) 2015/495 de la Commission du 20 mars 2015 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/EC du parlement européen et du Conseil (JO L 78, 24.3.2015, p.40)

Ces 26 points ont été choisis parmi les sites sélectionnés lors de l'étude prospective menée en 2012. Dans chaque bassin, les sites ont été classés selon le niveau de présence potentielle des substances de la liste et sélectionnés pour être représentatifs des grands types de pressions : agricoles (9 stations), urbaines (9 stations) et industrielles (8 stations).

**Tableau 5 : Comparaison du taux de quantification des molécules recherchées dans les eaux souterraines lors de l'étude prospective DOM en 2012 et lors de la campagne exceptionnelle métropole 2011.**

	DOM (2012)	Métropole (2011)
Nombre de points échantillonnés	41	494
Nombre de molécules recherchées	189	411
Nombre de molécules quantifiées au moins une fois	77	180
Proportion de molécules quantifiées/nombre de molécules recherchées	40 %	44 %

Afin de comparer plus précisément les taux de quantification atteints lors des deux campagnes, un modèle de type puissance ( $y=a.x^b$ ) a été créé afin de lier le taux de quantification (nombre de molécules différentes quantifiées par rapport au nombre de molécules recherchées) au nombre de points échantillonnés (Figure 15). Cette relation a été déterminée en sélectionnant de manière aléatoire les points des campagnes afin de créer des jeux de données à nombre de sites de mesures compris entre 0 et N, N étant le nombre total de points échantillonnés lors de la campagne (pour rappel : 41 dans les DOM et 494 en métropole).

L'objectif de ce calcul est d'estimer le gain d'une amélioration de la sensibilité analytique pour révéler de nouvelles substances dans l'environnement en recourant à moins de points de mesure. En d'autres termes, l'exercice consiste à réaliser des campagnes de mesures virtuelles en sélectionnant aléatoirement des points parmi ceux échantillonnés lors des campagnes prospectives et sur lesquels ont été quantifiées plus ou moins de molécules.

Pour chaque jeu de données créé (= campagne virtuelle), 100 tirages aléatoires de points sont réalisés. Pour chaque tirage, le nombre de molécules différentes quantifiées est compté. Ainsi, pour chaque jeu de données, la moyenne du taux de molécules quantifiées est calculée. Cet exercice est réalisé à partir des données de l'étude prospective dans les eaux souterraines des DOM (points et courbe rouge), à partir de l'ensemble des données issues de la campagne exceptionnelle en métropole (points et courbe verte) et à partir des seuls points localisés dans un environnement « artificialisé » en métropole (points et courbe bleu).

Les points en DOM étant tous sélectionnés dans des environnements anthropisés, cette sélection en métropole permet d'être homogène lors de la comparaison. Comme le montre la Figure 15, le premier terme (a) de cette fonction dépend du type de campagne considéré alors que le second terme (b) semble identique entre la métropole et les DOM.

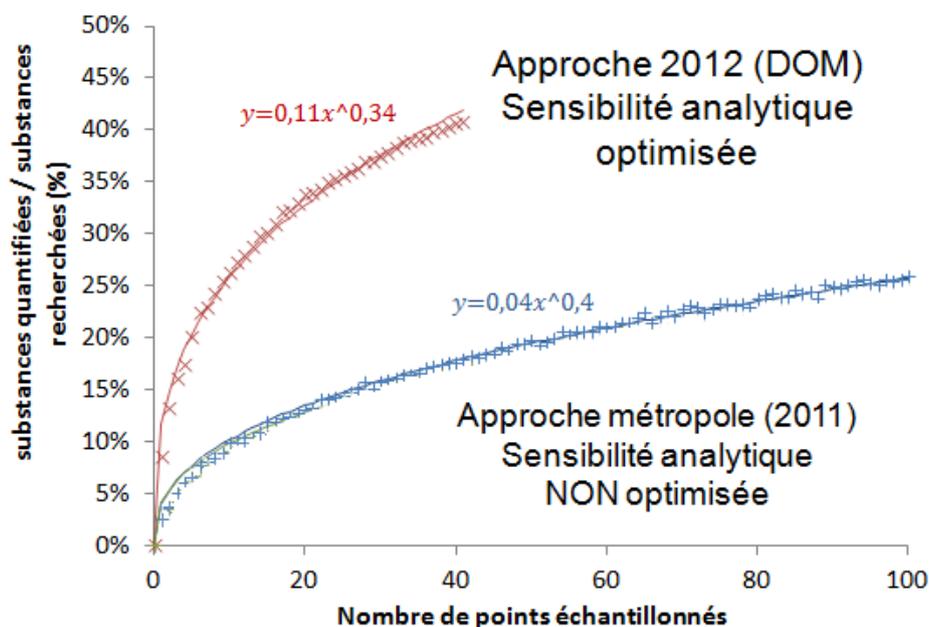


Figure 15 : Proportion de molécules quantifiées en fonction du nombre de points échantillonnés lors de la campagne exceptionnelle 2011 (en bleu) et lors de l'étude prospective 2012 sur tous les points des DOM (en rouge). Les nuages de points ont été ajustés par une loi puissance contrainte à 0 pour l'ordonnée à l'origine.

L'abaissement d'un ordre de grandeur environ des limites de quantification des analyses réalisées dans le cadre de l'étude prospective par rapport à celles de la campagne exceptionnelle métropole permet de multiplier par presque 3 le taux de molécules quantifiées en fonction du nombre de points échantillonnés.

Cet indicateur ne permet pas en revanche de juger de la représentativité des résultats de l'étude prospective, une amélioration de la sensibilité analytique ne pouvant pas à elle seule l'augmenter. Il est dans tous les cas nécessaire de garder une bonne diversité des contextes investigués afin d'être représentatif de la diversité existante des pressions qui s'exercent sur les milieux aquatiques.

Ces résultats restent donc à nuancer par le fait que des molécules quantifiées sur un nombre inférieur de points présenteront toujours des gammes de valeurs moins représentatives de l'ensemble des contextes possibles : cela limitera par exemple l'analyse statistique (par exemple celle relative aux probabilités de dépassements de valeurs seuils).

## 5. Y-a-t-il un lien entre les contaminations observées en eaux souterraines (2011) et eaux de surface continentales (2012)

### 5.1. En métropole

Trente et une substances communes ont été recherchées dans les deux compartiments eaux de surface (matrice eau) et eaux souterraines. Parmi ces 31 substances, 27 ont été quantifiées au moins une fois dans les eaux de surface et 15 au moins une fois dans les eaux souterraines. Seulement deux substances n'ont jamais été quantifiées ni en eau de surface ni en eau souterraine : il s'agit du drospironone et du sulfuramide (Tableau 6).

**Tableau 6 : Fréquence de quantification des substances communes aux campagnes eaux souterraines 2011 (ESO) et eaux de surface 2012 (ESU) métropole.**

Nom molécule	CAS	Code SANDRE	Famille	FQ ESU	LQ ESU (µg/l)	FQ ESO	LQ ESO (µg/l)
17 beta-Estradiol	50-28-2	5397	Pharmaceuticals	0,6%	0,001	0,0%	0,005
Acide perfluoro-decanoïque	335-76-2	6509	PFASs	11,2%	0,001	2,0%	0,001
Acide perfluoro-dodecanoïque	307-55-1	6507	PFASs	0,0%	0,001	0,9%	0,01
Acide perfluoro-n-undecanoïque	2058-94-8	6510	Polyfluoro- and perfluoroalkyl substances	0,6%	0,001	0,1%	0,01
Bisphenol A	80-05-7	2766	Plasticisers	72,5%	0,001	8,0%	0,1
Butyl benzyl phtalate	85-68-7	1924	Plasticisers	8,2%	0,02	0,0%	0,4
Carbamazepine	298-46-4	5296	Pharmaceuticals	72,0%	0,003	14,7%	0,005
Carbofuran	1563-66-2	1130	Pesticides	7,1%	0,001	0,0%	0,02
Cyclophosphamide	50-18-0	6733	Pharmaceuticals	0,9%	0,001	0,0%	0,005
Diazepam	439-14-5	5372	Pharmaceuticals	3,9%	0,001	0,0%	0,005
Dichloroaniline-3,4	95-76-1	1586	Industrial chemicals	3,6%	0,001	0,2%	0,1
Diéthyl phtalate	84-66-2	1527	Plasticisers	82,4%	0,03	0,2%	0,4
Drospironone	67392-87-4	6757	Pharmaceuticals	0,0%	0,001	0,0%	0,005
Estrone	53-16-7	5396	Pharmaceuticals	5,7%	0,005	0,1%	0,005
Ethylparaben	120-47-8	6644	Personal care products	100,0 %	0,0005	0,0%	0,03
Ketoprofene	22071-15-4	5353	Pharmaceuticals	53,0%	0,002	0,8%	0,005
Lorazepam	846-49-1	5374	Pharmaceuticals	9,6%	0,01	0,0%	0,005
Methylparaben	99-76-3	6695	Personal care products	99,1%	0,03	0,0%	0,03
Monocrotophos	6923-22-4	1880	Pesticides	1,5%	0,001	0,0%	0,02
n-Butyl Phtalate	84-74-2	1462	Plasticisers	78,2%	0,02	0,1%	0,4
Norethindrone	68-22-4	5400	Pharmaceuticals	3,3%	0,003	0,0%	0,005
Ofloxacin	82419-36-1	6533	Pharmaceuticals	24,1%	0,005	0,3%	0,005
Oxazepam	604-75-1	5375	Pharmaceuticals	62,2%	0,005	4,3%	0,005
Perfluorooctanesulfonamide	754-91-6	6548	PFASs	0,0%	0,001	1,0%	0,001
Prochloraz	67747-09-5	1253	Pesticides	13,9%	0,001	0,0%	0,02
Propylparaben	94-13-3	6693	Personal care products	99,7%	0,0008	0,4%	0,03
Sulfamethazine	57-68-1	6525	Pharmaceuticals	6,6%	0,002	0,0%	0,005

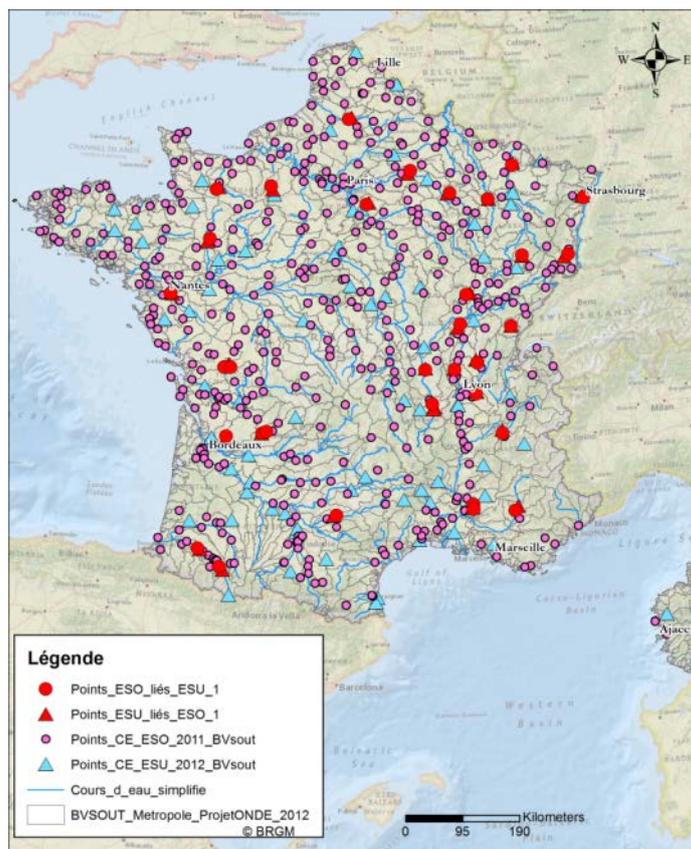
Nom molécule	CAS	Code SANDRE	Famille	FQ ESU	LQ ESU (µg/l)	FQ ESO	LQ ESO (µg/l)
Sulfaméthoxazole	723-46-6	5356	Pharmaceuticals	39,3%	0,002	3,2%	0,005
Sulfluramid	4151-50-2	6662	Polyfluoro- and perfluoroalkyl substances	0,0%	0,001	0,0%	0,01
Triclosan	3380-34-5	5430	Personal care products	10,3%	0,003	0,0%	1
Trifloxystrobine	141517-21-7	2678	Pesticides	4,6%	0,001	0,0%	0,02

Treize substances ont été quantifiées à la fois en eaux de surface continentales et en eaux souterraines. Parmi elles, la carbamazépine, le bisphénol A, l'oxazépine, la sulfaméthoxazole et l'acide perfluoro-decanoïque montrent des fréquences de quantification supérieures à 10 % dans les eaux de surface et supérieures à 1 % dans les eaux souterraines. Il est toutefois utile de rappeler que les LQ sont plus basses dans l'étude prospective 2012 par rapport à la campagne exceptionnelle 2011.

Aucune substance n'a été plus fréquemment quantifiée dans les eaux souterraines par rapport aux eaux de surface. Toutefois 2 substances de la famille des perfluorés ont été uniquement quantifiées dans les eaux souterraines.

Afin d'étudier les liens potentiels entre la contamination des eaux de surface et celle des eaux souterraines, un travail de croisement des points de prélèvements des deux campagnes a été effectué. Les points ESU et ESO ont été appariés en utilisant les critères de localisation au sein d'un même bassin versant hydrogéologique et distants de moins de 10 kilomètres. Au total, 34 "binômes" ont ainsi été créés grâce à l'emploi d'un Système d'Information Géographique (Figure 16 ; détail en annexe 1). Cependant, il n'a pas été possible de vérifier s'il existait un lien réel hydrologique entre les points ainsi appariés, l'exercice ne reposant que sur l'exploitation de données spatiales uniquement.

L'étude de corrélation a été effectuée sur une trentaine de substances, qui par ailleurs n'étaient pas mesurées avec la même méthode analytique (données eaux de surface avec LQ < données eaux souterraines). Sur l'ensemble des substances étudiées, 2 seulement ont été quantifiées lors des 2 campagnes sur 2 sites appariés. Il s'agit de deux médicaments, l'oxazépine et la carbamazépine. Les contextes dans lesquels ces deux molécules ont été retrouvées sont assez différents : Le premier correspond à une pression agricole avec essentiellement des roches sédimentaires. Le second est situé en zone urbaine pour ce qui concerne le point en eaux de surface et dans des roches d'origines sédimentaires (Tableau 7).



**Figure 16 : Sélection des points de prélèvements en eaux souterraines (issus de la campagne exceptionnelle 2011) et en eaux de surface (issus de l'étude prospective 2012) localisés dans un même bassin versant souterrain et distants de moins de 10 km.**

**Tableau 7 : Caractéristiques des deux binômes point ESU / ESO avec quantification de substances communes oxazépam et carbamazépine.**

Pression Station ESU	Lieu ESU	Lieu ESO	Bassin	NATURE_POI	Lb_Masse_e	Type_Masse	Lb_02_Cori	Litho_simp	Karstique	Classe_CLC
Pression Agricole	L'YERRES A COURTOMER (77)	AUBEPIERRE -OZOUER-LE-REPOS	SEINE-NORMANDIE	Source	Tertiaire - Champigny - en Brie et Soissonnais	Dominante sédimentaire	Terres arables	Roches d'origine sédimentaire	Oui	Territoires agricoles-Autres
Pression Urbaine	LOIRE à BRIENNON (42)	BRIENNON	LOIRE-BRETAGNE	Puits	Alluvions Loire du Massif Central	Alluvial	Zones agricoles hétérogènes	Roches d'origine sédiment	Non	Territoires agricoles-Autres

Il n'a cependant pas été possible de pousser plus loin l'interprétation de ces résultats. Ce travail nécessiterait en effet une étude spécifique sur chacun des binômes créés afin d'engager une analyse fine des contextes de pression, hydraulique et hydrogéologique. Or ce n'était pas l'objet des travaux présentés ici. Ce croisement montre la difficulté de faire des liens à posteriori entre les deux compartiments, en particulier lorsque les points ont été choisis de manière différente (critères différents) et les substances n'ont pas été analysées avec les mêmes performances analytiques.

Il est en revanche important de retenir que sur les 32 autres binômes ESU-ESO étudiés, aucune relation entre les substances recherchées en commun dans les deux compartiments n'a pu être mise en évidence. Ce constat montre toutefois que les eaux de surface et les eaux souterraines, même si elles sont en relation hydrologique et soumises aux mêmes pressions anthropiques, ne répondent pas nécessairement de la même manière en termes de contamination chimique.

Ces résultats sont à mettre en regard de la variabilité temporelle des concentrations des polluants sur un même site qui est différente entre les eaux de surface et les eaux souterraines. Les temps de renouvellement différents de ces eaux, les conditions physico-chimiques spécifiques et les différentes modalités de transferts des contaminants vers ces deux milieux sont quelques-uns des paramètres qui expliquent que les contaminations des eaux de surface et des eaux souterraines peuvent être divergentes.

## 5.2. Dans les DOM

Pour les DOM, comme le montre la Figure 17, la même tendance se dessine sur l'ensemble des 5 départements avec une fréquence de quantification de l'ensemble des substances analysées systématiquement le double dans les eaux de surface par rapport aux eaux souterraines. Or les performances analytiques étaient les mêmes pour l'analyse des eaux de surface et des eaux souterraines dans les DOM.

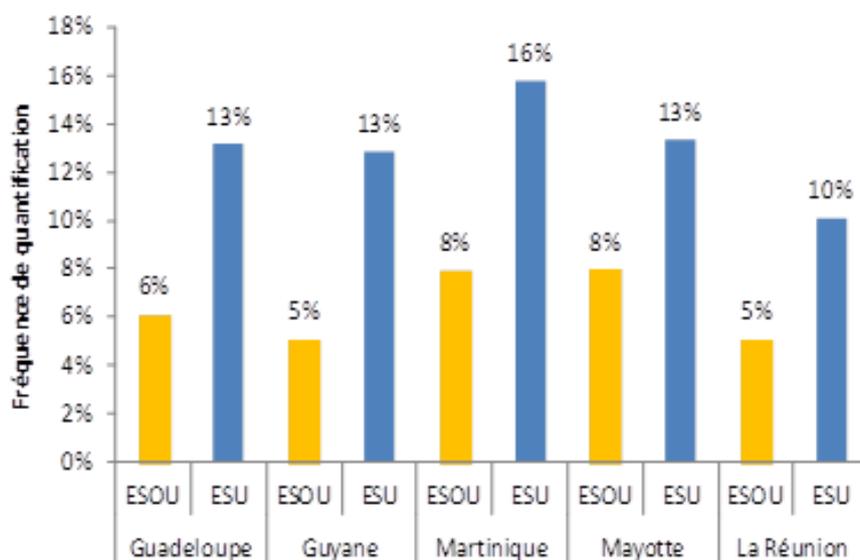


Figure 17 : Fréquence de quantification toutes substances confondues par compartiment (ESU et ESO) et par Département d'Outre-Mer

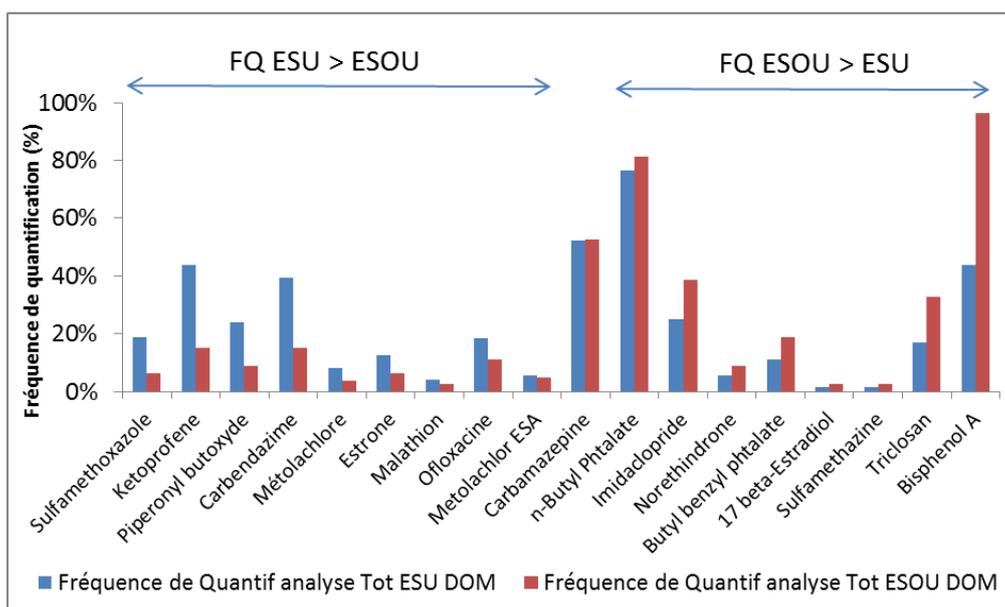


Figure 18 : Comparaison des fréquences de quantification de certaines substances recherchées à la fois dans les eaux de surface et les eaux souterraines des DOM lors de l'étude prospective 2012.

Contrairement aux résultats de la métropole (Tableau 6) certaines substances ont été plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines des DOM que dans les eaux de surface comme le montre la Figure 18. Il s'agit notamment du triclosan, de l'imidaclopride et de quelques plastifiants, sur lesquels subsiste toutefois un doute quant à une possible contamination lors de l'échantillonnage (BPA, n-buthylphtalates, butyl benzyl phtalates ; Lopez et al., 2013).

En prenant l'exemple de l'imidaclopride, et en utilisant un indicateur du type « somme des concentrations sur l'ensemble des analyses », on observe que cette substance est prépondérante dans les eaux souterraines et ce dans tous les DOM (Figure 19). L'inverse s'observe pour le kétoprofène (Figure 20).

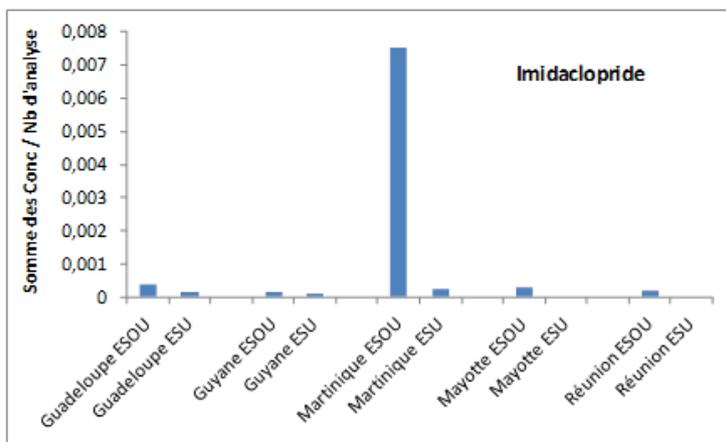


Figure 19 : Indicateur permettant d'identifier le compartiment les plus contaminé par l'imidaclopride dans les 5 DOM

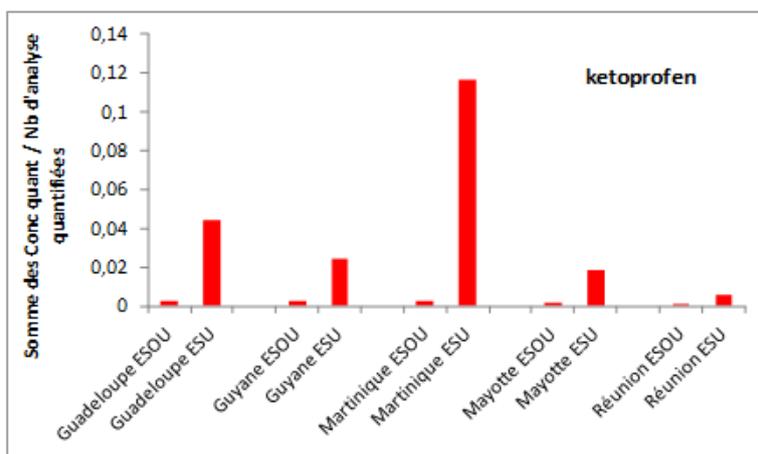


Figure 20 : Indicateur permettant d'identifier les compartiments les plus contaminés par un résidu de médicaments (ketoprofène) dans les 5 DOM

### 5.3. Observe-t-on des gradients de contamination des cours d'eau amont-aval ?

Le rang de Strahler est un indicateur que rend compte synthétiquement de la taille du cours d'eau. Dans cette méthode, deux tronçons de même ordre qui se rejoignent forment un tronçon d'ordre supérieur, tandis qu'un segment qui reçoit un segment d'ordre inférieur conserve le même ordre. Pour la définition des masses d'eau « cours d'eau », les cours d'eau sont donc ordonnés en classes de taille, adaptées et parfois regroupées en fonction des caractéristiques locales de l'évolution longitudinale des écosystèmes. 8 classes de taille ont ainsi été définies : très petits cours d'eau, petits cours d'eau, cours d'eau moyens, grands cours d'eau, très grands cours d'eau et grands fleuves.

Si on compare donc la moyenne des concentrations des substances (selon 4 familles majeures) dans les sédiments avec l'évolution de la taille des rivières (et donc du gradient amont aval), on n'observe pas de gradient entre les très petites rivières et celles de taille moyenne (Figure 21).

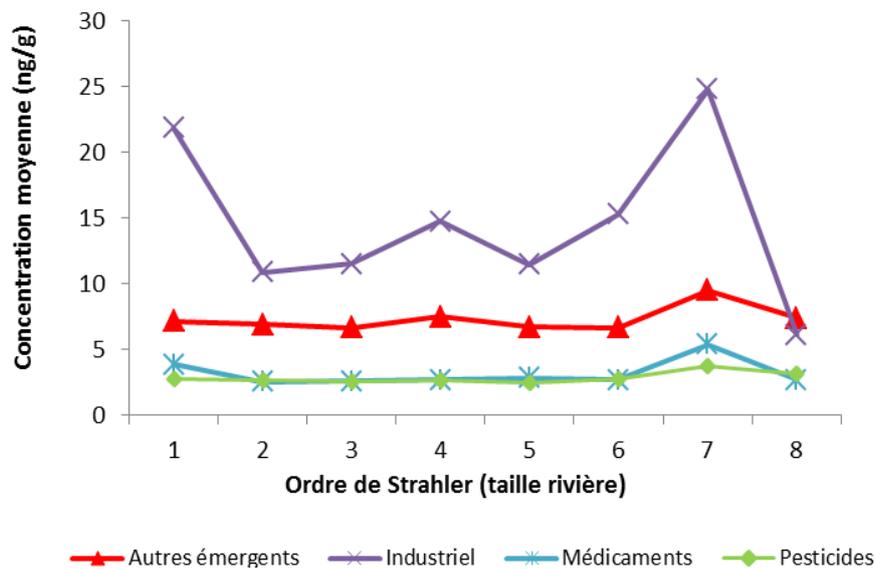


Figure 21: Évolution des concentrations moyennes en polluants émergents agrégés par famille d'usage en fonction de l'ordre Strahler du cours d'eau au lieu de prélèvement.

## 6. Analyse des résultats par type de pression

### 6.1. Méthodologie d'exploration des données (typologie des pressions, indicateurs chimiques, agrégés)

Afin de pouvoir dresser quelques conclusions préliminaires sur les sources et les profils de contamination, une analyse statistique plus complète a été réalisée. Des indicateurs ont été définis afin de pouvoir travailler sur des données agrégées. Il a été décidé de travailler sur un indicateur "somme des concentrations", par site et par matrice. Des traitements statistiques ont été effectués par substance et certains autres par famille. Les valeurs inférieures à la limite de quantification (LQ) ont été remplacées par la valeur 0. L'ensemble des ACP est présenté en annexe 2.

Pour les eaux souterraines, des boîtes à moustaches (boxplots) représentant la distribution des valeurs de la somme des concentrations des chaque substance par famille permettent de visualiser des profils de contamination.

La boîte représente les valeurs de l'indice comprise entre les 1er et 3<sup>e</sup> quartiles de la distribution. Les moustaches représentent l'étendue de la distribution des valeurs d'indice, hors valeurs extrêmes (outliers). La ligne noire horizontale représente la médiane de chaque distribution.

Pour les eaux de surface, l'étude globale des répartitions des micropolluants émergents à l'échelle nationale est appréhendée à l'aide d'une analyse multivariée : l'analyse en composantes principales. L'ACP est une technique statistique couramment utilisée pour l'analyse de données multi-variées. Elle consiste à synthétiser un grand nombre d'informations, en transformant des variables quantitatives corrélées en variables indépendantes, nommées composantes principales.

D'une manière générale, l'ACP cherche à établir des liaisons entre groupes d'individus plus ou moins homogènes. L'intérêt de ce traitement est de proposer une pondération des différentes variables standardisées, étape essentielle dans l'élaboration d'un indice de disparités environnementales.

L'ACP consiste à projeter les variables sur des axes « principaux », c'est-à-dire permettant d'expliquer le maximum de la variance des variables. Par exemple, ce type de traitement permet de constater des comportements « singuliers » de certaines familles (ex. Figure 22).

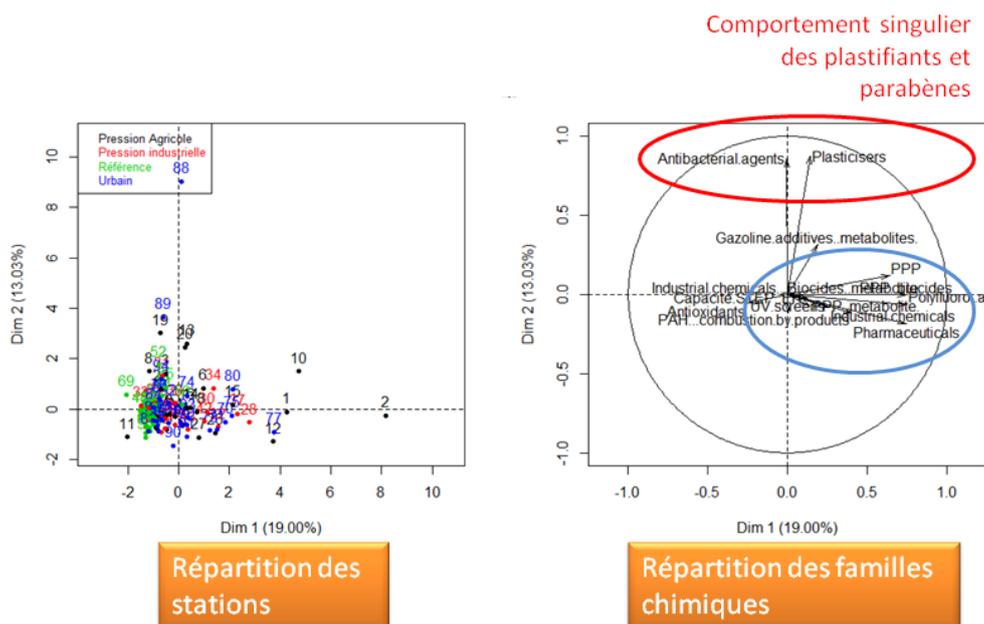
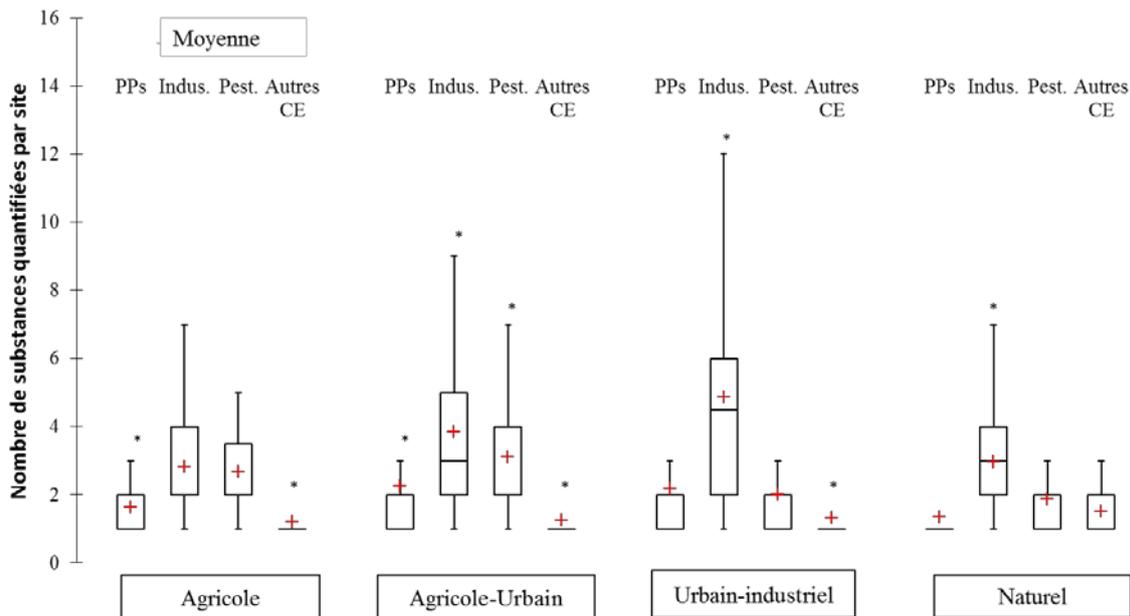


Figure 22 : Exemple de résultats d'une Analyse en Composantes Principales (ACP)

## 6.2. Y-a-t-il un lien entre typologie de pression et profil de contamination dans les eaux souterraines de métropole?

La Figure 23 est une représentation par boîte à moustache du nombre de substances appartenant à une grande famille d'usage (produits pharmaceutiques, produits industriels, pesticides et autres composés émergents) quantifiées dans chaque contexte de pression anthropique qui s'exerce sur les sites de mesures en eaux souterraines.



**Figure 23 : Boîtes à moustache du nombre de substances classées par famille d'usage quantifiées par site de mesure en eaux souterraines en fonction du contexte de pression au site. PPs : Produits Pharmaceutiques ; Indus. : Industriels ; Pest. : Pesticides ; Autres CE : Autres Composés Emergents. \* : significativement différents des autres boîtes à moustaches au sein de la même pression anthropique.**

Partant du constat que le contexte de pression influence les familles de substances quantifiées dans les eaux souterraines, il est intéressant de pousser plus loin l'analyse des résultats de la campagne exceptionnelle 2011 en tentant d'identifier des molécules dont la présence « signerait » une pression spécifique. Ces molécules dites « marqueurs » permettraient de faire le lien entre la pression et l'impact sur les eaux souterraines. Ces molécules doivent être suffisamment quantifiées pour marquer l'impact d'une pression anthropique sans toutefois l'être trop car elle ne serait plus spécifique d'une pression en particulier (contaminant ubiquiste). Les caractéristiques à rechercher sont donc un compromis entre une forte occurrence et une présence très spécifique dans les eaux souterraines.

Pour cet exercice, le travail est réalisé par famille de substances. En focalisant sur les substances les plus quantifiées lors de cette campagne exceptionnelle, le nombre moyen de quantification par site de mesure est calculé pour chaque type de pression anthropique majoritaire qui s'exerce sur les eaux souterraines. Le test statistique de comparaison de k échantillons de Kruskal-Wallis appliqué au nombre de quantification par site de mesure appartenant à chacun des 4 types de pression anthropique permet de déterminer si la molécule a été significativement plus (ou moins) quantifiée dans un environnement particulier. Si tel est le cas, cette molécule peut être définie, à la lumière des résultats de la campagne exceptionnelle métropole 2011, comme marqueur d'une pression anthropique en particulier.

Le Tableau 8 montre le résultat de cet exercice pour 8 des substances pharmaceutiques les plus quantifiées lors de la campagne exceptionnelle 2011. Parmi celles-ci, la carbamazépine et l'oxazepam apparaissent comme significativement plus quantifiées en contexte mixte industriel-urbain. En d'autres termes, ces molécules ont significativement plus de chance d'être quantifiées sur des points en eaux souterraines soumis à des pressions industrielles-urbaines que dans d'autres contexte de pression anthropique.

Un marqueur d'activité anthropique se devant d'être à la fois occurrent et spécifique d'un environnement particulier, la carbamazépine apparait donc comme une bonne candidate pour contribuer à mettre en évidence l'impact sur les eaux souterraines d'une activité urbaine.

**Tableau 8 : Nombre moyen de quantification des molécules de la famille des pharmaceutiques par site en fonction du contexte de pression s'exerçant sur les eaux souterraines. ++ : significativement plus importants que toutes les autres catégories (test de Kruskal-Wallis, p-value < 0,001, alpha = 5%).**

Groupe « pharmas »	FQ (%)	Agricole	Industrielle ou urbaine	Urbain et agricole	Naturelle
		n=226	n=80	n=129	n=57
Nombre moyen de quanti par site lors de la campex 2011					
Paracetamol	26,9	0,511	0,563	0,550	0,448
Carbamazepine	14,7	0,169	0,513 <sup>++</sup>	0,395	0,172
Metformine	7,8	0,151	0,200	0,163	0,052
Tramadol	7,3	0,102	0,213	0,202	0,069
Oxazepam	4,3	0,031	0,175 <sup>++</sup>	0,140	0,034
Erythromycine (A,B,C)	2,5	0,067	0,038	0,047	0,000
Sotalol	2,5	0,049	0,075	0,047	0,017
O-Desmethyltramadol	1,6	0,022	0,050	0,047	0,000

Deux molécules à usage domestique, la caféine et la cotinine, ont été pressenties comme marqueurs potentiels de pression spécifique. Or, comme le montre le Tableau 9 le nombre moyen de quantification de la caféine dans les eaux souterraines soumises aux pressions agricole, industrielle-urbaine, urbaine-agricole ou naturelle est à peu près identique. La caféine peut ainsi être plus qualifiée de contaminant ubiquiste que marqueurs d'une pression spécifique. La cotinine, dérivée de la nicotine, est quant à elle significativement moins quantifiée en pression agricole et urbaine-agricole, qu'en contexte naturel. Il est néanmoins difficile de faire le raccourci entre la présence de cotinine et un environnement naturel, cette molécule ayant une origine nécessairement anthropique. Les résultats de la campagne exceptionnelle ne permettent donc pas d'identifier une molécule « marqueur » dans la famille des substances à usages domestiques.

**Tableau 9 : Nombre moyen de quantification des molécules à usage domestique par site en fonction du contexte de pression s'exerçant sur les eaux souterraines. + : significativement plus importants qu'au moins une catégorie (-) (test de Kruskal-Wallis, p-value < 0,001, alpha = 5%)**

Groupe « usage domestique »	FQ (%)	Agricole	Industrielle ou urbaine	Urbain et agricole	Naturelle
		Nombre moyen de quanti par site lors de la campex 2011			
Cafeine	39,8	0,720	0,850	0,752	0,914
Cotinine	6,5	0,093 <sup>-</sup>	0,138	0,085 <sup>-</sup>	0,328 <sup>+</sup>

Dans le groupe des substances à usage industriels, le Tableau 10 révèle le PFOS et le tolyltriazole comme bons marqueurs de l'activité industrielle. Ces molécules sont en effet significativement plus quantifiées dans les eaux souterraines soumises à une pression industrielle-urbaine et moins en contexte urbain-agricole ce qui signifie que c'est la pression industrielle exclusivement qui « signe » la présence de ces molécules. Le bisphénol A présente quant à lui la même signature que la cotinine avec une présence plus importante en contexte naturel. Ces résultats posent questions et seraient à investiguer par la réalisation d'études spécifiques.

**Tableau 10 : Nombre moyen de quantification des molécules à usage industriel par site en fonction du contexte de pression s'exerçant sur les eaux souterraines. ++ : significativement plus importants que toutes les autres catégories ;+ : significativement plus importants qu'au moins une catégorie (-) ; - : significativement plus faibles que toutes les autres catégories (test de Kruskal-Wallis, p-value < 0,001, alpha = 5%).**

Groupe « usage industriel »	FQ (%)	Agricole	Industrielle ou urbaine	Urbain et agricole	Naturelle
		Nombre moyen de quanti par site lors de la campex 2011			
PFOS	20,2	0,178	0,888 <sup>++</sup>	0,558 <sup>-</sup>	0,172
Tolyltriazole	17,4	0,164	0,763 <sup>++</sup>	0,496	0,069 <sup>-</sup>
Bisphenol A	8,0	0,116 <sup>-</sup>	0,175	0,116 <sup>-</sup>	0,362 <sup>+</sup>

Il n'est pas possible de réaliser le même exercice avec les substances à usage phytosanitaires car il n'est pas pertinent d'agréger à l'échelle nationale des résultats sur des molécules dont l'utilisation est par définition dictée par les pratiques agricoles locales. La recherche de marqueurs d'activité agricole doit ainsi nécessairement passer par un tri et une classification des parcelles sur lesquelles sont appliqués les produits en fonction des pratiques culturales et donc des rotations culturales. Seul un projet spécifique mené en ce sens permettrait d'identifier ce type de marqueurs.

### 6.3. Y-a-t-il un lien entre typologie de pression et profil de contamination dans les eaux de surface de métropole?

Afin de comprendre si des profils de sources pouvaient être établis, une comparaison des 10 substances avec la plus fortes « somme des concentrations » par typologie de stations a été effectuée (Figure 24).

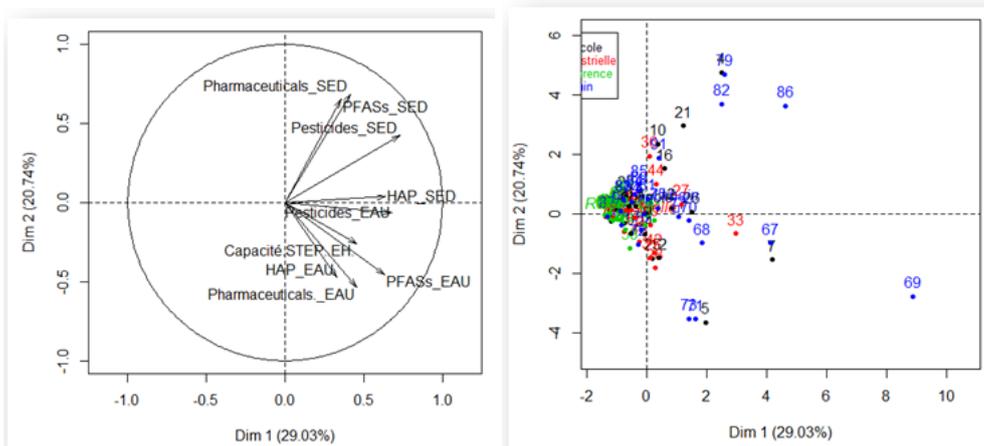
Famille des subst "référence"	Référence	Pression Agricole	Pression industrielle	Urbain	Point mauvais état écologique
Industriel	Diisobutyl phtalate	Diisobutyl phtalate	Diisobutyl phtalate	Bisphenol A	Diisobutyl phtalate
Industriel	Diéthyl phtalate	Bisphenol A	Diéthyl phtalate	Diisobutyl phtalate	Oxazepam
Autres émergents	Ethylparaben	Diéthyl phtalate	Oxazepam	Oxazepam	Bisphenol A
Industriel	n-Butyl Phtalate	n-Butyl Phtalate	Bisphenol A	Diéthyl phtalate	Diéthyl phtalate
Autres émergents	Methylparaben	Oxazepam	Ethylparaben	n-Butyl Phtalate	n-Butyl Phtalate
Industriel	Bisphenol A	Metolachlor ESA	n-Butyl Phtalate	Methylparaben	Dichloroaniline-3,4
Médicaments	Oxazepam	Metolachlor OXA	Methylparaben	Ethylparaben	Ethylparaben
Autres émergents	Propylparaben	Ethylparaben	2-(3-trifluoromethylphenoxy	Triclosan	Methylparaben
Médicaments	Ofloxacine	Methylparaben	Metolachlor ESA	Carbamazepine	Metolachlor OXA
Médicaments	Ketoprofene	2-(3-trifluoromethylphenoxy	Ofloxacine	Ofloxacine	Metolachlor ESA
Pesticides	Metolachlor ESA	Carbamazepine	Metolachlor OXA	2-(3-trifluoromethylphenoxy	Acétochlore
Pesticides	Metolachlor OXA	Ketoprofene	Ketoprofene	Ketoprofene	2-(3-trifluoromethylphenoxy
Autres émergents	Triclosan	Triclosan	Carbamazepine	Metolachlor ESA	Carbamazepine
Pesticides	Acétochlore	Acétochlore	Acétochlore	Propylparaben	Propylparaben
Industriel	Butyl benzyl phtalate	Propylparaben	Dichloroaniline-3,4	Metolachlor OXA	Ketoprofene
Médicaments	Carbamazepine	Dichloroaniline-3,4	Propylparaben	Acétochlore	Triclosan
Industriel	Plomb diethyl	Ofloxacine	Butyl benzyl phtalate	Sulfamethoxazole	Carbendazime
Industriel	Irganox 1076	Carbendazime	Triclosan	Carbendazime	Ofloxacine

**Figure 24 : les substances sont classées pour chaque type de station par ordre décroissant de leur somme des concentrations**

Dans la figure, les substances sont classées pour chaque type de station par ordre décroissant de leur somme des concentrations. Le dégradé de couleur permet d'identifier, sur tous les types de stations, les substances pour lesquelles la somme des concentrations est la plus élevée dans les stations de référence. On observe que les 11 substances ainsi identifiées sont parmi les 18 premières substances des autres types de stations (sur un total de 43 à 52 substances par type de station). Ce résultat montre également que ce sont les mêmes substances pour lesquelles la somme des concentrations est la plus élevée dans tous les types de stations : par exemple, le di-isobutyl phtalate est en position 1 ou 2 dans chaque liste.

### 6.3.1. Mise en regard des contaminations Eau et Sédiments

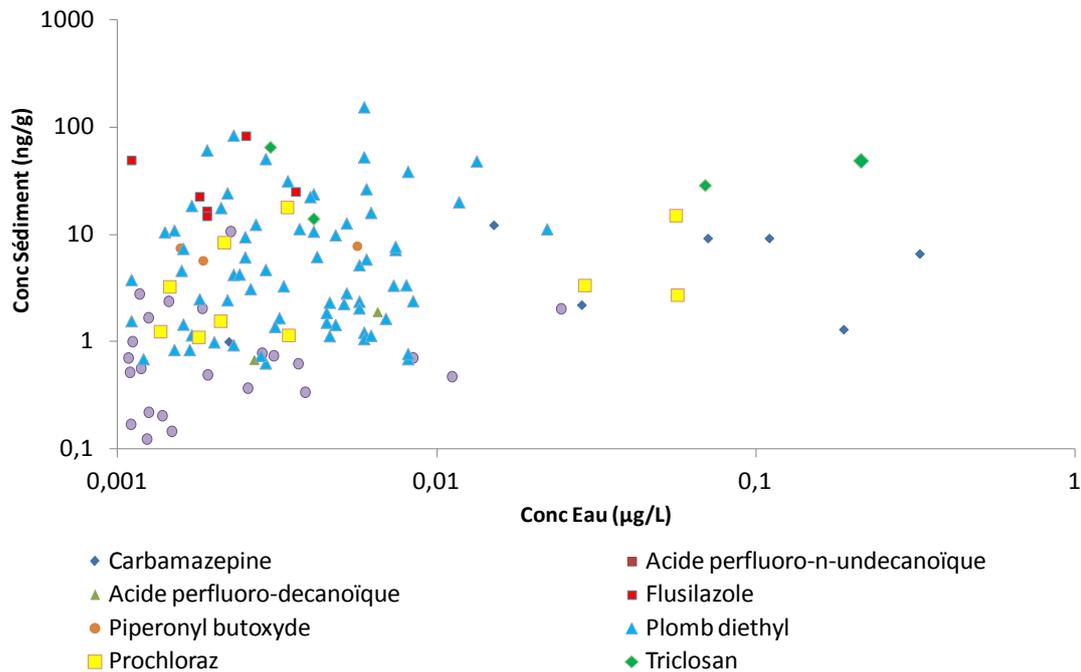
Le premier type de traitement en analyse en composantes principales a été effectué sur les 4 familles les plus quantifiées : les pesticides, les médicaments, les PFASs et les HAP. Une variable supplémentaire a été ajoutée: il s'agit de la capacité<sup>5</sup> de la station de traitement des eaux usées (STEU) la plus proche en amont du point de prélèvement en cours d'eau.



**Figure 25 et Figure 26 : Projection de l'ACP des variables, des individus et contributions des variables de la somme des concentrations dans l'eau et dans les sédiments.**

Les teneurs dans l'eau et dans les sédiments s'agrègent sur des axes indépendants: les contaminations des deux compartiments semblent donc indépendantes. Les stations de référence se concentrent au centre de l'ACP: les axes rendent compte « d'écart aux stations de référence ». Les stations les plus contrastées se comptent parmi les stations urbaines. Il y a bien un gradient entre stations de référence et stations urbaines, indiquant que les choix initiaux de typologies de stations renvoient à une certaine réalité. Globalement, il ne semble pas y avoir de liens avérés entre la capacité de la station d'épuration immédiatement amont et la contamination des sédiments par les composés étudiés.

<sup>5</sup> Unité de mesure permettant d'évaluer la capacité d'une station d'épuration. Cette unité de mesure se base sur la quantité de pollution émise par personne et par jour. Ex. 1 EH = 60 g de DBO5/jour soit 21,6 kg de DBO5/an. La directive européenne du 21 mai 1991 définit l'équivalent-habitant comme la charge organique biodégradable ayant une demande biochimique d'oxygène en cinq jours (DBO5) de 60 grammes d'oxygène par jour.



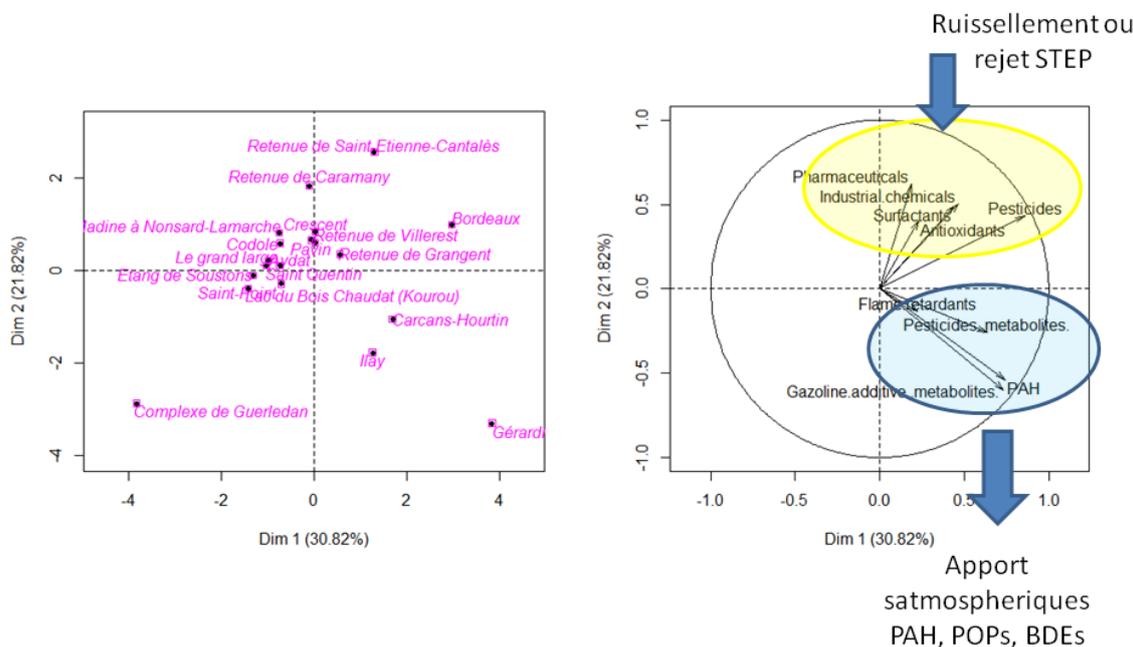
**Figure 27 : Comparaison des concentrations dans l'eau et dans les sédiments pour les substances quantifiées dans les deux matrices (eau et sédiment)**

Ce résultat est probablement lié au côté « instantané » de la mesure eau (à l'opposé du côté intégrateur du sédiment). Mais cela pourrait également dépendre de la forte différence des sédiments échantillonnés et des limites d'inter-comparabilité des mesures de sédiments entre elles (nécessité de normaliser les mesures sur sédiment). La différence des concentrations pourrait être également liée à la concomitance de ces deux facteurs décrits ci-dessus.

L'ensemble de ces constats montre donc que la mesure dans les deux matrices n'est pas identique car les concentrations des polluants dans l'eau et dans les sédiments mesurés sur un même site ne signifient pas les mêmes pressions ni les mêmes temporalités.

### 6.3.2. Analyse des sources de contamination dans les plans d'eau

Le même exercice décrit ci-dessus a été effectué pour comprendre si des profils de contaminations spécifiques pouvaient être identifiés dans les 18 plans d'eau analysés. Compte tenu des caractéristiques des sédiments des plans d'eau (matrice intégratrice d'un environnement très stable), il a été décidé d'utiliser ces données pour le traitement statistique. Globalement, le résultat de l'ACP montre deux groupes de substances ayant des comportements assez différents : un groupe de substances directement rejetées dans les milieux à travers les stations d'épuration ou via le ruissellement (Figure 28) et un autre groupe plutôt lié à des dépôts atmosphériques (ex. HAP).



**Figure 28 : Sources possibles des polluants dans les plans d'eau**

Globalement, deux plans d'eau semblent nettement se distinguer par rapport aux autres : il s'agit du lac de Gérardmer et du complexe de Guerlédan. On ne possède pas à ce jour d'informations suffisantes pour pouvoir expliquer le comportement spécifique de ces deux lacs.

### 6.3.3. Conclusion sur l'apport des ACP à la compréhension des sources

En conclusion, cette analyse statistique à travers l'application des ACP (détail en annexe 2) a permis de dégager certaines explications sur les comportements des substances vis à vis des pressions. En particulier:

- les contaminations significatives dans la matrice eau et dans la matrice sédiment, y compris pour une même famille d'usage, ne se manifestent pas sur les mêmes stations. Ces deux compartiments signent des sources et des transferts différents ;
- il ne semble pas y avoir de lien direct entre la capacité de la STEU immédiatement en amont et la contamination des sédiments ;
- les mesures sur la matrice sédiment semblent en général plus adaptées pour signer des pressions urbaines significatives, et les données eau (pesticides) pour signer des pressions agricoles significatives ;
- les compositions des contaminations pour les stations urbaines et industrielles les plus polluées sont semblables, à l'exception de l'absence de pesticides pour les contextes industriels ;
- de fortes teneurs en certains pesticides dans l'eau sont spécifiquement associées à des contextes agricoles (métabolites métolachlore), et dans les sédiments à des contextes urbains (métabolites DDT) ;
- la quantification des résidus de médicaments dans l'eau semble être une bonne « sentinelle » afin de vérifier si une station est peu anthropisée; la présence forte d'amiodarone dans les sédiments semble signifier efficacement des pressions urbaines;

Le postulat exprimé sur une contamination potentielle au moment de l'échantillonnage pour les parabènes et les plastifiants semble confirmé. Les données plastifiants et parabènes ne sont pas associées à des types de pressions.

## 7. Autres études conduites à partir des résultats de l'étude prospective

### 7.1. Utilisation des données en appui à l'interprétation des résultats des bioessais

Dans le cadre de l'étude prospective, l'ONEMA avait confié à l'INERIS la mise en œuvre d'outils biologiques innovants sur un nombre restreint de sites (20) pour évaluer la contamination chimique des milieux (eaux de surface et sédiments) sur la base de réponses biologiques et déterminer l'opérationnalité de ces outils pour la surveillance. Ces premiers travaux ont fait l'objet d'un rapport en 2014, dressant l'intérêt de tels outils (Aït-Aïssa et al 2014).

Suite à ce premier travail sur un nombre restreint de sites, il a été décidé d'appliquer des bioessais *in vitro* et *in vivo* au sein d'une démarche bio-analytique intégrée pour caractériser la contamination organique des sédiments de l'ensemble des sites métropolitains (110) de l'étude prospective (Aït-Aïssa et al 2015). Cette étude a mis en avant plusieurs résultats significatifs relatifs à la démarche bio-analytique et à la caractérisation des contaminants de type perturbateurs endocriniens et dioxin-like dans les sédiments. Les principaux acquis sont les suivants :

#### a) Criblage *in vitro* et hiérarchisation des sites

- Nouvelles données sur l'occurrence sédimentaire de PE (perturbateurs endocriniens) et dioxin-like, à l'échelle du territoire national ;
- Méthodologie de hiérarchisation de sites selon leur profils de contamination par les PE et composés dioxin-like tel que mesurés par les bioessais *in vitro* ;
- D'une manière générale, les profils *in vitro* PE fournissent des informations différentes des indicateurs DCE sur l'état chimique et l'état écologique. Une tendance à l'identification d'un mauvais état chimique est notée pour l'activité dioxin-like ;
- Outil de screening haut-débit applicable en routine à l'échelle d'un réseau de surveillance ;
- Un seul site a présenté une activité GR (Glucocorticoïde) détectable. Le sédiment ne semble pas être une matrice de choix et il serait plus pertinent d'investiguer la colonne d'eau pour rendre compte de l'occurrence environnementale de ces contaminants a priori plutôt hydrophiles.

#### b) Caractérisation des effets *in vivo*

- Intégration de bioessais *in vivo* dans la démarche bio-analytique. Prise en compte du danger écotoxique ;
- Bonne concordance *in vitro* et *in vivo* pour l'activité dioxin-like dans le sédiment et l'activité œstrogénique dans la colonne d'eau ;

#### c) Identification de contaminants actifs

- Intérêt des outils biologiques pour orienter l'identification chimique des polluants responsables des effets observés, 1) via des analyses chimiques ciblées et une approche mass-balance pour évaluer la contribution des polluants prioritaires, 2) via l'EDA pour isoler les contaminants actifs majoritaires en vue de leur identification par analyses chimiques non ciblées ;

#### d) Opérationnalité et intérêt de l'approche bio-analytique

- opérationnalité des outils *in vitro* pour la surveillance et la hiérarchisation de sites : établissement de profils de contamination sur la base de valeurs quantitatives, transformation des données vers des classes (code couleur) utile pour les gestionnaires ;
- opérationnalité de la démarche *in vitro* / *in vivo* pour le diagnostic de danger PE dans le compartiment sédiment : le modèle embryon de poisson s'avère un outil de criblage efficace (rapide et quantitatif) et pertinent du point de vue (éco)toxicologique ;
- la faible contribution des polluants prioritaires dans les effets observés conforte l'apport supplémentaire des bioessais et confirme les limites de l'approche analytique basée sur une liste définie des substances pour décrire l'état de contamination du milieu.

## **7.2. Utilisation des données dans la compréhension des effets mélange**

Afin de poursuivre les travaux visant à l'amélioration de la méthodologie de l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau, différentes hypothèses d'investigations pour la prise en compte des mélanges ont été développées pour estimer la faisabilité et la pertinence de la prise en compte des modes d'action des substances dans un mélange, de la sensibilité des taxons aux substances, de la contribution relative de chacune à la toxicité du mélange et de l'influence des pressions anthropiques sur les résultats (Pucheux et Andres, 2015).

Pour pouvoir s'appuyer sur des concentrations réalistes, les approches ont été appliquées sur les données de la campagne prospective de 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM. Les données de quelques stations de prélèvements sélectionnées en fonction de la pression anthropique qui y est exercée ont ainsi été utilisées.

## **7.3. Utilisation des données pour établir une liste de polluants à suivre dans le cadre de la revalorisation des sédiments**

La liste des polluants recherchés dans l'étude prospective 2012 a également servi de base de réflexions dans le cadre d'une étude conduite par l'INERIS (Rebischung F. et Ustache A., 2015) afin de consolider les bonnes pratiques en matière d'études et de maîtrise des impacts sur les milieux aquatiques de la gestion à terre et de la valorisation des sédiments dragués, en particulier en technique routière. Toutefois, au-delà des analyses chimiques courantes exigées par les référentiels réglementaires ou les pratiques de valorisation (guide SETRA), des analyses de polluants moins fréquemment recherchés ou non réglementés (contaminants d'intérêt émergent) ont été réalisées dans le cadre de ce projet.

Une première liste dite « large » de polluants a ainsi été établie, en s'appuyant aussi sur les résultats de l'étude prospective 2012 (eaux de surface continentales et eaux littorales). Les substances quantifiées au moins une fois sur la matrice sédimentaire dans l'étude prospective 2012 ont été également retenues pour constituer la liste de départ. Plusieurs laboratoires prestataires ont été consultés. La limite de quantification recommandée sur la matrice sédimentaire dans le cadre de l'étude prospective 2012 était par ailleurs recommandée.

Au total 19 substances ont été quantifiées lors de cette étude. Ces substances quantifiées appartiennent aux familles suivantes :

- les HAP et leurs produits de dégradation (10 molécules) ;
- les pesticides (5 molécules) ;
- les plastifiants (3 molécules) ;
- les alkyls perfluorés (1 molécule).

Parmi celles-ci, 13 avaient été recherchées dans le cadre de l'étude prospective, et quantifiées sur au moins un échantillon. Pour deux substances (perfluorododécanoate et butyl benzyl phtalate), les concentrations mesurées sur un site sont comprises dans la gamme des valeurs mesurées lors de l'étude prospective. Pour toutes les autres, les concentrations mesurées sur les deux sites d'études sont supérieures à la concentration maximale détectée dans l'étude prospective 2012, et ce parfois de un à deux ordres de grandeur.

Les conclusions de cette étude en lien avec l'étude prospective sont de deux ordres :

- en 2015, les laboratoires de routine consultés ne semblent pas encore en mesure de proposer des limites de quantification pour les polluants émergents du même ordre de grandeur que celui recommandé dans l'étude prospective 2012 ;
- un approfondissement des résultats de l'étude prospective, qui permettrait de conduire à la définition de « profil-type » de contaminations sédimentaires serait un élément majeur pour alimenter la démarche de valorisation à terre des sédiments.

## 8. Conclusion et Perspectives

L'ensemble de la surveillance prospective réalisée en France entre 2011 et 2012 a permis de collecter 428 257 données sur les polluants émergents dans les eaux souterraines, dans les cours d'eau, dans les plans d'eau et dans les eaux littorales. En parallèle aux exploitations « sectorielles » réalisées par chacun des organismes scientifiques (BRGM, INERIS et IFREMER), l'ONEMA a identifié le besoin d'agréger les résultats de ces différentes campagnes en proposant une exploitation croisée plus approfondie toutes campagnes confondues.

Une première analyse a permis de construire des diagrammes permettant d'identifier et de classer rapidement les substances :

- A surveiller à l'échelle nationale (fort niveau de contamination ou de risque doublé d'une forte occurrence)
- A surveiller localement (fort niveau de contamination ou de risque mais faible occurrence)
- A surveiller si les concentrations venaient à augmenter (faible niveau de contamination ou de risque mais forte occurrence)
- Non préoccupantes (faible niveau de contamination ou de risque et faible occurrence)

Quelques molécules phares ont ainsi été identifiées via ces deux études :

- Parabènes\* : omniprésents dans les échantillons, y compris y compris ceux prélevés en contextes naturels
- BPA\* : très récurrent dans les échantillons, impact potentiel en ELI, présence significative en ESO (Doms)
- Diisobutyl phthalate\* : fortes présence et teneur dans les échantillons ESC et ESO (Doms)
- Triclosan et Terbutryne : impacts potentiels dans les ESC, ELI, présences significatives en ESO (Doms)
- Imidaclopride: forte présence dans les ESC et ESO des DOMs, impact potentiel dans les ELI de métropole.
- Métabolites de l'atrazine: récurrents dans les ESO, parfois en teneurs > 100 ng/L
- Dioxines et furanes très récurrentes dans les ESO de métropole
- Médicaments: Amiodarone (risques potentiels dans les sédiments d'ESC), Oxazepam (forte présence dans ESC, teneurs souvent > 100ng/L, présent en ESO), Carbamazépine (récurrent dans tous les compartiments), Kétoprofène (ESO Doms, et ELI), Paracétamol (récurrent dans les ESO)
- Hormones très peu présentes dans les ESC (sauf l'estrone) et ELI, mais détectées dans les ESO des DOMs (éthinyloestradiol et le 17- $\beta$ -estradiol).
- Perfluorés: Récurrents en ESO en contextes industriels (Métropole et Doms), dans les sédiments d'ESC, avec risques potentiels dans les sédiments littoraux.
- HAP et organométalliques dans les sédiments continentaux (notamment contextes urbains) et littoraux.

Concernant les liens potentiels entre la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines, 31 substances ont été recherchées dans les deux compartiments. Parmi ces 31 substances, 27 ont été quantifiées au moins une fois dans les eaux de surface et 15 au moins une fois dans les eaux souterraines. Seulement 2 substances n'ont jamais été quantifiées ni en eau de surface ni en eau souterraine : il s'agit du drospironone et du sulfloramide. Treize substances ont été quantifiées à la fois en eaux de surface continentales et en eaux souterraines. Parmi elles, la carbamazépine, le bisphenol A, l'oxazepam, la sulfaméthoxazole et l'acide perfluoro-decanoïque montrent des fréquences de quantification supérieures à 10% dans les eaux de surface et supérieures à 1% dans les eaux souterraines. Il est à noter qu'aucune substance n'a été plus fréquemment quantifiée dans les eaux souterraines par rapport aux eaux de surface. Toutefois 2 substances de la famille des perfluorés ont été uniquement quantifiées dans les eaux souterraines.

Enfin, contrairement aux résultats de la métropole, certaines substances ont été plus fréquemment quantifiées dans les eaux souterraines des DOM que dans les eaux de surface (plastifiants, triclosan et imidaclopride par exemple).

Les relations entre les substances/familles de substances et les typologies de pressions (profils de contamination) qui s'exercent aux points de mesure ont été analysées grâce à l'emploi de traitements statistiques de type boîtes de dispersion ou analyse en composante principale notamment. La quantité de données accumulées lors de la campagne 2011 semble suffisante pour identifier de possibles marqueurs des pressions en eaux souterraines. Concernant les données issues de l'étude prospective 2012, la sensibilité des analyses a été suffisante pour révéler des associations statistiques entre les concentrations de certaines familles de substances et certains types de stations.

Pour les eaux de surface lors de l'étude prospective 2012 les stations de référence ne présentent jamais de contaminations significatives (sauf pour plastifiants et parabènes), contrairement aux autres typologies. Les stations urbaines sont marquées par des contaminations plus importantes des sédiments. Concernant les pesticides, les stations agricoles sont marquées par des contaminations importantes alors que cette famille ne semble pas impacter les eaux de surface continentales en contexte industriel.

En conclusion, cette analyse statistique à travers l'application des ACP a permis de dégager certaines explications sur les comportements des substances vis à vis des pressions. En particulier :

- les contaminations significatives dans la matrice eau et dans la matrice sédiment, y compris pour une même famille d'usage, ne se manifestent pas sur les mêmes stations. Ces deux compartiments signent des sources et des transferts différents ;
- il ne semble pas y avoir de lien direct entre la capacité de la STEU immédiatement en amont et la contamination des sédiments ;
- les mesures sur la matrice sédiment semblent en général plus adaptées pour signer des pressions urbaines significatives, et les données eau (pesticides) pour signer des pressions agricoles significatives ;
- les compositions des contaminations pour les stations urbaines et industrielles les plus polluées sont semblables, à l'exception de l'absence de pesticides pour les contextes industriels ;

Même si ces observations reposent sur des signaux faibles, elles semblent valider en partie la typologie des stations adoptée initialement. Cela constitue une base intéressante pour réfléchir à des indicateurs agrégés (ou mono substance) sensibles à la nature des pressions polluantes. Cette méthodologie d'exploitation pourra être déployée sur le jeu de données qui sera collecté après le 1<sup>er</sup> monitoring des SPAS prévu entre 2016 et 2019 (3 fois plus de sites et 2 fois plus de mesures par an).

L'abaissement des limites de quantification pour l'étude DOM a permis de maintenir une proportion de molécules quantifiées semblable à celui de la campagne exceptionnelle 2011 en métropole (40% environ), en dépit d'un nombre de points échantillonnés inférieur. Le même discours est vrai si on compare les données de la surveillance des eaux de surface par les Agences (2007-2010) avec les résultats de l'étude prospective 2012 :

- 16 substances ont été quantifiées dans l'étude prospective 2012 alors qu'elles ne l'avaient jamais été dans les mesures effectuées par les Agences de l'Eau entre 2007 et 2010. ;
- 15 substances ont été fréquemment quantifiées dans l'étude prospective 2012 alors qu'elles l'avaient été dans une moindre mesure par les Agences de l'Eau entre 2007 et 2010

Ce constat peut être expliqué par des méthodes d'analyses plus performantes, avec des LQ entre 10 et 100 fois plus basses lors des études prospectives. Ces résultats sont importants pour les substances dont les LQ étaient supérieures aux valeurs seuils lors des précédents suivis réglementaires.

32 substances pour lesquelles aucune méthode n'était disponible au niveau des laboratoires de routine jusqu'en 2010 mais dont les résultats de l'étude prospective mettent bien en évidence comme fréquemment présentes dans les eaux de surface. Pour les sédiments, il a été observé que la quasi-totalité de méthodes déployées par les laboratoires de recherche n'était pas disponible par les laboratoires de routine en 2010.

Un important travail de qualification de la donnée a permis d'identifier une contamination potentielle au moment de l'échantillonnage pour les parabènes et les plastifiants (BPA et phtalates). Le doute exprimé lors de la phase de qualification des données a été confirmé via les travaux menés dans le cadre d'AQUAREF dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface entre 2013 et 2015. De plus, l'interprétation des ACP montre que les données concernant les plastifiants et parabènes ne sont pas associables à des typologies de pressions spécifiques. L'ensemble de ces travaux nous amène à recommander fortement l'inclusion des contrôles qualités (blanc du matériel d'échantillonnage) lors des campagnes de terrain et à sensibiliser les préleveurs sur les risques de contamination liés à l'utilisation de produits de la vie courante, surtout en prévision de la future surveillance en phase de montage.

Les données de ces études ont été utilisées pour effectuer un exercice de priorisation qui a conduit à l'établissement d'une liste de substances proposée au MEDDE pour la sélection des « substances pertinentes à surveiller » dans les milieux aquatiques pour le second cycle de la DCE 2016-2021 (Arrêté du MEDDE du 7 août 2015). La liste de substance à surveiller est toutefois plus réduite par rapport au nombre des substances retrouvées dans l'étude prospective 2012. La liste finale a été élaborée par le MEDDE avec notamment comme aide à la décision, les résultats d'une enquête effectuée par AQUAREF sur la faisabilité analytique par les laboratoires français. Cette enquête a également été utilisée pour valider des délais différés de mise en surveillance de substances peu maîtrisées par les laboratoires.

L'ensemble des résultats de ces campagnes prospectives a été valorisé par la rédaction de nombreuses publications scientifiques internationales et nationales, et par la communication à de nombreux congrès et comités d'experts nationaux (annexe 3). Cet effort de valorisation participe à la diffusion de nouvelles connaissances sur les polluants organiques dans les milieux aquatiques en France.

L'utilisation des approches bio-analytiques en couplage avec les analyses de polluants émergents réalisées lors de l'étude prospective 2012 a permis :

- a) de développer une méthodologie de hiérarchisation de sites selon leur profils de contamination par les PE et composés dioxin-like tel que mesurés par les bioessais *in vitro* ;
- b) d'identifier des contaminants actifs et l'intérêt des outils biologiques pour orienter l'identification chimique des polluants responsables des effets observés ;
- c) de montrer, de manière générale, l'opérationnalité et l'intérêt de l'approche bio-analytique dans la définition de l'état du milieu.

Par ailleurs, d'autres études de l'INERIS prévues en dehors de la surveillance prospective ont bénéficié des retombées de l'étude prospective 2012 (convention INERIS-ONEMA 2013-2015). Ces données ont aussi alimenté un travail sur la toxicité des mélanges de substances en permettant notamment d'identifier lesquelles sont les plus à surveiller sur une station. Elles ont également apporté des éléments permettant de constituer la liste des substances à suivre dans le cadre des actions de gestion à terre et de valorisation des sédiments dragués (13 substances retrouvées dans l'étude prospective font partie des 19 quantifiées lors de cette étude.

Suite au déroulement de ces études, deux séminaires de retour d'expériences ont été organisés en 2015 par la DEB avec l'appui de l'ONEMA et de l'INERIS. Les discussions ont nourri les réflexions qui devront amener à conceptualiser la mise en œuvre de la surveillance prospective dans le prochain cycle de la DCE (2016-2021). Les comptes rendus de ces deux séminaires sont disponibles en annexe 4 et annexe 5.

## 9. Sigles & Abréviations

<b>ADES</b>	Portail national d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines
<b>AE</b>	Agence de l'Eau
<b>AEAG</b>	Agence de l'Eau Adour Garonne
<b>AEAP</b>	Agence de l'Eau Artois Picardie
<b>AELB</b>	Agence de l'Eau Loire Bretagne
<b>AERM</b>	Agence de l'Eau Rhin Meuse
<b>AERMC</b>	Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse
<b>AESN</b>	Agence de l'Eau Seine Normandie
<b>ANSES</b>	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
<b>AQUAREF</b>	Laboratoire nationale de référence pour la surveillance des milieux aquatiques
<b>BNVD</b>	Banque nationale des ventes pour les distributeurs des pesticides
<b>BRGM</b>	Bureau de recherches géologiques et minières
<b>CEP</b>	Comité Experts Priorisation des substances du milieu aquatique
<b>CMR</b>	Substances cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction en application de la directive 67/548/CEE.
<b>DAE</b>	Direction des Agences de l'Eau
<b>DEAL</b>	Direction de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DOM)
<b>DEB</b>	Direction de l'Eau et de la Biodiversité
<b>DGS</b>	Direction générale de la santé
<b>DOM</b>	Départements d'Outre Mer
<b>DT50</b>	Temps de demi-vie
<b>EC50</b>	Concentration efficace médiane
<b>EL</b>	Eaux littorales
<b>ESC</b>	Eaux de surface continentales
<b>ESO</b>	Eaux souterraines
<b>FQ</b>	Fréquence de quantification
<b>HAP</b>	Hydrocarbure aromatique polycyclique
<b>IFREMER</b>	Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer
<b>INERIS</b>	Institut national de l'environnement industriel et des risques
<b>IPREM</b>	Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux

<b>IRSTEA</b>	Institut de recherche en sciences et techniques pour l'environnement et l'agriculture
<b>ISA</b>	Institut des sciences analytiques
<b>JRC</b>	Joint Research Center
<b>LHE</b>	Laboratoire d'Hydrologie et environnement
<b>LPTC</b>	Laboratoire de Toxicologie et Physico-Chimie de l'environnement
<b>LQ</b>	Limite de quantification
<b>MEC95</b>	95 <sup>ème</sup> percentile des concentrations maximales relevées sur chaque point de mesure
<b>MEDDE</b>	Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie
<b>NAIADES</b>	banque nationale de la qualité des eaux de surface
<b>NOEC</b>	No Observed Effect Concentration (concentration la plus élevée sans effet décelable)
<b>NORMAN</b>	Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances
<b>NQE</b>	Norme de Qualité Environnementale
<b>PBDE</b>	Polybrominated diphenyl ethers
<b>PBT</b>	Persistent, Bioaccumulative and Toxic substances (Substances persistantes, bio-accumulatives et toxiques au sens de l'annexe XIII du règlement REACh)
<b>PE</b>	Perturbateur Endocrinien
<b>PEC</b>	Predicted Environmental Concentration (concentration prédite dans l'environnement)
<b>PFAS</b>	Poly- and perfluoro Alkyl Substances
<b>PNEC</b>	Predicted No Effect Concentration (concentration prédite sans effets)
<b>QSAR</b>	Quantitative Structure-Activity Relationship (relation quantitative structure à activité)
<b>QUADRIGE</b>	Banque des données issues du Réseau littoral de surveillance
<b>RCO</b>	Réseau de Contrôles Opérationnel
<b>RCS</b>	Réseau de contrôle de surveillance
<b>SANDRE</b>	Service d'administration nationale des données de référence sur l'eau
<b>STEU</b>	Station de traitement des eaux usées
<b>SUPREMA</b>	Base de données des substances émergentes dans les eaux de surface 2012
<b>vPvB</b>	Very Persistent and very Bioaccumulative substances (Substances très persistantes et très bio-accumulatives au sens de l'annexe XIII du règlement REACh)

## 11. Bibliographie

Aït-Aïssa S., Brion F., Creusot N., Sanchez W. (2014). Etude prospective 2012 : Apport des outils biologiques (bioessais et biomarqueurs) pour le diagnostic de la contamination des milieux aquatiques Rapport final, INERIS DRC-14-127339-06620A.

Aït-Aïssa S., Creusot N. et Brion F. (2015). Démarche bio-analytique pour l'identification de polluants émergents dans les milieux aquatiques – Application aux sédiments de l'étude prospective. Rapport final. DRC-15-136859-12228A, Convention INERIS-ONEMA.

Abarnou A., Bocquené G., Maryline Champin, Gaétane Durand, Jean-Louis Gonzalez, Morgan Le Moigne, Jean-Claude Masson, Pierre Priou, Céline Tixier (2014). Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises Rapport de l'étude prospective sur les contaminants émergents dans les eaux littorales de la métropole et des DOM, 56 p.

Blum A., Allier D., Ghestem J.P., Lopez B., Moly F. (2011), Campagne exceptionnelle d'analyse de substances présentes dans les eaux souterraines en 2011. Contribution

Botta F. 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.

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.

Bristeau S. et Ghestem JP. (2012) — Campagne exceptionnelle d'analyse de substances émergentes dans les eaux souterraines de métropole : bilan de contrôles qualité analytiques. Rapport final. BRGM/RP-61886-FR, 117 p., 26 ill., 4 annexes.

Croiset N., Lopez B., Surdyk N., Blum A., Dumon A., Arnaud L., Jaouen T., Parizot M., Aunay B., Petit V. (2012) - Campagne exceptionnelle d'analyses des substances présentes dans les eaux souterraines dans les DOM. Contribution au cahier des charges technique. Rapport final BRGM/RP-61146-FR, 87p.

Dulio V. et Andres S. (2013). référentiel méthodologique pour la priorisation des micropolluants des milieux aquatique – Rapport AQUAREF 2012.

Dulio V. et Andres S. (2014). Recommandations du CEP auprès du MEDDE pour la sélection des Substances Pertinentes à Surveiller dans les milieux aquatiques pour le second cycle de la DCE (2016-2021) – Rapport AQUAREF 2013 – 102 p.

Ferret C. et Lepot B. (2013). Matériel d'échantillonnage en Téflon® : impact sur les données de surveillance de phtalates et de composés perfluorés dans les eaux AQUAREF 2013– 45 p. DRC-13-136902-13436A.

Ghestem J.P. (2012) – Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates en eau souterraine. Rapport final. BRGM/RP-61777-FR, 30 p., 7 ill.

Ghestem J.P. et Féray C. (2014). Appui à la révision des listes de substances pertinentes à surveiller : Enquête sur les capacités analytiques des laboratoires – Rapport AQUAREF 2014 – 25 p. + annexes

Ghestem J.P. et Lestremau F. (2014). Retour d'expérience sur les études 2011 et 2012 de recherche de contaminants émergents dans les milieux aquatiques – Rapport AQUAREF 2014 - 48p

Lepot B. et Ferret C. (2015). Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur la qualité des données de surveillance des parabènes et des alkylphénols en eaux de surface - DRC-15-136902-11001A - Rapport AQUAREF 2015

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

Lopez B. et A. Laurent (2013). Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole. Rapport final. BRGM/RP-61853-FR

MEDDE (2015). Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement.

Moreau P. (2014). Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates, des alkylperfluorés et des alkylphénols en eau souterraine – Rapport AQUAREF 2014 – 58 p.

Pettit WJ, Whelan PI, McDonnell J, Jacups SP. (2010). Efficacy of alpha-cypermethrin and lambda-cyhalothrin applications to prevent Aedes breeding in tires. J Am Mosq Control Assoc. Dec;26(4):387-97.

Pucheux N. et Andres S. (2015). Action cumulée des substances: approches alternatives pour la prise en compte des mélanges, Rapport Convention INERIS-ONEMA 2014, DRC-15-136851-00723A.

Rebischung F. et Ustache A (2015). Etude de la présence et de l'émission de substances d'intérêt émergent dans deux sédiments de la rade de Toulon, Rapport INERIS-DRC-15-136873-09486A, 59 p.

Voile M. (1985). Analyse des données. Economica, Collection Économie et Statistiques Avancées, Paris, 3ème édition, 323 pp

## 12. Table des figures et tableaux

Figure 1 : Typologie des stations de prélèvements tous compartiments confondus.....	18
Figure 2 : Nombre de substances recherchées dans les eaux de surface (continentales et littorales) de la métropole et des DOM (étude prospective 2012) .....	19
Figure 3 : Nombre de substances recherchées dans les eaux souterraines de la métropole (campagne exceptionnelle 2011) et des DOM (étude prospective 2012).....	20
Figure 4 et Figure 5 : Nombre d'analyses positives et pourcentage d'analyses positives par campagne .....	22
Figure 6 : Graphique en chandeliers représentant, en fonction des fréquences de quantification, les LQ, médiane, P90 et maximum des concentrations en molécules classées par grande famille d'usage dans les eaux de surface lors de l'étude prospective 2012.....	23
Figure 7 : Graphique en chandeliers représentant, en fonction des fréquences de quantification, les LQ, médiane, P90 et maximum des concentrations en molécules classées par grande famille d'usage dans les sédiments des eaux de surface lors de l'étude prospective 2012. ....	24
Figure 8 : Graphique en chandeliers représentant, en fonction des fréquences de quantification, les LQ, 1er quartile, 3ème quartile et maximum des concentrations en molécules classées par grande famille d'usage dans les eaux souterraines de métropole lors de la campagne exceptionnelle 2011. ....	25
Figure 9 : Position des molécules recherchées lors des campagnes exceptionnelles eaux souterraines (ESO – 2011) et eaux de surface (ESU – 2012) dans la matrice « fréquence de quantification (%) vs concentration moyenne des échantillons positifs (ng/L) ». ....	28
Figure 10 : Mise en évidence des substances problématiques selon deux indicateurs d'occurrence et de risque dans la matrice eau des eaux de surface lors de l'étude prospective 2012 .....	29
Figure 11 : Mise en évidence des substances problématiques selon deux indicateurs d'occurrence et de risque dans les eaux souterraines lors de la campagne exceptionnelle 2011.....	29
Figure 12 : Analyse en Composante Principale des concentrations en substances de la famille des plastifiants dans les eaux de surface classées selon la méthode de prélèvements (avec un intermédiaire et sans intermédiaire).....	36
Figure 13 : Comparaison des fréquences de quantification réelle avec celles simulées à partir des performances analytiques des laboratoires de routine (surveillance Agence de l'eau 2010-2013).....	37
Figure 14 : Comparaison des fréquences de quantification observées sur l'ensemble des stations en eau de surface continentale de métropole lors de l'étude prospective 2012 avec celles simulées à partir des résultats obtenus sur les stations sélectionnées pour la surveillance Watch List uniquement (26 station).....	38
Figure 15 : Proportion de molécules quantifiées en fonction du nombre de points échantillonnés lors de la campagne exceptionnelle 2011 (en bleu) et lors de l'étude prospective 2012 sur tous les points des DOM (en rouge). Les nuages de points ont été ajustés par une loi puissance contrainte à 0 pour l'ordonnée à l'origine. ....	40
Figure 16 : Sélection des points de prélèvements en eaux souterraines (issus de la campagne exceptionnelle 2011) et en eaux de surface (issus de l'étude prospective 2012) localisés dans un même bassin versant souterrain et distants de moins de 10 km.....	43
Figure 17 : Fréquence de quantification toutes substances confondues par compartiment (ESU et ESO) et par Département d'Outre-Mer .....	44
Figure 18 : Comparaison des fréquences de quantification de certaines substances recherchées à la fois dans les eaux de surface et les eaux souterraines des DOM lors de l'étude prospective 2012.....	44
Figure 19 : Indicateur permettant d'identifier le compartiment les plus contaminé par l'imidaclopride dans les 5 DOM .....	45

Figure 20 : Indicateur permettant d'identifier les compartiments les plus contaminés par un résidu de médicaments (ketoprofène) dans les 5 DOM .....	45
Figure 21: Évolution des concentrations moyennes en polluants émergents agrégés par famille d'usage en fonction de l'ordre Strahler du cours d'eau au lieu de prélèvement.....	46
Figure 22 : Exemple de résultats d'une Analyse en Composantes Principales (ACP) .....	47
Figure 23 : Boîtes à moustache du nombre de substances classées par famille d'usage quantifiées par site de mesure en eaux souterraines en fonction du contexte de pression au site. PPs : Produits Pharmaceutiques ; Indus. : Industriels ; Pest. : Pesticides ; Autres CE : Autres Composés Emergents. * : significativement différents des autres boîtes à moustaches au sein de la même pression anthropique. ....	48
Figure 24 : les substances sont classées pour chaque type de station par ordre décroissant de leur somme des concentrations .....	50
Figure 25 et Figure 26 : Projection de l'ACP des variables, des individus et contributions des variables de la somme des concentrations dans l'eau et dans les sédiments. ....	51
Figure 27 : Comparaison des concentrations dans l'eau et dans les sédiments pour les substances quantifiées dans les deux matrices (eau et sédiment).....	52
Figure 28 : Sources possibles des polluants dans les plans d'eau .....	53
Tableau 1 : Nombre de stations retenues pour l'ensemble de la surveillance prospective 2011 et 2012 .....	18
Tableau 2 : récapitulatif du nombre de substances recherchées et du nombre d'analyses par compartiments (campagne exceptionnelle 2011 et étude prospective 2012).....	21
Tableau 3 : Substances pertinentes à surveiller dans la matrice eau, issues de l'étude prospective 2012 .....	32
Tableau 4 : Substances pertinentes à surveiller dans la matrice sédiment, issues de l'étude prospective 2012.....	33
Tableau 5 : Comparaison du taux de quantification des molécules recherchées dans les eaux souterraines lors de l'étude prospective DOM en 2012 et lors de la campagne exceptionnelle métropole 2011. ....	39
Tableau 6 : Fréquence de quantification des substances communes aux campagnes eaux souterraines 2011 (ESO) et eaux de surface 2012 (ESU) métropole.....	41
Tableau 7 : Caractéristiques des deux binômes point ESU / ESO avec quantification de substances communes oxazépam et carbamazépine. ....	43
Tableau 8 : Nombre moyen de quantification des molécules de la famille des pharmaceutiques par site en fonction du contexte de pression s'exerçant sur les eaux souterraines. ++ : significativement plus importants que toutes les autres catégories (test de Kruskal-Wallis, p-value < 0,001, alpha = 5%). ....	49
Tableau 9 : Nombre moyen de quantification des molécules à usage domestique par site en fonction du contexte de pression s'exerçant sur les eaux souterraines. + : significativement plus importants qu'au moins une catégorie (-) (test de Kruskal-Wallis, p-value < 0,001, alpha = 5%) .....	49
Tableau 10 : Nombre moyen de quantification des molécules à usage industriel par site en fonction du contexte de pression s'exerçant sur les eaux souterraines. ++ : significativement plus importants que toutes les autres catégories ;+ : significativement plus importants qu'au moins une catégorie (--); -- : significativement plus faibles que toutes les autres catégories (test de Kruskal-Wallis, p-value < 0,001, alpha = 5%). ....	50

**Annexe 1 - Liste des stations en eaux de surface (étude prospective 2012)  
 et des points en eaux souterraines (campagne exceptionnelle 2011)  
 localisés dans un même bassin hydrogéologique et distants de moins de 10  
 km.**

Type Masse d'eau	Bassin	Région	CODE Station ESU	Lieu de prélèvement ESU	CODE BSS ESO	Commune ESO	DISTANCE ESU-ESO (m)	
Alluvial	ADOUR-GARONNE	AQI	St0513	Le Gave de Pau du confluent de l'Ousse au confluent du bras du Gave (64)	10045X0183/P	MONT	3946.21	
		AQI	St0514	Le Gave de Pau à Rieulhes (64)	10522X0030/ERH	COARRAZE	8441.86	
		MPY	St0503	Le Tam à l'aval d'Albi (81)	09335X0120/F	SAINT-JUERY	5479.93	
	LOIRE-BRETAGNE	PAL	St0420	BOIRE DE LA ROCHE À SAINT-JULIEN-DE-CONCELLES (44)	04818X0181/F2	BASSE-GOULAINNE	2371.63	
		RHA	St0405	LOIRE à BRIENNON (42)	06486X0005/S9B	BRIENNON	1992.02	
		RHA	St0403	LOIRE à VEAUCHETTE (42)	07208X0203/CPT	UNIAS	6358.48	
	RHA	RHA	St0402	FURAN à ANDREZIEUX-BOUTHEON (42)	07208X0203/CPT	UNIAS	9768.13	
		RHIN-MEUSE	ALS	St0203	LA SOUFFEL A MUNDOLSHEIM (67)	02347X0152/F	BISCHHEIM	3798.65
			ALS	St0201	LA DOLLER A REININGUE (68)	04136X0003/P1	KINGERSHEIM	8625.93
		LOR	St0206	LA MOSELLE À HAUCONCOURT (57)	01385X0059/PC	MAXE(LA)	3428.50	
	RHONE-MEDITERRANEE-CORSE	BOU	St0612	Ouche à Crimolois - 21	05005X0042/S-FOND	PERRIGNY-LES-DIJON	6402.24	
		BOU	St0623	Corne à Saint Rémy - (71)	05537X0107/AEP	CRISSEY	7998.68	
		FRC	St0610	Lanterne à Sainte Marie en Chaux - 70	04103X0068/PN	BREUCHES	1218.10	
		PAC	St0626	Auzon à Monteux - (84)	09411X0228/F	PERNES-LES-FONTAINES	3740.12	
		PAC	St0621	Durance aux Mées - (04)	09436X0041/P	LURS	8977.70	
		RHA	St0607	Bourbre à Chavanoz - (38)	06996X0001/F	PONT-DE-CHERUY	2994.26	
		RHA	St0620	Drac à Fontaine - (38)	07964X0335/F	PONT-DE-CLAIX(LE)	6192.81	
Dominiante sédimentaire	ADOUR-GARONNE	AQI	St0523	L'Isle à Razac (24)	07823X0004/HY	RAZAC-SUR-L'ISLE	1406.31	
		AQI	St0523	L'Isle à Razac (24)	07588X0009/ABIME	PERIGUEUX	8929.51	
		POC	St0509	La Légère (79 - à confirmer)	06366X0007/F	VERNOUX-SUR-BOUTONNE	8824.13	
		POC	St0509	La Légère (79 - à confirmer)	06367X0134/S	SOMPT	6215.01	
		POC	St0526	L'Isle à Guitres (33)	07803X0004/HY	CLOTTE(LA)	9539.92	

Type Masse d'eau	Bassin	Région	CODE Station ESU	Lieu de prélèvement ESU	CODE BSS ESO	Commune ESO	DISTANCE ESU-ESO (m)
	ARTOIS-PICARDIE	PIC	St0102	L'ANCRE À BONNAY (80)	00468X0028/HY	CORBIE	4420.28
	RHIN-MEUSE	LOR	St0208	LA MEHOLLE À VOID (55)	02287X0013/HY	VOID-VACON	1114.04
	RHONE-MEDITERRANEE-CORSE	FRC	St0602	Ain à Sirod - (39)	05823X0014/S	SIROD	135.09
		PAC	St0626	Auzon à Montoux - (84)	09411X0258/F	AUBIGNAN	5667.00
		RHA	St0613	Reyssouze à Viriat - 01	06513X0028/F	BOURG-EN-BRESSE	5212.95
		RHA	St0624	Ardières à Saint Jean d'Ardières - (69)	06505X0078/F5	SAINT-JEAN-D'ARDIERES	1501.91
	SEINE-NORMANDIE	CHA	St0315	LA MARNE A REUIL (51)	01573X0013/SAEP	BELVAL-SOUS-CHATILLON	6746.87
		CHA	St0314	LA CHÉE A MERLAUT (51)	01905X0024/PAEP	HEILTZ-L'EVEQUE	4708.65
		HNO	St0305	LA RISLE A AMBENAY (27)	01784X0003/PC	BOIS-NORMAND-PRES-LYRE	6796.76
		IDF	St0310	L'YERRES A COURTOMER (77)	02208X0005/HY	AUBEPIERRE-OZOUER-LE-REPOS	4444.17
Socle	LOIRE-BRETAGNE	PAL	St0418	JOUANNE à FORCE (53)	03205X0004/P	ARGENTRE	6897.57
	SEINE-NORMANDIE	BNO	St0302	LE NOIREAU A BERJOU (61)	01756X0011/F2	SAINT-PIERRE-DU-REGARD	5492.23

## Annexe 2 - Résultats des analyses en composante principale à partir des données sur les eaux de surface continentales



**ONEMA**  
Office national de l'eau  
et des milieux aquatiques

### Enseignements tirés des études prospectives précédentes

*Pierre-François Staub, Olivier Perceval (ONEMA)  
Fabrizio Botta, Anne-Christine Le Gall (INERIS)  
Benjamin Lopez (BRGM)*

Séminaire Surveillance Prospective  
MEDDE – 16 Octobre 2015



**ONEMA**  
Office national de l'eau  
et des milieux aquatiques

### Exploitation statistique des données de l'étude prospective 2012

*Les mesures effectuées permettent-elles de dégager des différences significatives des contaminations en fonction de la typologie des masses d'eau relative aux pressions dominantes (industrielles, agricoles, urbaines, naturelles)?*

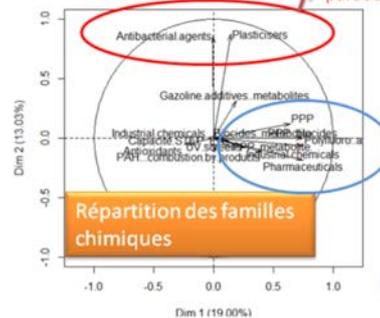
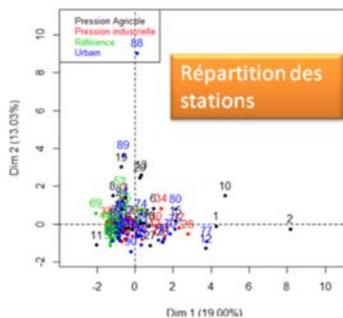
*Comment les molécules se répartissent-elles dans ces divers contextes de pressions en fonction de leurs familles d'usage?*

## 4 grands types de stations

- Contextes Agricoles
- Contextes Urbains
- Contextes Industriels
- Contextes de « référence » (peu anthropisés)

## Analyse par Composantes Principales (ACP)

- Chaque station est un individu
- Les variables sont les sommes des concentrations à la station, pour une molécule donnée, ou pour une famille (ex. perfluorés, biocides, plastifiants...), ou encore pour une méga-famille (Pesticides, Médicaments, Polluants Industriels).
- L'ACP consiste à projeter les variables sur des axes « principaux », c-à-d permettant d'expliquer le maximum de la variance des variables.
- Ex. ACP de toutes les familles recherchée dans l'eau, pour toutes les stations **des plastifiants et parabènes**



## Les 11 premières substances des sites de référence sont dans les 18 premières substances des autres types de sites

Famille des subst "référence"	Référence	Pression Agricole	Pression industrielle	Urbain	Point mauvais état écologique
Industriel	Diisobutyl phthalate	Diisobutyl phthalate	Diisobutyl phthalate	Bisphenol A	Diisobutyl phthalate
Industriel	Diéthyl phthalate	Bisphenol A	Diéthyl phthalate	Diisobutyl phthalate	Oxazepam
Autres émergents	Ethylparaben	Diéthyl phthalate	Oxazepam	Oxazepam	Bisphenol A
Industriel	n-Butyl Phthalate	n-Butyl Phthalate	Bisphenol A	Diéthyl phthalate	Diéthyl phthalate
Autres émergents	Methylparaben	Oxazepam	Ethylparaben	n-Butyl Phthalate	n-Butyl Phthalate
Industriel	Bisphenol A	Metolachlor ESA	n-Butyl Phthalate	Methylparaben	Dichloroaniline-3,4
Médicaments	Oxazepam	Metolachlor OXA	Methylparaben	Ethylparaben	Ethylparaben
Autres émergents	Propylparaben	Ethylparaben	2-(3-trifluorométhylphenoxy	Triclosan	Methylparaben
Médicaments	Ofloxacin	Methylparaben	Metolachlor ESA	Carbamazepine	Metolachlor OXA
Médicaments	Ketoprofene	2-(3-trifluorométhylphenoxy	Ofloxacin	Ofloxacin	Metolachlor ESA
Pesticides	Metolachlor ESA	Carbamazepine	Metolachlor OXA	2-(3-trifluorométhylphenoxy	Acétochlore
Pesticides	Metolachlor OXA	Ketoprofene	Ketoprofene	Ketoprofene	2-(3-trifluorométhylphenoxy
Autres émergents	Triclosan	Triclosan	Carbamazepine	Metolachlor ESA	Carbamazepine
Pesticides	Acétochlore	Acétochlore	Acétochlore	Propylparaben	Propylparaben
Industriel	Butyl benzyl phthalate	Propylparaben	Dichloroaniline-3,4	Metolachlor OXA	Ketoprofene
Médicaments	Carbamazepine	Dichloroaniline-3,4	Propylparaben	Acétochlore	Triclosan
Industriel	Plomb diethyl	Ofloxacin	Butyl benzyl phthalate	Sulfamethoxazole	Carbendazime
Industriel	Irganox 1076	Carbendazime	Tridosan	Carbendazime	Ofloxacin

✓ Indicateur utilisé: somme des concentrations par substance

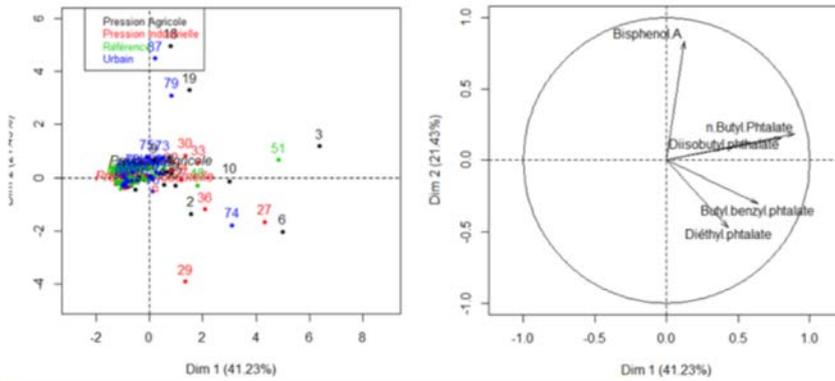
## Les substances sont-elles associées à des types de pression?

### Analyse des répartitions au sein des familles de substances

*Enseignements tirés des études prospectives précédentes*

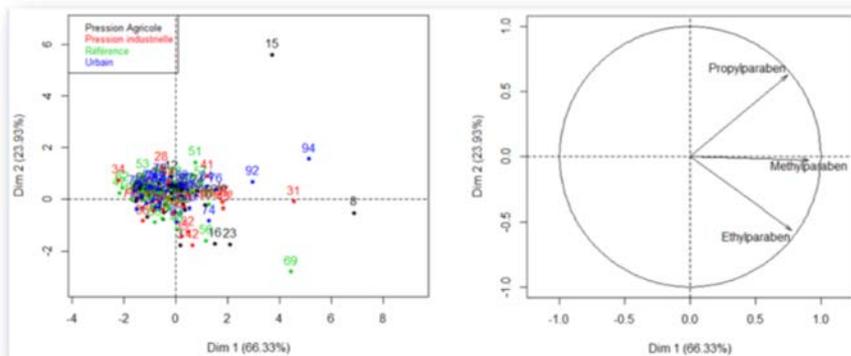
*Séminaire « Surveillance Prospective »*

## Focus sur plastifiants



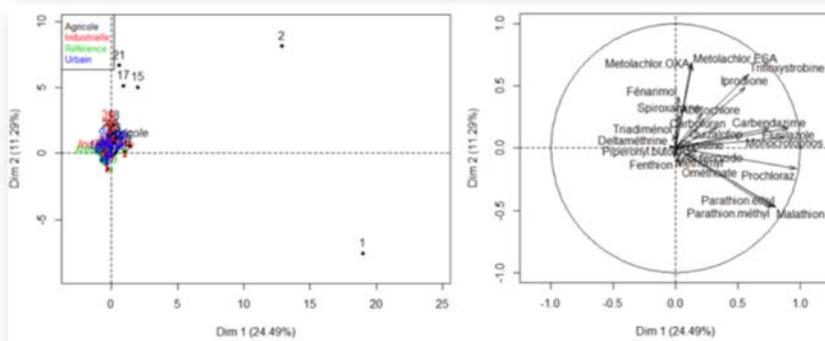
Les stations qui se démarquent ne sont pas associées à une pression particulière. Le signal « plastifiants » semble déconnecté des pressions.

## Focus sur parabènes



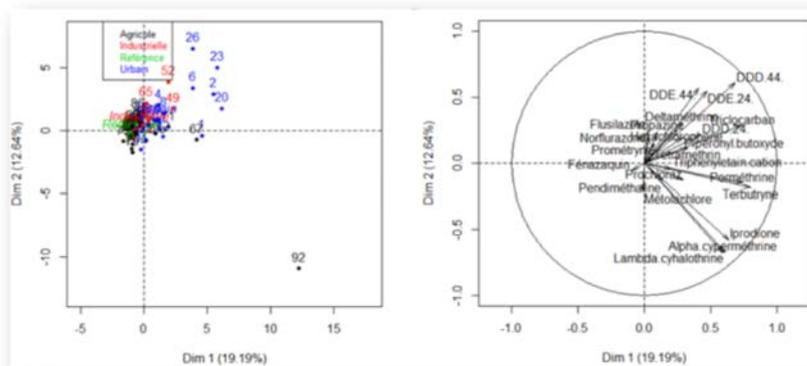
Les stations qui se démarquent ne sont pas associées à une pression particulière. Le signal « parabènes » semble déconnecté des pressions.

## Pesticides dans l'eau



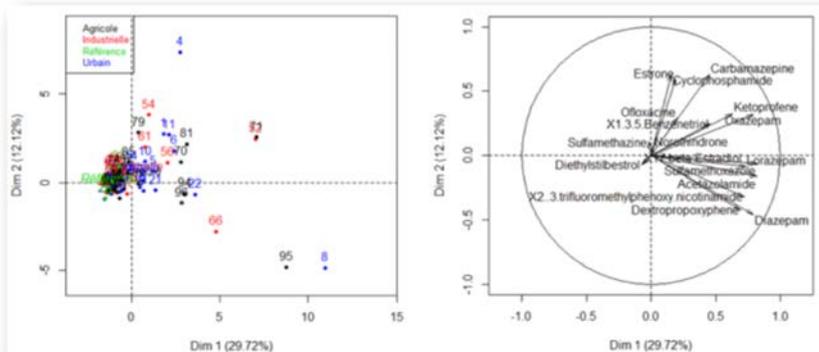
Les stations qui se démarquent sont en contextes agricoles (contribution des métabolites du Métolachlore).

## Pesticides dans les sédiments



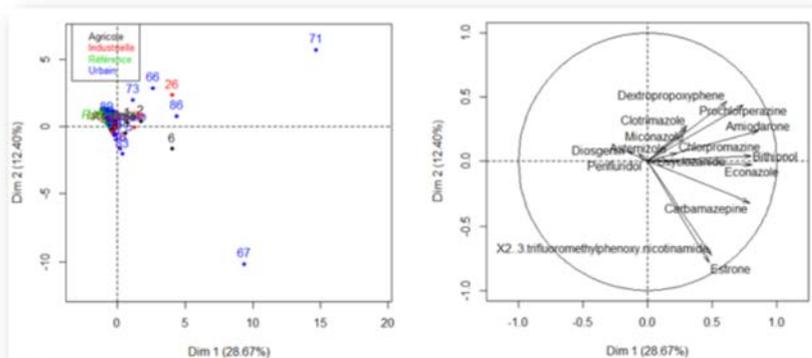
Les stations qui se démarquent sont cette fois en contextes urbains (métabolites du DDT).

## Médicaments dans l'eau



Pas de spécificité quant au type de pression. Toutefois aucune station en contexte peu anthropisé (« Référence ») ne ressort.

## Médicaments dans les sédiments



Quelques stations urbaines se démarquent. Aucune station en contexte peu anthropisé (« Référence ») ne ressort.



**ONEMA**  
Office national de l'eau  
et des milieux aquatiques

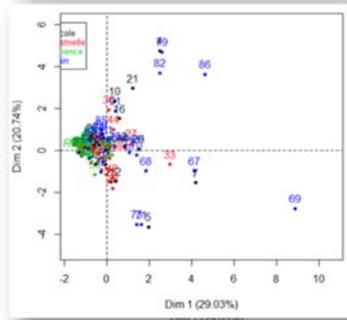
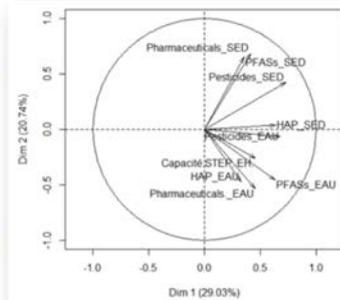
## Les contaminations Eau et Sédiment sont-elles liées?

*Enseignements tirés des études prospectives précédentes*

*Séminaire « Surveillance Prospective »*

### ACP globale Eau et Sédiment

- Les teneurs Eau et Sédiments s'agrègent sur des axes indépendants: les contaminations des deux compartiments sont indépendantes
- Les stations de référence se concentrent au centre de l'ACP: les axes rendent compte « d'écart aux stations de référence ».
- Les stations les plus contrastées se comptent parmi les stations urbaines.
- Il y a bien un gradient entre stations de référence et stations urbaines, indiquant que les choix initiaux de typologies de stations renvoient à une certaine réalité.
- Globalement pas de lien entre capacité STEP immédiatement amont et contamination sédiments



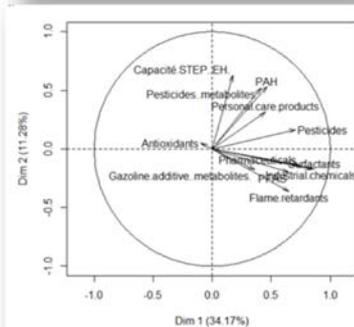
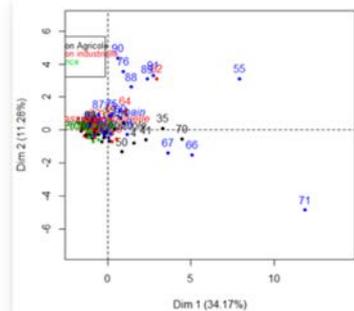
## Les données Sédiment permettent-elles de distinguer les types de pressions?

*Enseignements tirés des études prospectives précédentes*

*Séminaire « Surveillance Prospective »*

### ACP obtenues avec les données SEDIMENT: « dominance des stations urbaines »

- quelques stations, notamment urbaines, « tirent » les axes de l'ACP globale.
- les sédiments permettent de bien opposer ces stations aux stations de référence pour la plupart des familles de polluants







**ONEMA**  
Office national de l'eau  
et des milieux aquatiques

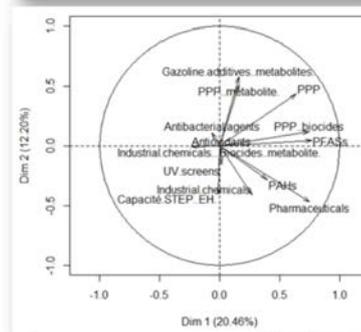
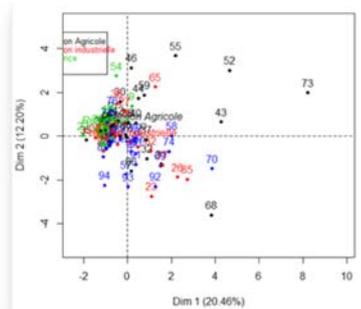
## Les données Eau permettent-elles de distinguer les types de pressions?

*Enseignements tirés des études prospectives précédentes*

*Séminaire « Surveillance Prospective »*

### ACP globale Eau: dominance contextes Agricoles

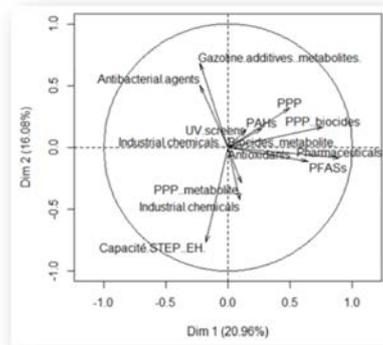
- Les axes sont moins explicatifs que pour sédiments (Dim1=20% et Dim2=12%)
- Les axes principaux de l'ACP sont cette fois « tirés » en bonne part par des stations en contextes agricoles (valeurs extrêmes)
- Les écarts aux stations de référence les plus marqués sont
  - pour les stations agricoles: pesticides et additifs d'essence
  - pour les contextes urbanisés et industrialisés: pharmas, HAP





## Eau en contextes urbains

- Regroupement observable mais modéré (axe moins explicatifs que pour sédiments) de stations présentant des contaminations élevées en Pesticides (urbains..), Biocides, PFAS et Pharms.
- Pas de rapprochement possible entre ces stations et celles contaminées en Parabènes ou additifs de carburants
- Pas de lien entre la capacité de la STEP amont et ces contaminations



**Peut-on identifier des profils de contaminations distincts au sein des stations situées dans les autres contextes?**

*Enseignements tirés des études prospectives précédentes*

*Séminaire « Surveillance Prospective »*

## Quelques signaux issus de ces ACP « exploratoires »

- les contaminations significatives Eau et Sédiment, y compris pour une même famille d'usage, ne se manifestent pas sur les mêmes stations. Ces deux compartiments signent des sources et des transferts différents.
- pas de lien entre capacité de la STEP immédiatement amont et contamination sédiments
- les mesures sur matrice sédiment semblent en général plus adaptées pour signer des pressions urbaines significatives, et les données eau (pesticides) pour signer des pressions agricoles significatives
- Les compositions des contaminations pour les stations urbaines et industrielles les plus polluées sont semblables, à l'exception de l'absence de pesticides pour les contextes industriels.

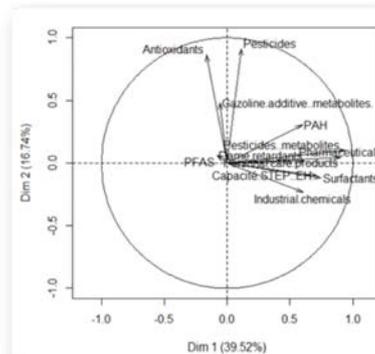
## Quelques signaux issus de ces ACP « exploratoires »

- les données plastifiants et parabènes ne sont pas associables à des types de pressions
- de fortes teneurs en certains pesticides dans l'eau sont spécifiquement associées à des contextes agricoles (métabolites métolachlore), et dans les sédiments à des contextes urbains (métabolites DDT)
- la quantification des résidus de médicaments dans l'eau semble une bonne façon de vérifier si une station est peu anthropisée; la présence forte d'amiodarone en sédiment semble signer efficacement des pressions urbaines

## Peut-on identifier des profils de contaminations distincts au sein des stations situées en contextes industriels?

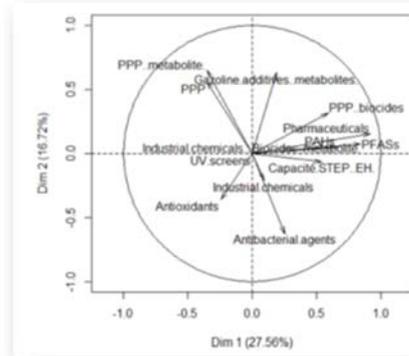
### Sédiments en contextes Industriels

- Concomitance de contaminations élevées en Pharma, HAP, Retardateurs de flamme et polluants industriels, en lien avec la capacité de STEP en amont (industriels raccordés?)
- Autre profil de sources pour les pesticides et les antioxydants.
- Profils similaires au contexte urbain, sauf pour les pesticides...



## Eau en contextes industriels

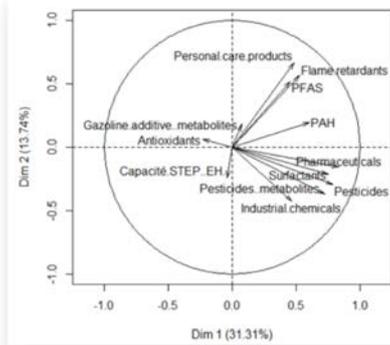
- Grande diversité de comportements parmi les familles
- PFAS, Pharmas et biocides regroupés sur certaines stations contaminées (là aussi profils « urbains », mais sans pesticides)



**Peut-on identifier des profils de contaminations distincts au sein des stations situées en contextes agricoles?**

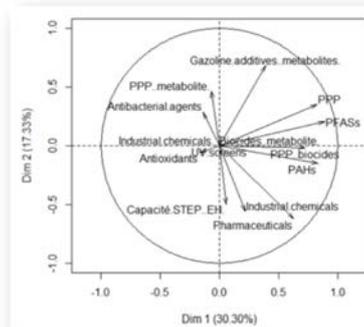
## Sédiments en contextes agricoles

- Axe principal (Dim1) fortement expliqué par les pesticides, mais aussi par les HAP et Pharmas
- Capacité de la STEP amont ne contribue pas.
- Présence significative mais dispersée de sources non spécifiquement agricoles (Polluants industriels, PFAS, retardateurs de flamme, surfactant, cosmétiques..)



## Eau en contextes agricoles

- jeu de stations avec en commun des contaminations élevées en HAP, pesticides, biocides (usages pesticides?) et PFAS, sans relation avec la capacité de la STEP amont
- Pharmas et polluants industriels retrouvés en commun, modérément en lien avec la capacité de STEP amont.
- Contamination en métabolites de pesticides non liée à celle en pesticides.

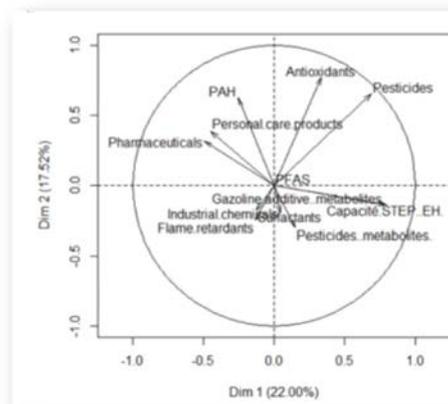


## Peut-on identifier des profils de contaminations distincts au sein des stations situées en contextes peu anthropisés?



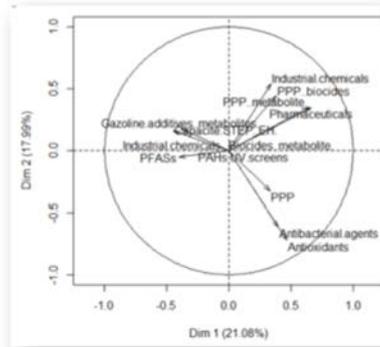
### Sédiments en contextes peu anthropisés

- profils de contamination plus diversifiés (peu de regroupement de stations possibles)



## « Conc Eau » en contextes peu anthropisés

- les diverses familles chimiques affectent les stations de façon diversifiée



## Annexe 3- Production scientifique à partir des résultats de ces études

### Publications de rang A

1. Cavalheiro J., Sola C., Baldanza J., Tessier E., Lestremau F., Botta F., Preudhomme H., Monperrus M., Amouroux D. (2016). Assessment of background concentrations of organometallic compounds (methylmercury, ethyllead and butyl- and phenyltin) in French aquatic environments. Submitted to Water Research.
2. Fabrice Alliot, Fabrizio Botta; François Lestremau; Marc Chevreuil (2016). Title: Determination of parabens in French surface water by on-line solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry analyzer (2016) submitted to Journal of Chromatography A.
3. Manoj Sonavane, Nicolas Creusot, Emmanuelle Maillot-Maréchal, Alexandre Péry, François Brion, Selim Aït-Aïssa (2016), Zebrafish-based reporter gene assays reveal different estrogenic activities in river waters compared to a conventional human-derived assay, Science of The Total Environment, Volume 550.,
4. Munoz G., Sung Vo Duy, Labadie P., Botta F., Budzinski H., Lestremau F., Liu J., Sauvé S. (2015). Analysis of Zwitterionic, Cationic, and Anionic Poly- and Perfluoroalkyl Surfactants in Sediments by Liquid Chromatography Polarity-Switching Electrospray Ionization coupled to Orbitrap Mass Spectrometry. Talanta, In Press, Accepted Manuscript, Available online 10 February 2016.
5. Lopez B., Patrick Ollivier, Anne Togola, Nicole Baran, Jean-Philippe Ghestem (2015), Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants, Science of The Total Environment, Volumes 518–519, 15 June 2015, Pages 562-573,
6. Munoz G., Giraudel, J.L, Botta F., Lestremau F., Budzinski H. and Labadie P. (2015). "Spatial distribution and partitioning behaviour of selected PFASs in surface water and sediment: a French nationwide survey." STOTEN, 517, 48-56.
7. Vulliet E., Berlioz-Barbier A., Lafay F., Baudot R., Wiest L., Vauchez A., Lestremau F., Botta F. and Cren-Olivé C. (2014). A national reconnaissance for selected organic micropollutants in sediments on French territory. Environmental Science and Pollution Research, Volume 21, Issue 19, pp 11370-11379.

### Publications Articles à comité de lecture

8.

9. Botta F., Dulio V., Andres S., Staub PF. and Schaan S. (2015). A watch list of emerging pollutants for surface water monitoring in France. Norman Bulletin | Issue 4 | February 2015.
10. Bonneville S., Lopez B. et Botta F. (2013) Deux campagnes d'analyses au niveau national sur plusieurs centaines de molécules émergentes: premiers résultats. Revue Géologues, 179 pp.
11. Botta F., Dulio V., Andres S., Feray C. and Morin A. (2012). A watch list of emerging pollutants for surface water monitoring in France. Norman Bulletin | Issue 3 | April 2012, page 7-8

### Présentations invitées

12. Botta F. (2015) Résultats de l'étude prospective 2012 – Quels micropolluants suivre dans les eaux urbaines ?, 11 septembre 2015, INSA Lyon (France).
13. Lopez B. (2015) Recherche des substances émergentes dans les eaux souterraines - Situation en France -. 9 Septembre 2015, Office Fédéral de l'Environnement, Bernes (Suisse).

14. Botta F., Lopez B. (2015) Résultats de l'étude prospective 2012 – CES Eaux ANSES, instance présidé par Yves Levy, 20 janvier 2015, Maisons-Alfort (France).
15. Botta F. (2014) Résultats de l'étude prospective 2012 – Ministère de l'environnement, du développement durable et de l'énergie, instance présidé par Allby Scmitt, 14 février 2014, La Défense (France).
16. Lopez B. et Botta F. (2014) Résultats de l'étude prospective 2012 – Ministère de la Santé, instance présidé par Yves Levi, 3 Avril 2014, Paris (France).
17. Botta F. (2013) Contribution from France: EU Watch List. CIS Working Group on Chemicals, DG ENVIRONMENT European Commission, 14 Octobre 2013, Brussels (Belgium).

### **Thèse de Doctorat**

**18.**

19. Thèse de Joana BRAGA OLIVEIRA le 28 octobre 2014 à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Titre : développement de techniques de séparation et détection pour l'analyse des polluants organiques et organométalliques dans les échantillons environnementaux. Directeur de thèse : David Amouroux

### **Communications orales**

**20.**

21. Botta F., Abarnou A., Bocquené G., Champin M., Durand G., Gonzalez JL., Masson JC., Priou P., Tixier C., LeMoigne M., Tapie N., Lestremau F., Andres S., Devier MH, Labadie P., Vuillet E., Amouroux D., Monperrus M., Budzinski H. and Dulio V. (2015). Marine monitoring campaign in France and French overseas departments: more than 10 000 datasets from grab and passive sampling. SETAC Europe 25th Annual Meeting, Barcelona, Spain, May 2015.
22. Botta F., Budzinski H., Lestremau F., Andres S., Alliot F., Chevreuil M., Devier MH, Labadie P., Cren C., Vuillet E., Amouroux D., Tessier E., Monperrus M. and Dulio V. (2015). Environmental occurrence and exposure of 182 POPs and pseudo-POPs in surface water in France. SETAC Europe 25th Annual Meeting, Barcelona, Spain, May 2015.
23. Vuillet E., Wiest L., Botta F. and Lestremau F. (2015). Determination of 20 targeted micropollutants in sediments as a national survey. ContaSed2015, Ascona, Switzerland, 8-13 March 2015.
24. Creusot N., F. Brion, F. Lestremau, Botta F., C. Feray, E. Maillot Maréchal, B. Piccini, C. Turies, J-M. Porcher and S. Aït-Aïssa (2015). Bio-analytical strategy based on in vitro and in vivo bioassays for effect-based monitoring of bioactive organic chemicals in river sediments. ContaSed2015, Ascona, Switzerland, 8-13 March 2015.
25. Botta F., Valeria Dulio, François Lestremau, Jean-Philippe Ghestem, Cécile Cren-Olivé, Justine Cruz, Marie-Hélène Devier, Hélène Budzinski et Benjamin Lopez (2014). Etude prospective 2012: pesticides émergents dans les eaux de Métropole et des Départements d'Outre-mer (DOM). 44e congrès du Groupe Français des Pesticides, Martinique, France, 26-29 mai 2014.
26. Botta F., Dulio V., Lestremau F., Andres S., Aït-Aïssa S., Brion F., Creusot N., Feray C., Sanchez W., Alliot F., Chevreuil M., Devier M.H, Labadie P., Budzinski H., Cren C., Vuillet E., Amouroux D., Monperrus M., and Morin A. (2014) An innovative and comprehensive study to identify relevant emerging contaminants in French surface waters. SETAC Europe 24th Annual Meeting, Basel, Switzerland, May 2014.

27. Andres S., Papin A., Chevreuil M., Budzinski H., Cren C., Amouroux D., Botta F. (2014) Applicability of sediment quality standard derived using standardized equilibrium partitioning method for the assessment of water bodies' quality. SETAC Europe 24th Annual Meeting, Basel, May 2014.
28. Botta F., Alliot F., Dulio V., Lestremau F. and Chevreuil M. (2014) Parabens in water and sediment: occurrence in river and lakes in different rural and urban environments. SETAC Europe 24th Annual Meeting, Basel, May 2014.
29. Botta F., Justine Cruz, Marie-Hélène Devier, Cécile Cren, Emmanuelle Vulliet, François Lestremau, Hélène Budzinski, Sandrine Andres, Valeria Dulio, Anne Morin and Christine Feray (2013) Water monitoring of emerging pesticides in France: organization of a screening study from prioritization to measurements, Pesticide Behaviour in Soils, Water and Air Symposium, University of York (UK), September 2013.

### **Communications posters**

**30.**

31. Pucheux N., James-Casas A., Botta F. and Sandrine A. (2015). Application of different scenarii for the impact assessment of micropollutants in mixtures under the Water Framework Directive. SETAC Europe 25th Annual Meeting, Barcelona, Spain, May 2015.
32. Pucheux N., Botta F., Penisson J., Papin A., Chevreuil M., Budzinski H., Vulliet E., Amouroux D. and Sandrine A. (2014). The impact of in-the-field organic fraction on the interpretation of sediment threshold values under the Water Framework Directive. SETAC Europe 10th Special Science Symposium, Brussels, Belgium, 14–15 October 2014.
33. Gabriel Munoz, Jean-Luc Giraudel, Botta F., François Lestremau, Hélène Budzinski and Pierre Labadie (2014) Occurrence, spatial patterns, and partitioning behavior. SETAC North America 35th Annual Meeting, Vancouver, British Columbia, 9–13 November 2014.
34. Budzinski Hélène, Botta F., Cruz Justine, Le Menach Karine et DévierMarie-Hélène (2014). Présence du fipronil et de ses métabolites dans les eaux de surface de France métropolitaine et des DOM. 44e congrès du Groupe Français des Pesticides, 26-29 mai 2014, Martinique.
35. Nicolas Creusot, Emmanuelle Maillot Maréchal, Botta F., Jean-Marc Porcher, Selim Aït-Aïssa (2014) Endocrine disrupting activities profiling of monitored French river sites based on in vitro bio-analytical tools. SETAC Europe 24th Annual Meeting, Basel, May 2014.
36. Gabriel Munoz, Jean-Luc Giraudel, Botta F., François Lestremau, Hélène Budzinski and Pierre Labadie (2014) Spatial distribution and partitioning behaviour of selected PFASs in surface water and sediment: a French nationwide survey. Poster presentation to SETAC Europe 24th Annual Meeting, Basel, May 2014.
37. Benjamin Lopez, Patrick Ollivier, Anne Togola, Nicole Baran, Jean-Philippe Ghestem, National screening on selected organic compounds in groundwater, SETAC 2014.
38. Anne Togola, Benjamin Lopez, Patrick Ollivier, Nicole Baran, Jean-Philippe Ghestem, Monitoring of pharmaceuticals and PCPs: National screening in groundwater, SETAC 2014
39. James-Casas A., Botta F., Dulio V. and Andres S. (2013) Surface water monitoring campaign as a pragmatic tool serving french regulatory needs. European SETAC annual meeting, Glasgow (Scotland), May 2013.

## Annexe 4- Proposition de synthèse des échanges du 18 mars en vue d'une réflexion commune sur de prochains exercices de surveillance prospective

### Préambule

Dans une logique d'adaptation évolutive, une des finalités assignées à la surveillance par la DCE est de contribuer à l'élaboration des futurs programmes de surveillance. Cela s'est décliné au niveau Français au travers des campagnes prospectives sur des substances peu surveillées ou émergentes (2005, 2011 et 2012). Cela se décline au niveau Européen avec la Watch List (à partir de 2015).

Cette activité évolutive revêt *a priori* un caractère pérenne. De ce point de vue il semble raisonnable de l'intégrer dans le cadre d'une organisation formalisée, d'un "dispositif" dédié, si possible encadré institutionnellement.

L'acquisition de connaissances sur les contaminations aquatiques émergentes ne peut effectivement se concevoir en tant que "dispositif" que dans la mesure où coexistent :

- I. Une définition de l'activité, avec notamment des objectifs explicites et partagés quant à l'intérêt et à l'utilisation de ces connaissances sur les contaminations aquatiques émergentes,
- II. Des modalités de gestion des données produites avec une maîtrise d'ouvrage associée bien définie,
- III. Une organisation de la production des données, elle aussi avec une maîtrise d'ouvrage associée bien définie.

Le séminaire du 18 mars 2015 a permis d'échanger sur les modalités de mise en œuvre des campagnes exceptionnelles passées. Les **aspects saillants à reconsidérer pour les réflexions pour de futurs exercices de surveillance prospective sont décrits ci-dessous.**

### **I. Définition de l'exercice.**

Cet aspect n'était pas au centre de la rencontre du 18 mars (le second séminaire dédié aux futurs exercices l'abordera directement). Néanmoins certains aspects sont ressortis le 18 mars:

- Importance de la phase de sélection des molécules, avec un progrès à effectuer pour mieux harmoniser les listes entre ESO et ESU,
- Importance de prévoir des ressources pour "Sandrifier" les molécules émergentes et les variables afférentes,
- Considérer l'intégration de contrôles qualité et de blancs terrains à la lumière des exercices précédents,
- Opérer un choix éclairé sur les fractions analysées, en pesant les implications en termes de transfert ultérieur des méthodes dans le cadre de la surveillance DCE,
- Réfléchir à la généralisation de l'option "échantillonneurs intégratifs" pour la surveillance prospective,
- Réfléchir à l'idée d'intégrer la conservation d'échantillons (banque d'échantillons, comme les sédiments qui sont stockés depuis 2012) pour faire de l'analyse rétrospective de polluants émergents, ou alors faire du « non target » screening et conserver les spectres (analyse non ciblée sur des molécules mais acquisition de spectre de masse pour y revenir plus tard).

Cette phase devrait aussi être mise à profit pour penser le dimensionnement souhaitable des exercices d'acquisition de connaissances (en fonction de besoins identifiés): représentativités spatiale, temporelle, environnementale, chimique, au regard des usages des substances, etc ...

## II. Gestion des données

Les conclusions de la journée du 18 mars sont les suivantes :

- Gérer les données de manière centralisée, avec une étape de validation des données par un groupe d'experts, et une étape de test du format d'échange,
- Définir au préalable les notions de qualification et validation,
- Clarifier à l'amont les responsabilités des différents acteurs dans la diffusion et la valorisation des données,
- Veiller à diffuser auprès des préleveurs les résultats de l'étude pour les remercier de leur implication.

## III. Production des données

Plusieurs organisations peuvent a priori être considérées pour mettre en œuvre la production de données sur les contaminations aquatiques émergentes à l'échelle nationale.

Cas sans liste nationale

- A. Ne pas encadrer la surveillance prospective, et utiliser pour réviser les programmes de surveillance les données produites par les agences dans le cadre de leurs marchés d'analyse habituels.

Cas avec liste nationale

- B. Utiliser les marchés des agences (prélèvements et analyse) pour surveiller une liste prospective définie au niveau national.
  - A noter : l'expérience de la campagne exceptionnelle ESO montre que le passage de marchés complémentaires par les agences pour l'analyse est très complexe et lourd à gérer.
  - Cela impliquerait de définir la liste et les points et fréquences de prélèvements dans des délais compatibles avec l'ensemble des marchés des agences.
- C. Utiliser les marchés prélèvement des agences, et gérer les analyses et la logistique générale de manière centralisée
  - Dans ce cas, la question doit être posée de la gestion des prélèvements et du transport au regard de ceux en vigueur pour la surveillance "de routine",
  - Cela impliquerait de définir les points et fréquences de prélèvements dans des délais compatibles avec l'ensemble des marchés des agences,
  - L'utilisation du même transporteur que celui de l'agence réduit les perturbations des tournées,
  - Intérêt d'avoir un chef de projet, qui supervise l'ensemble de la logistique, jusqu'à la fourniture des données.
  - La possibilité de réaliser des doubles prélèvements à but de contrôle qualité - par un préleveur privé et par un préleveur d'un laboratoire de recherche, a été évoquée.
- D. Gérer l'ensemble de la campagne de manière centralisée.
  - Cette option permet d'envisager une gestion centralisée de l'échantillonnage, par exemple au travers d'un groupement de commandes AE+ODE comme cela a été évoqué le 18 mars, ou via une MOA alternative (Onema? Opérateur R&D national?).

E. Opter pour une solution mixant plusieurs de ces possibilités.

Dans tous les cas, les échanges du 18 mars nous auront alertés sur l'importance de vérifier en amont l'adéquation entre d'une part les volumes d'échantillons à traiter et d'autre part les ressources des opérateurs en termes techniques (modalités de transport des échantillons, congélateurs, protocoles de restitution des résultats EDILABO, ...) et humains (formation des préleveurs, management des opérations de prélèvements, charge des labos, CDD,...). L'idée d'une phase de test logistique pour éprouver toute la chaîne du prélèvement à l'analyse, avant le démarrage de l'étude, a été évoquée.

L'importance de conserver des délais suffisants pour la passation des marchés a également été soulignée (marchés transport / analyse, intégration des prélèvements des campagnes exceptionnelles dans les marchés existants notamment).

Certaines contraintes sont par ailleurs spécifiques aux laboratoires de recherche :

- engorgement à la réception des flacons par les labos
- maintien de la robustesse des méthodes pour de longues séries d'échantillons
- prise en compte de la fermeture hebdomadaire des labos (donc pas de prélèvement le vendredi)

Les laboratoires de recherche expriment leur intérêt pour participer à une nouvelle campagne si celle-ci concerne de nouvelles substances émergentes avec des enjeux analytiques spécifiques.

La question du transfert en routine des méthodes analytiques des laboratoires de recherche est alors cruciale et doit être prise en compte dès la conception de l'étude.

En termes de responsabilités des opérateurs, l'intérêt pour le commanditaire d'un point de contact unique pour prélèvement et analyse a été rappelé le 18 mars.

## Annexe 5 - Compte-rendu Séminaire Surveillance Prospective du 16 octobre 2015

*Auteurs : OG/LS*

### I. Liste des participants

Noms des participants	Organisme
Laure SOULIAC	DEB/GR3
Olivier GRAS	DEB/GR3
Pierre-François STAUB	ONEMA
Dimitri MEUNIER	ONEMA
Fabrizio BOTTA	INERIS
Valeria DULIO	INERIS
Anne MORIN	INERIS
Christine FERAY	AQUAREF
Jean-Philippe GHESTEM	BRGM/AQUAREF
Anne TOGOLA	BRGM/AQUAREF
Benjamin LOPEZ	BRGM
Pascale PANETIER	Anses
Maïa AKOPIAN	AESN
Aline CATTAN	AESN
Miguel NICOLAI	AERM
Lionel NAVARRO (matin)	AERMC
Xavier BOURRAIN (matin)	AELB
Alexandra LEQUIEN (matin)	DEB/GR1
Emmanuel MORICE (après-midi)	DBSN

### II. Relevé de décisions

Ce séminaire a permis d'avancer sur le modèle à suivre pour la future surveillance prospective en s'appuyant sur les retours et attentes des agences de l'eau, les enseignements tirés des précédentes campagnes exceptionnelles et les discussions sur le scénario imaginé pour l'avenir. Les principaux résultats de ces discussions sont résumés ici et développés plus en détail dans le compte-rendu détaillé.

### 1. Sur l'utilisation du modèle liste de vigilance pour la surveillance prospective

- Les participants se sont accordés à dire qu'un tel modèle (une campagne tous les 2 ou 3 ans sur une liste restreinte de substances et un nombre restreint de points) permet de corriger une grande partie des biais des campex précédentes :
  - o Meilleure réactivité sur les molécules émergentes
  - o Allègement de la charge de travail sur les labos scientifiques
  - o Pérennité du modèle
- Une attention particulière doit être portée sur :
  - o Le transfert des méthodes des labos de référence vers les labos de routine qui devront s'adapter au transfert régulier de molécules émergentes en surveillance réglementaire : bien les impliquer en amont
  - o Les contraintes opérationnelles et risque d'engorgement si les campagnes de surveillance prospective et la liste de vigilance devaient être effectuées en même temps

→ Modèle validé par les acteurs présents. Les autres acteurs sont invités à nous transmettre leurs commentaires sur ce point

### 2. Sur le processus de priorisation de substances pour la surveillance prospective

- Ce processus sera effectué par le CEP et reposera sur plusieurs contributions :
  - o Données issues des nombreux projets locaux menés par les AE
  - o Utilisation de l'analyse non ciblée par les labos experts
- Une attention particulière devra être portée sur la normalisation et la validation des méthodes innovantes comme l'analyse non ciblée afin de garantir leur fiabilité (actions AQUAREF et NORMAN)
- Les listes devront être communiquées bien en amont aux agences pour leur marché, et aux labos de routine pour les tenir informés en cas de passage en liste réglementaire pour faciliter le transfert technologique

### 3. Sur le dimensionnement du réseau et le choix des points de surveillance

- Utilisation des points de la vigilance (26) et représentativité
  - o Compléter ces points par un réseau tournant pour augmenter le nombre de points sans surcharger les labos
  - o Inclure des sites de référence
  - o Inclure des sites en eaux souterraines, eaux littorales, DOM
- Objectif d'arriver à un nombre de points environ trois fois moins important que dans la campex 2012
- A moyen terme, envisager l'utilisation d'outils biologiques pour la sélection de points à partir des profils toxicologiques obtenus par ces méthodes

→ La DEB va passer une commande à l'ONEMA sur la production d'un document récapitulant les différentes possibilités de mise en œuvre de ce nouveau modèle (dimensionnement, utilisation de méthodes innovantes pour la priorisation, financement) d'ici janvier 2016

### 4. Sur la bancarisation des données

- Le SANDRE devra être impliqué dès la phase amont de préparation des campagnes (aussi bien liste de vigilance que surveillance prospective) pour s'assurer que les données sont produites, rapportées et échangées au bon format
- Le format en question sera développé sous forme d'un tableau Excel par le SANDRE en collaboration avec AQUAREF et ses membres
- Une fois les analyses effectuées, les laboratoires enverront leurs données au pilote du projet qui s'appuiera sur le SANDRE pour vérifier que leur format est conforme. Si ce n'est pas le cas, les données pourront être renvoyées au laboratoire pour mise en conformité.

→ Formaliser le rôle du SANDRE dans le schéma de circuit de bancarisation des données  
→ Commande au Groupe de Pilotage du Sandre par la DEB de deux formats de rapportage de données (un pour la liste de vigilance, un pour la surveillance prospective) à produire avec l'appui d'AQUAREF  
→ Veiller à ce que ces formats, en particulier celui pour la liste de vigilance, soit compatible avec le modèle de rapportage européen qui sera transmis par la Commission d'ici peu

## 5. Echéances

- Pour la mi-novembre : rédaction d'une note technique sur les objectifs et la mise en œuvre de la liste de vigilance
- GT substances T1 2016 : présentation des projections ONEMA sur le nouveau modèle de surveillance prospective (dimensionnement, financement) suite à commande DEB
- GT Planif et CNP/DAE de mars : présentation du nouveau schéma de surveillance prospective
- 2017 : Processus de priorisation par le CEP
- 2018 : Début de la surveillance prospective sous son nouveau modèle

## III. Compte-rendu détaillé

### 1. Introduction au séminaire (Laure SOULIAC, DEB/GR3)

Présentation des objectifs de ce séminaire et de la réflexion qui y a mené, réflexion qui se base notamment sur les retours d'expérience des campex précédentes (2011 ESO, 2012 ESU et ESO) :

- Objectifs différents à chaque campagne
  - Périmètres non stabilisés (milieux observés, échelle géographique, supports analysés, outils testés)
- ➔ Objectifs : homogénéiser les campagnes de surveillance prospective selon ces différents aspects

Retour sur les points positifs et négatifs des campex précédentes afin de tirer profit de leur analyse critique

Rappel important sur le but de la surveillance prospective : elle n'a pas pour but immédiat la réalisation de l'état des lieux ou l'établissement de liens pression-impact. Il s'agit de la première étape du cycle d'amélioration de la connaissance devant aider à l'établissement des listes de substances prioritaires (cf. schéma Surveillance prospective en ESU ➔ Substances pertinentes à surveiller ➔ Polluants spécifiques de l'état écologique ➔ Alimentation des listes européennes / liens pression-impact et mesures de réduction des émissions)

**Objectif principal : Décider en commun de l'avenir de la surveillance prospective pour le prochain cycle**

### 2. Acquisition des connaissances en matière de surveillance

#### a. Présentation des actions au niveau des Agences de l'eau dans ce domaine

##### i. Seine Normandie (Maïa AKOPIAN)

Les agences mènent un grand nombre d'études, notamment pour l'acquisition de connaissances sur les micropolluants en matière de contamination et d'émissions et avec objectif d'optimisation des réseaux de surveillance.

Exemple en eaux souterraines :

- 70% de substances mesurées mais inutilisées dans le rapportage réglementaire
- 1/3 d'entre elles sont quantifiées soit près de 200 substances pour lesquelles on dispose de données inutilisées
- Etablissement de cartes de quantification, d'évaluations tox/écotox à partir de ces données (exemple du MEHP, métabolite du DEHP)

Ces études mettent en lumière certaines questions comme la pertinence des listes réglementaires en matière de suivi des métabolites.

Liste de polluants identifiés comme nécessitant un approfondissement des connaissances :

- 122 polluants listés à partir de données tox et d'usage (établissement de scores) + dires d'experts
- Processus très semblable à celui d'élaboration de la liste campex 2011 et 2012
- Liste des polluants à étudier inscrite dans le SDAGE.

Autres études en cours ou terminées (liste non-exhaustive) :

Etude sur l'usage des biocides chez les industriels du bassin

Etude sur la métabolisation des polluants organiques : niveaux et dommages potentiels dans le biote

Etude BIOMARQU'INDIC sur la pertinence des biomarqueurs / bioindicateurs et l'évaluation de l'état de l'eau

Etude du devenir des précurseurs des perfluorés dans les rejets industriels, STEU, milieux aquatiques et filières de potabilisation

Etude sur le classement de toxicité des rejets

Questions quant à l'avenir de ces études locales :

- Volume de données à bancariser très important : 1 million de données ESO, 6 millions ESU par an (réseaux « en routine »), risque de perte de la donnée...
- Financement de ces campagnes : contexte de réduction de budget qui pourrait nuire à cette dynamique
- Le choix et l'intérêt des substances « bonus » : sur proposition des labos (AESN, AELB) ou bien orientés par les agences au moment des marchés (AERM) ? Une analyse approfondie est nécessaire pour conclure sur la pertinence des substances complémentaires rendues (correspondance à une pression, métabolite ou produit de dégradation, indicateur d'exposition, etc.), mais difficile à mener faute de temps et d'accès à la presse scientifique. L'agence Rhin-Meuse remarque qu'un grand nombre de substances « bonus » proposées par les labos ont un intérêt mineur car substances déjà interdites par exemple
- Manque de bases de données nationales publiques pour orienter et compléter ces projets (type base de produits ménagers aux USA) / Accès limité aux outils bibliographiques)
- Capacités de réponse limitées des laboratoires-prestataires : par exemple, seules 10% des substances envisagées pour la campagne photographique ESO 2014 ont pu être retenues → nécessité de campex nationales et de transfert des méthodes analytiques aux laboratoires prestataires.

**ii. Rhin Meuse (Miguel NICOLAI)**

Focus sur deux substances qui témoignent de la nécessité et des difficultés d'adapter la surveillance aux problématiques émergentes : l'isoproturon et le métazachlore

• **L'isoproturon**

Le contexte :

Herbicide utilisé à l'automne pour les céréales d'hiver / restrictions d'usage en 2004 et 2007 et pourtant +42% des ventes entre 2010 et 2014 pour un objectif de -30% entre 2010 et 2021...

Pourquoi cette hausse : interdiction d'autres pesticides, sur-utilisation due aux restrictions (autorisé une fois par an => les agriculteurs en mettent deux fois plus)

Le problème :

Fort pic de pollution observé dans le Rhin après confluence avec la Moselle à l'hiver 2014

La quasi-totalité du flux vient de la Moselle mais le pic vu en Allemagne a été raté en France du fait du pas de temps mensuel utilisé dans la surveillance

La détection du pic a une incidence sur l'évaluation de l'état de la masse d'eau (de bon à mauvais)

Comment améliorer l'évaluation de l'état dans ces conditions ?

- Décision d'agréger les données sur les trois dernières années (NQE-MA et NQE-CMA) sur toutes les substances pour stabiliser le diagnostic
- Campagne exploratoire sur les périodes à risques en 2015 : prélèvement quotidien (intégratifs 24h et ponctuels) dans la Moselle pour détection du chlortoluron et de l'isoproturon et suivi en parallèle des eaux potables distribuées par l'ARS

Conclusions sur le cas de l'isoproturon :

- Meilleure prise en compte des pics d'émissions nécessaire (analyse coûts-bénéfices)
- Mieux adapter les mesures de restrictions pour éviter les effets pervers: date limite d'application par ex
- Travailler avec les agriculteurs sur des changements de pratiques : rotation de traitements pluriannuels...
- Penser à des mesures globales plutôt que substance par substance (prendre en compte les produits de substitution éventuels)

- **Le métazachlore**

Au Luxembourg :

Utilisé dans la culture du colza sur le bassin de la Moselle

Pollution accidentelle dans un lac au Luxembourg en septembre 2014 a conduit à la mise en place d'un suivi préventif et une campagne en eau souterraine qui a révélé :

- l'absence du métazachlore et du métolachlore dans les eaux souterraines
- l'omniprésence de leurs métabolites, beaucoup plus hydrophiles mais moins toxiques

En février 2015 : interdiction d'usage du métolachlore et restrictions pour le métazachlore

En Allemagne :

Campagne de suivi des métabolites de pesticides de la famille du métazachlore dans les ESO depuis 2007 : 11 métabolites retrouvés,  $C^0 > 0.1 \mu\text{g/L}$  sur certains points

En France :

Suivi réglementaire national à partir de 2016 de 6 métabolites de 3 herbicides...mais pas ceux du métazachlore

→ surveillance complémentaire par AERM dès 2015

Premiers résultats :

- 14 métabolites retrouvés sur 16 recherchés dans les plans d'eau
- 6/8 dans les rivières, 2/8 en eaux souterraines
- Absence de la substance active le plus souvent

Conclusion sur le cas du métazachlore :

- Processus de sélection de substances émergentes très long entre la première liste et l'arrivée en réglementaire
- Nécessité de dynamiser pour adapter la surveillance en temps réel
- Travaux sur les métabolites à étendre à l'ensemble des pesticides → besoin biblio

- **Études prospectives AERM 2016**

- Intereg DIADEM (3 ans) : écodynamique des pharmaceutiques issus des STEU et bioaccumulation par les bivalves de ces pharmaceutiques et des substances DCE
- Intereg Nappe d'Alsace : inventaire des polluants émergents à l'initiative de la région, en partenariat avec le BRGM et l'ANSES pour tester les niveaux de performance. L'inventaire envisagé est très large mais pourra être réduit au moment du cahier des charges en fonction des performances labos pour la surveillance.
- Eco-prescription : essai de mise en place locale (70 médecins et 30 pharmaciens), possibilité de lien avec le plan micropolluants. L'enjeu est d'arriver à évaluer l'impact d'une telle action sur le milieu.

Commentaires généraux sur les actions des agences :

- Les métabolites étaient intégrés dans les listes de départ pour la campex ESO 2011 mais n'avaient pas été retenus par les labos ayant remporté le marché
- La bancarisation au niveau national de ces études agences est capitale dans les processus de priorisation mais pèchent parfois car les protocoles ne sont pas standardisés (DIADEM ne sera par exemple pas bancarisé nationalement)
- Alexandra LEQUIEN (DEB/GR1) : insiste sur la valorisation de cette masse de données notamment en eaux souterraines (établissement de valeurs seuils, liens pression-impact au niveau bassins)

**b. Enseignements tirés de l'étude prospective précédente (Pierre-François STAUB, ONE-MA)**

Historique

2011 : ESO métropole/ environ 400 substances/ analyses par labos privés

2012 : ESO DOM, ESU métropole et DOM / environ 200 substances/ analyses par labos publics de recherche

#### Points de vigilance soulevés en REX :

- Production des données : engorgement, trop peu de ressources pour le volume d'échantillons, robustesse des méthodes sur de longues séries, fermeture hebdomadaire des labos, pas de point de contact unique
- Gestion des données : non centralisée, compétence de validation
- Définition de l'exercice : harmoniser les listes entre ESO et ESU, « sandrifier » les molécules émergentes, transferts de méthodes, variété d'outils testés

#### Productions disponibles :

- 4 rapports dans le cadre des conventions ONEMA
- Dossier de presse suite au point presse INERIS
- Synthèse EauFrance en cours de rédaction par l'ONEMA
- Publications scientifiques et présentations en colloques

#### Principaux apports des campex : Acquisition de données

- Mise en lumière de molécules et famille de molécules en termes de concentrations, milieux de présence, et parfois contextes de pressions associés
- Intérêt du recours aux labos de recherche : 90% des quantifications obtenues auraient été manquées par les laboratoires privés de routine. L'abaissement des limites de quantification est plus intéressant que l'augmentation du nombre de points de mesures pour augmenter le pourcentage de substances quantifiées.
- 20% des points permettent de révéler 88% des molécules

#### Principaux apports : Déploiement d'outils biologiques (Rapport INERIS)

##### Sur 20 sites rivières

Bioessais in vitro/ in vivo pour caractériser la contamination de l'eau et des sédiments / Biomarqueurs pour évaluer les effets dans le biote :

- Etablissement de profils toxicologiques des sites
- Vérification de la corrélation effets in vivo/activités in vitro : possibilité de développer des valeurs seuils ?
- Manque de corrélation entre analyses chimiques et activités biologiques : mise en évidence d'effets cocktails ?
- Corrélation avec effets macros : mesure du niveau d'intersexualité chez les goujons

Principaux apports : contribution à l'établissement de la liste SPAS à partir de matrices dépassement valeur seuil / fréquence de quantification. C'est à partir de cette liste que sera dérivée la liste des PSEE pour le prochain cycle, selon le cycle présenté en introduction pour les ESU.

#### Exploitation statistique des données de l'étude 2012

Objectif : dégager des différences significatives de contaminations entre les différentes typologies de sites caractérisés par leurs contexte (agricole, urbain, industriel, non anthropisé)

#### Analyse par composantes principales (ACP)

- Comportements différents et singuliers des plastifiants et des parabènes, mais pas associés à des pressions particulières : substances ubiquistes ?
- Pesticides :
  - o Dans l'eau : contexte agricole
  - o Dans les sédiments : contexte urbain
- Médicaments : absents des sites de référence / dans les sédiments, marque de pression urbaine
- Par support
  - o Données sédiments plutôt associées à des contaminations en contexte urbain
  - o Données eau plutôt associées à des contaminations en contexte agricole

L'ACP permet de déterminer des types de comportements pour des groupes de substances et de dégager des tendances en prenant comme référence soit le type de contexte, soit le support, ...

Attention cependant car les familles de substances rassemblent des molécules assez différentes (exemple : tous les pesticides sont agrégés).

### Exploitation statistique des données de l'étude 2011

Identification de marqueurs de pressions pour les différents groupes de polluants (usage domestique, agricole, industriel, pharma) : les données obtenues semblent suffisantes pour cet exercice

→ Les données des campex donnent lieu à de nombreux apports à la fois dans le domaine réglementaire et dans des domaines plus exploratoires comme le test d'outils biologiques ou l'établissement d'indicateurs de pression à partir d'ACP

### **3. Présentation des scénarii possibles pour la future surveillance prospective (Valeria DULIO, INERIS / Anne TOGOLA, BRGM-AQUAREF)**

Rappel de l'objectif de la surveillance prospective : améliorer le diagnostic pour mieux cibler les substances d'intérêt pour les mesures de gestion

#### **Quelles propositions pour le futur dispositif de surveillance prospective ?**

a) Scénario actuel (étude 2012)

- Une campagne tous les 6 ans avec un large nombre de sites et de substances
- Recherche ciblée à partir de substances connues
- Est-ce qu'on cible les bonnes substances ?
- Est-ce qu'on passe à côté de substances d'intérêt ?
- Temps très long avant passage en substances réglementaires

b) Scénario amélioré proposé

- Calqué sur le modèle de la liste de vigilance : nombre restreint de sites et de substances de manière à étaler la charge de travail dans le temps et à être plus réactif
- Liste mise à disposition par le Comité Experts Priorisation tous les 2 ou 3 ans
- Intégration de nouvelles techniques (non-target screening, effect-based tools) dans le processus de priorisation pour élargir les substances couvertes

#### **Quelle place pour les outils innovants comme l'analyse non ciblée (non-target screening) ?**

Principe : analyser tout ce qui est présent dans un échantillon sous forme de spectre de masses (milliers de pics)

Interprétation : différents niveaux d'identifications à partir des spectres → structure confirmée, probable, simple formule chimique, masse uniquement

Enjeu :

- Sélectionner les molécules mal identifiées (majorité des pics) qui méritent un effort d'identification car c'est un processus long et coûteux, par exemple à partir de la fréquence d'apparition des pics / de comparaison par rapport à des banques internationales de spectres
- Sélectionner parmi les molécules identifiées à partir du schéma de priorisation du CEP (présence de données de surveillance ou non, fréquence de quantification, degré et fréquence de dépassement de la PNEC)

Obstacles à lever pour l'utilisation de l'analyse non ciblée

- Somme importante d'information à bien interpréter
- Besoin de bancarisation : droits, partage, plateforme de collaboration indispensable pour améliorer la technique et son interprétation
- Besoin d'encadrer la mise en œuvre : qu'extrait-on de l'échantillon ? qu'analyse-t-on ? Comment catégorise-t-on les pics dans les différents niveaux d'identification ?
- Comparabilité des résultats : des essais montre une grande variabilité pour le moment lorsque deux labos analysent le même échantillon

#### Points d'attention :

Le screening peut aussi être utilisé en analyse ciblée (ou « suspecte ») où l'on souhaite vérifier la présence d'un composé X dans un échantillon. C'est une approche plus classique et mieux maîtrisée, car on peut valider le résultat en injectant le composé de référence et comparer les pics.

**BIEN DISTINGUER LA TECHNIQUE ET L'OBJECTIF : l'analyse non ciblée est inenvisageable en routine et ne serait utilisée que pour le processus de priorisation, par le CEP, sur la base de tests par des laboratoires de référence.** Le temps de valider et d'encadrer la technique, notamment par des essais inter-laboratoires et l'amélioration des bases de spectres grâce au réseau NORMAN (ENVILIGHT), les analyses ciblées et non ciblées pourraient être utilisées de manière complémentaire.

#### Conclusion sur l'utilisation du non-target screening :

- Le turnover régulier des listes du modèle liste de vigilance permettrait une grande souplesse et une meilleure réactivité pour suivre les molécules émergentes
- L'acquisition régulière de spectres pourrait permettre ce turnover en améliorant le processus de priorisation
- Les analyses non ciblées devraient être réalisées par des laboratoires experts comme les membres d'AQUAREF au vu des challenges techniques
- Quelle place pour les outils bioanalytiques ? Leur utilisation aurait sa place dans la sélection de points (hotspots, points représentatifs de pressions particulières) à partir des profils toxicologiques permis par ces outils. Des substances d'intérêt pourraient ensuite être identifiées sur ces sites à partir d'analyse non ciblée ou d'effect-directed analysis. Cependant, ce travail ne pourra pas être mené dès les premières campagnes et demande une réflexion plus poussée.

#### Discussion sur le scénario proposé :

Les agences présentes semblent favorables à ce nouveau système qui permet d'alléger les contraintes de l'ancien modèle et d'être plus réactif sur les nouvelles substances (point soulevé dans la présentation de l'agence Rhin-Meuse). Cependant, un certain nombre de points restent à éclaircir concernant la mise en œuvre de ce scénario.

- Le turnover régulier impose de trouver des outils de transfert technologiques entre les labos de référence et les labos de routine qui seront en charge de la surveillance une fois les substances passées en liste réglementaire
- Dimensionnement et choix des sites :
  - o Représentativité des 26 sites de la liste de vigilance : auraient permis l'identification de 90% des substances de l'étude 2012, sont représentatifs des différents types de pressions (1/3 ruraux, 1/3 urbains, 1/3 industriels).
  - o Réseau tournant pour augmenter le nombre de sites sans engorger les labos ?
  - o Ajout de sites de référence (exclus de la liste de vigilance)
  - o Ajout de sites dans les DOM, les eaux souterraines, les eaux littorales absents de la liste de vigilance
- Un marché unique de prélèvements pourrait être envisagé
- Des contraintes opérationnelles pourraient apparaître si on réalise la liste de vigilance et les campagnes de surveillance prospective en même temps (volume des échantillons)

#### **4. Une nouvelle gouvernance**

##### **a. Liste de vigilance (Olivier GRAS, DEB/GR3)**

Faute de temps ce point n'a pas été abordé

##### **b. Bancarisation des données de surveillance prospective (Dimitri MEUNIER, ONEMA)**

Les campex précédentes ont fait émerger des problèmes de bancarisation notamment :

- Stations non sandrées
- Substances non sandrées ou tardivement dans la campagne ESO 2011
- Format de rapportage non conforme aux bases de données de destination

Les données ont du être retraitées par l'ONEMA.

Les prochaines campagnes doivent systématiser l'utilisation des codes et formats SANDRE en amont pour faciliter la collecte, le contrôle et le partage des données.

La DEB devra passer une commande au Groupe de Pilotage du Sandre sur un format de rapportage et d'échange des données :

- Possibilité de demander un format Excel plutôt que XML, plus facile d'utilisation : la production du tableau prendra environ une semaine
- Eventuellement deux commandes séparées (une pour la liste de vigilance, une pour la surveillance prospective générale)
- Besoin de formaliser le rôle du SANDRE dans le schéma du circuit des données en indiquant les étapes où il intervient, et joindre ce schéma à la commande GPS
- Impliquer AQUAREF et ses membres dans ce processus d'élaboration du fait de leur rôle pilote dans ces campagnes

Dans un premier temps, les laboratoires devront envoyer leurs données au chef de projet qui s'assurera avec l'aide du SANDRE que le format des données est conforme. En cas de non-conformité, les données pourront leur être renvoyées pour correction afin d'alléger la charge de travail sur le chef de projet et les destinataires suivants qui ne devraient récupérer que des données propres.

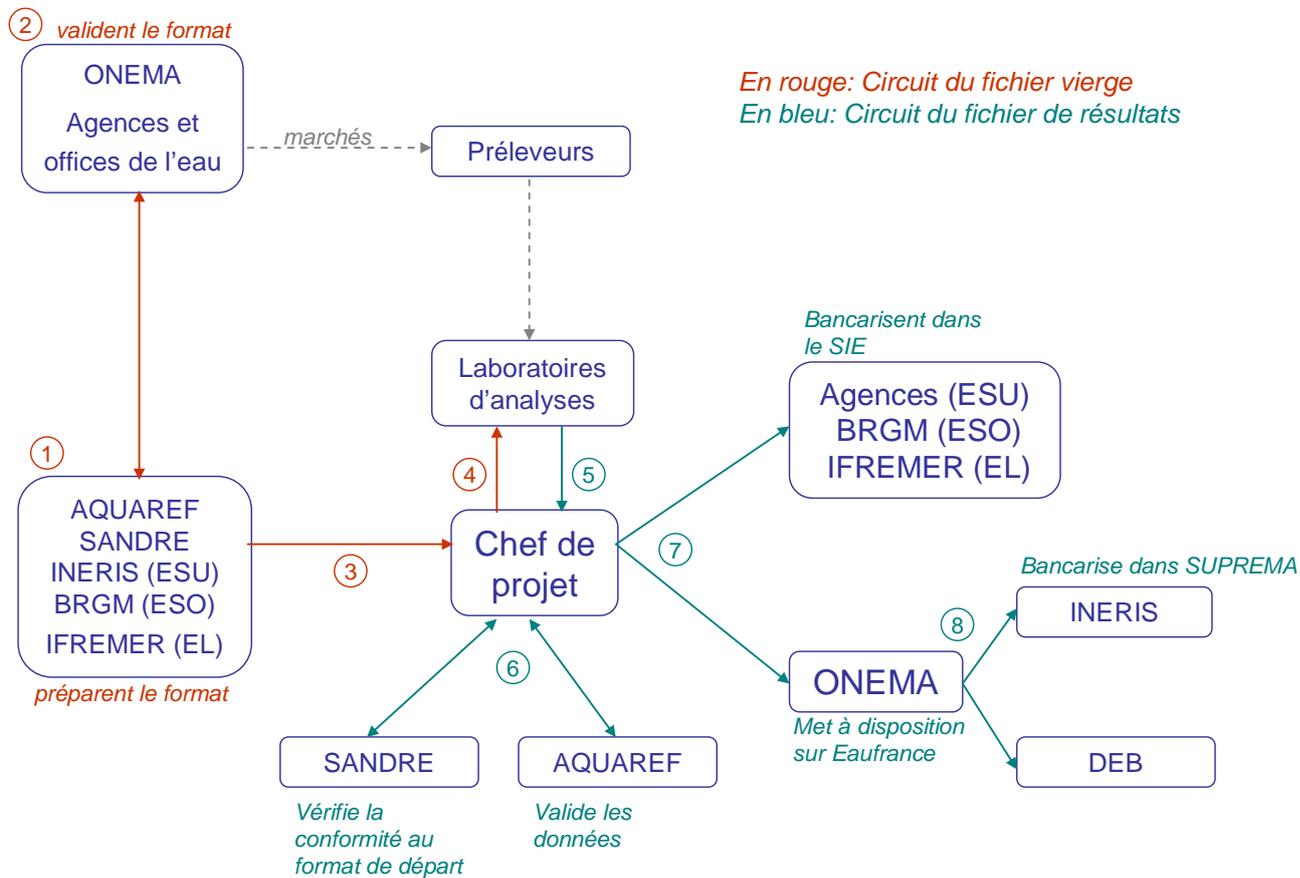
Besoins identifiés :

- Qui est le producteur de données (ONEMA ?)
- Quel est le rôle d'AQUAREF dans la validation/qualification des données ? AQUAREF est pour l'instant peu familier avec ces notions (action 2016-2017 sur ce thème dans sa programmation).

Calendrier surveillance prospective :

- Passage schéma en GT substances de mers
- Passage en GT planif et CNP/DAE suivant discussions
- Pour la liste de vigilance, rédaction d'une note technique d'ici mi-novembre récapitulant les objectifs et modalités de mise en œuvre

Schéma de bancarisation :





Onema

Hall C – Le Nadar  
5, square Félix Nadar  
94300 Vincennes

01 45 14 36 00

[www.onema.fr](http://www.onema.fr)

Organisme partenaire

Adresse partenaire

Numéro de téléphone partenaire

Site web partenaire