

SYNTHESE DES RESULTATS DES CAMPAGNES NATIONALES « LISTE DE VIGILANCE »

Anne Togola, Sophie Lardy-Fontan

Avril 2019

Avec la contribution de François Lestremau

Document final



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du projet RDI-réseau de surveillance prospective de l'année 2018, au titre de l'action « liste de vigilance »

Auteur (s) :

Anne Togola

BRGM

a.togola@lne.fr

Sophie Lardy-Fontan

LNE

sophie.lardy-fontan@lne.fr

Avec la contribution de:

François Lestremau

INERIS

Francois.lestremau@ineris.fr

Vérification du document :

Laurence Amalric

l.amalric@brgm.fr

Les correspondants

AFB : Pierre-François STAUB, pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr

Référence du document : Togola A., Lardy-Fontan S. et Lestremau F. ; 2019. SYNTHÈSE DES RESULTATS DES CAMPAGNES NATIONALES « LISTE DE VIGILANCE ». Réseau de Surveillance prospective-AQUAREF; Rapport BRGM/RP-69183-FR .39p

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

SYNTHESE DES RESULTATS DES CAMPAGNES NATIONALES « LISTE DE VIGILANCE »
Togola A., Lardy-Fontan S. et Lestremau F.

RESUME

La Directive Européenne 2013/39/UE1 prévoit le principe d'une surveillance, dans chaque Etat Membre, des substances d'une liste dite « de vigilance » afin d'acquérir des données permettant la révision, par la Commission Européenne, de la liste des substances prioritaires. La décision 2015/495 de Mars 2015 établit la liste des 17 substances de la première liste de vigilance.

Au niveau français, cette surveillance a été mise en place sur 26 stations du réseau national de surveillance, au cours de 4 campagnes de mesures entre début 2016 et fin 2017. Ce document présente les résultats obtenus sur ces 2 années de suivis. Les résultats sont discutés en termes de fréquence de quantification, de niveau de concentration mais aussi de répartition sur les différentes stations de mesures. Ils sont comparés aux autres données nationales existantes, mais aussi aux données européennes acquises dans le cadre du même exercice. Ainsi les spécificités régionales et nationales sont présentées.

Mots clés (thématique et géographique) :

Liste de vigilance ; eau de surface ; pesticides ; pharmaceutiques; néonicotinoïdes ; hormones ; surveillance ; analyses ; France

¹ Directive n° 2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau (JOUE n° L 226 du 24 août 2013)

SYNTHESIS REPORT ON FRENCH WATCHLIST MONITORING CAMPAIGNS
Togola A, Lardy-Fontan S. et Lestremau F.

Abstract

According to WFD and Directive 2013/39/EU [1], the monitoring programs should generate high-quality data on the concentrations of priority substances and other pollutants in the aquatic environment.

Decision EU 2015/495 specifies a “Watch List” of substances pursuant to the WFD that must be monitored across Europe. The Watch List (WL) is a mechanism for obtaining high-quality Union-wide monitoring data for potential water pollutants for which only insufficient monitoring data (or data of insufficient quality) are available. Its final goal is to determine the risk they pose at EU level and to decide if EQS should be set for them.

At French level, this monitoring was implemented on 26 sampling stations of the national surveillance network. Four monitoring campaigns, between the beginning of 2016 and the end of 2017 were performed.

This document presents the results obtained during these two years of monitoring. The results are discussed in terms of occurrence, concentrations levels and spatial distribution.

They are compared with other existing national data, but also with European data acquired during the same exercise. Thus, regional and national specificities are discussed.

Key words (thematic and geographical area):

Watch list ; surface water; pesticides; pharmaceuticals; neonicotinoids; hormones; monitoring; analysis; France

Synthèse des résultats des campagnes nationales

« liste de vigilance

Rapport final

BRGM/RP-69183-FR

Juillet 2019

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM

A.Togola , S. Lardy-Fontan F. Lestremau

Vérificateur :

Nom : Amalric Laurence

Fonction : Responsable d'unité

Date : 20/8/2019

Signature :



Approbateur :

Nom : NEAREL Philippe

Fonction : Dir Adj

Date : 04/09/2019

Signature :

Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

SOMMAIRE

<u>1. INTRODUCTION / CONTEXTE</u>	13
<u>2. ECHANTILLONNAGE ET ANALYSE</u>	14
2.1 <u>Choix des stations de mesure</u>	14
2.2 <u>Stratégie d'échantillonnage</u>	16
2.3 <u>Prélèvements</u>	16
2.4 <u>Analyse</u>	17
<u>3. TRAITEMENTS DES DONNEES</u>	19
3.1 <u>conditions de traitement des données</u>	19
3.2 <u>limites générales aux traitements des données</u>	19
3.3 <u>Comparaison aux données françaises de la surveillance régulière</u>	19
3.4 <u>Comparaison aux données européennes de l'exercice liste de vigilance</u> ..	19
<u>4. DESCRIPTION QUALITATIVE DES DONNEES ACQUISES LORS DES CAMPAGNES DE LA LISTE DE VIGILANCE</u>	20
4.1 <u>Occurrence : fréquence de détection/fréquence de quantification</u>	20
4.2 <u>Occurrence : concentrations mesurées</u>	22
4.3 <u>Occurrence : Approche européenne</u>	24
4.4 <u>Indication de risques</u>	26
<u>Fréquence de dépassement de la PNEC pour les 17 substances de la liste de vigilance</u>	26
<u>Indication de risque RQ</u>	27
<u>5. MISE EN PERSPECTIVE PAR RAPPORT AUX DONNEES DE LA SURVEILLANCE REGULIERE</u>	28
5.1 <u>Comparaison par rapport aux données de surveillance métropole</u>	28
<u>Comparaison par rapport au jeu de données de surveillance élargi : toutes stations et toute période</u>	28
<u>Comparaison par rapport à un jeu de données de surveillance restreint (toutes stations et toute période) en appliquant un filtre basé sur la LQ des méthodes mises en oeuvre pour la liste de vigilance</u>	29
5.2 <u>Comparaison par rapport aux données de surveillance des stations de la liste de vigilance sur la période 2016-2017</u>	31
5.3 <u>Cas des hormones estrogéniques</u>	32
5.4 <u>Cas de l'oxadiazon et du triallate</u>	33
<u>6. MISE EN PERSPECTIVE PAR RAPPORT AUX DONNEES EUROPEENNES</u>	35
<u>Comparaison des données d'Occurrence</u>	35
<u>Comparaison des niveaux de risques</u>	36
<u>7. CONCLUSION/PERSPECTIVES</u>	37

Liste des annexes :

Annexe 1 : Effets saisonniers/interannuels sur les données d'occurrence FR des 17 substances de la liste de vigilance	39
Annexe 2 : Synthèse des scénarii SC1, SC2, SC3 du jeu de données Européen	41

Liste des figures :

Figure 1 : Localisation des 26 stations « liste de vigilance »	16
Figure 2 : Schéma général et bref descriptif des méthodes de mesures mises en œuvre pour l'étude des 17 substances de la première liste de vigilance	18
Figure 3 : Données d'occurrence : Fréquence de détection (Freq D) et de quantification (Fréq-Q) (toutes données confondues, n=104)	21
Figure 4 : Représentation graphique des concentrations mesurées sur l'ensemble des 26 stations de la liste de vigilance toutes campagnes confondues	22
Figure 5 : Données de consommation des néonicotinoïdes, en kg (BNVD)	23
Figure 6 : Indication de risque : Fréquence de dépassement de la PNEC pour les 17 substances de la liste de vigilance	26
Figure 7 : Comparaison des fréquences de quantification entre des données provenant de la liste de vigilance et des données nationales (avec et sans filtre sur la LQ)	30
Figure 8 : Comparaison des Fréquences de quantification entre données « Liste de vigilance » et données nationales (avec et sans filtre sur les stations WL)	32
Figure 9 : Distribution spatiale (bassin hydrographique) des concentrations mesurées en triallate et en oxadiazon (en kg)	33
Figure 10 : Evolution des données d'usages de l'oxadiazon et du triallate sur la période 2013-2017 (en kg)	33
Figure 11 : Illustration des concentrations mesurées en triallate sur la station Escaut sur la période 2016-2017	34
Figure 12 : Comparaison des concentrations P95 en µg/l obtenues avec le scénario SC1 pour l'ensemble des 17 substances de la WL entre la France et l'Europe	35
Figure 13 : Comparaison des concentrations moyennes et médianes en µg/l obtenues avec le scénario SC1 pour l'ensemble des 17 substances de la WL entre la France et l'Europe	36
Figure 14 : Comparaison des RQ obtenus avec le scénario SC1 pour l'ensemble des 17 substances de la WL entre la France et l'Europe	36

Liste des tableaux :

<u>Tableau 1 : Liste des substances de la liste de vigilance</u>	13
<u>Tableau 2 : Liste des 26 stations de la Liste de vigilance</u>	15
<u>Tableau 3 : Performances des méthodes de mesures mises en œuvre pour l'analyse des 17 substances de la première liste de vigilance</u>	18
<u>Tableau 4 : Approche STE pour scorer les substances (d'après Carvalho et al., 2016)</u> ...	20
<u>Tableau 5 : Données d'occurrence exprimées en concentrations (ng/L) pour les substances quantifiées lors de l'exercice liste de vigilance</u>	22
<u>Tableau 6 : Données d'occurrence pour les 17 substances de la liste de vigilance selon l'approche européenne STE</u>	25
<u>Tableau 7 : Indication de risque : comparaison des concentrations (P95) aux PNEC pour les 17 substances de la liste de vigilance</u>	27
<u>Tableau 8 : Occurrence des 17 substances de la liste de vigilance observée au travers des programmes de surveillance régulière des AE</u>	28
<u>Tableau 9 : Occurrence des 17 substances de la liste de vigilance observée au travers des programmes de surveillance des AE en métropole en appliquant un critère basé sur une valeur seuil = LQ liste de vigilance</u>	30
<u>Tableau 10 : Occurrence des 17 substances de la liste de vigilance sur 25 stations de la liste de vigilance sur la période 2016-2017 d'après les données acquises dans les programmes de surveillance des AE</u>	31
<u>Tableau 11 : Analyse temporelle des données d'occurrence de triallate et d'oxadiazon dans les eaux de surface en France</u>	33

1. INTRODUCTION / CONTEXTE

La directive européenne 2013/39/UE2 prévoit le principe d'une surveillance, dans chaque état membre, des substances d'une liste dite « de vigilance » afin d'acquérir des données permettant la révision par la Commission Européenne de la liste des substances prioritaires. La décision 2015/495 de Mars 2015 établit la liste des substances de la liste de vigilance.

En France, l'organisation de la surveillance « Liste de vigilance » est décrite dans une note technique de la Direction de l'Eau et de la Biodiversité (DEB) en date du 20 janvier 2016.³

La liste de vigilance de 2015 comprend 17 substances individuelles appartenant à des domaines d'applications et d'usages très larges : produits industriels, produits de soins corporels et pharmaceutiques (PCPP), produits agricoles. Le Tableau 1 présente chacune de ces substances, leurs types d'usage en France, leur statut réglementaire (arrête surveillance du 28 août 2015⁴), les exigences de la Commission concernant les limites de détection maximales admissibles (MDL) et les valeurs prédites sans effet (PNEC) qui permettent de comprendre les besoins de performances des méthodes à mettre en œuvre. La commission ayant révisé certaines de ces exigences (sur la base de nouvelles données écotoxicologiques) en cours d'exercice, deux niveaux de performances existent pour le méthiocarbe, l'imidaclopride et l'azithromycine.

Tableau 1 : Liste des substances de la liste de vigilance

Substance (Acronyme)	Type de Substance	Usage en France	Réglementation	SANDRE	MDL (µg/L)	PNEC 2015 (µg/L)	PNEC révisée (µg/L)
17-alpha-Ethinylestradiol (EE2)	Hormone synthétique	Oui humain et vétérinaire	SPAS	2629	0.000035	0.000035	-
17-bêta-Estradiol (E2)	Hormone sexuelle féminine	Substance naturelle	SPAS	5397	0.0004	0.0004	-
Estrone (E1)	Hormone sexuelle féminine	Substance naturelle	SPAS	5396	0.0004	0.0036	-
Diclofénac (DICLO)	Anti inflammatoire non stéroïdien (AINS)	Oui humain	SPAS	5349	0.01	0.1	0.05
Erythromycine (ERY)	Antibiotique Macrolide	Oui humain et vétérinaire	SPAS	6522	0.09	0.2	-
Clarithromycine (CLA)	Antibiotique Macrolide	Oui humain	non	6537	0.09	0.13	0.12
Azithromycine (AZI)	Antibiotique Macrolide	Oui humain	non	7817	0.09	0.09	0.019
Méthiocarbe (METH)	Insecticide et herbicide Carbamate	oui	SPAS	1517	0.01	0.01	0.002
Oxadiazon (OXA)	Herbicide	oui	PSEE	1667	0.088	0.088	-

² Directive n° 2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau (JOUE n° L 226 du 24 août 2013)

³ Note technique du 20/01/16 relative à la mise en oeuvre de la liste de vigilance introduite dans la directive 2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau (BO du MEDDE n° 2016/2 du 10 février 2016)

⁴ 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 (JORF n°0198 du 28 août 2015 page 15119)

Triallate (TRI)	Herbicide	oui	non	1281	0.67	0.67	0.41
Imidaclopride (IMID)	Insecticide Néocotinoïde	Oui jusqu'au 1er septembre 2018	SPAS	1877	0.009	0.009	0.0083
Thiaclopride (THIAC)	Insecticide Néocotinoïde	Oui jusqu'au 1er septembre 2018	non	5671	0.009	0.05	0.01
Thiamethoxam (THIAM)	Insecticide Néocotinoïde	Oui jusqu'au 1er septembre 2018	SPAS	6390	0.009	0.14	0.042
Clothianidine (CLO)	Insecticide Néocotinoïde	Oui jusqu'au 1er septembre 2018	non	6389	0.009	0.13	-
Acetamipride (ACE)	Insecticide Néocotinoïde	Oui jusqu'au 1er septembre 2018	non	5579	0.009	0.5	-
2,6-Di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT)	Antioxydant		non	7815	3.16	3.16	-
2-Ethylhexyl 4-méthoxycinnamate (EHMC)	Filtre UV		non	7816	6	6.0	-

Usage vétérinaire vérifié sur <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/base-de-donnees-publique-des-medicaments-veterinaires-autorises-en-france-1/>

Ce rapport présente une synthèse des résultats obtenus lors du 1^{er} cycle de mise en œuvre, sur les années 2016 et 2017. Un premier rapport ⁵ présente le déroulement des campagnes et fait retour d'expérience sur la mise en place de ce nouvel exercice, tant sur l'organisation des campagnes que sur la validation et la restitution des résultats.

Les activités en lien avec la mise en place de la liste de vigilance sont pilotées dans le cadre du Réseau de Surveillance Prospective et financées dans le LOT G de la convention RDI/RSP.

Ce rapport de synthèse présente et discute les résultats et connaissances acquises à la suite de la mise en œuvre de la première liste de vigilance.

2. ECHANTILLONNAGE ET ANALYSE

2.1 CHOIX DES STATIONS DE MESURE

Le choix des stations de mesure a été effectué avec l'appui de l'INERIS en accord avec les recommandations de la directive 2013/39/UE.

26 points en eaux de surface continentales ont été sélectionnés, tous en métropole afin d'augmenter la représentativité des stations sélectionnées pour cet exercice effectué à l'échelle européenne. Ces 26 points ont été choisis parmi les sites sélectionnés lors de l'étude prospective menée en 2012. Le choix français a été de rechercher les 17 substances sur toutes les stations et non d'identifier des stations spécifiques en termes de pressions des différents groupes de substances.

⁵ **Togola A.** (2018) – Participation à la surveillance pour la liste de vigilance Rapport final. Rapport BRGM/RP-68657-FR, 41 p., 11 tables 3 fig., 2 ann.

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). Dans les plus petits bassins pour lesquels il n'était pas possible de choisir un site pour chaque type de pression, les sites dans lesquels le plus grand nombre de substances de la liste a été retrouvé ou pouvait potentiellement être retrouvé ont été sélectionnés. La répartition des sites entre les agences de l'eau s'est faite au prorata du nombre de sites du réseau de contrôle de surveillance.

Le Tableau 2 ci-dessous présente la liste des 26 stations et la répartition par agence de l'eau et la Figure 1 leur localisation.

Tableau 2 : Liste des 26 stations de la Liste de vigilance

BASSIN	CODE WISE	NOM de la station	CODE SANDRE	CODE étude 2012	PRESSION
Artois - Picardie	FRR01016000	L'Escaut canalisé à Fresnes sur Escaut	01016000	CE_M_St0104	Urbaine
Rhin-Meuse	-	La Souffel à Mundolsheim	02037500	CE_M_St0203	Agricole
Rhin-Meuse	FRCR02084000	La Moselle à Hauconcourt	02084000	CE_M_St0206	Urbaine
Seine-Normandie	FRHR03199200	L' Iton à Normanville	03199200	CE_M_St0304	Urbaine
Seine-Normandie	FRHR03219780	La Risle à Ambenay 2	03219780	CE_M_St0305	Industrielle
Seine-Normandie	FRHR03197000	L'Iton à Chaise-dieu-du-theil	03197000	CE_M_St0306	Agricole
Seine-Normandie	FRHR03051500	L'Almont à Moisenay	03051500	CE_M_St0308	Industrielle
Loire-Bretagne	FRGR04008000	Furan à Andrezieux-boutheon	04008000	CE_M_St0402	Urbaine
Loire-Bretagne	FRGR04015000	Loire à Briennon	04015000	CE_M_St0405	Urbaine
Loire-Bretagne	FRGR04019700	Bourbince à Vitry-en-charollais	04019700	CE_M_St0406	Industrielle
Loire-Bretagne	FRGR04034650	Bedat à Saint-laure	04034650	CE_M_St0408	Urbaine
Loire-Bretagne	FRGR04134000	Layon à Saint-lambert-du-lattay	04134000	CE_M_St0419	Agricole
Loire-Bretagne	-	Oust à Loudeac	04195690	CE_M_St0426	Industrielle
Loire-Bretagne	FRGR04209990	Vilaine à Guichen	04209990	CE_M_St0428	Agricole
Adour - Garonne	FRFR05127000	L'Aveyron à Rodez	05127000	CE_M_St0506	Urbaine
Adour - Garonne	FRFR 05005610	La Légère à St-Faziol	05005610	CE_M_St0509	Industrielle
Adour - Garonne	FRFR05153000	La Gimone à Lafitte	05153000	CE_M_St0519	Agricole
Adour - Garonne	FRFR05083585	Le Tolzac à Varès	05083585	CE_M_St0520	Agricole
Adour - Garonne	FRFR05039000	L'Isle à Razac	05039000	CE_M_St0523	Urbaine
Rhône-Méditerranée	FRDR06016000	Ouche à Crimolois	06016000	CE_M_St0612	Urbaine
Rhône-Méditerranée Corse	FRDR06046000	Reyssouze à Viriat	06046000	CE_M_St0613	Urbaine
Rhône-Méditerranée Corse	FRDR06074500	Tillet à Aix-les-bains	06074500	CE_M_St0617	Industrielle
Rhône-Méditerranée Corse	FRDR06097000	Gier à Givors	06097000	CE_M_St0618	Industrielle
Rhône-Méditerranée Corse	FRDR06127900	Avène à Saint privat des vieux	06127900	CE_M_St0619	Industrielle
Rhône-Méditerranée Corse	FRDR06169050	Agulla de la mar à Alenya	06169050	CE_M_St0627	Agricole
Rhône-Méditerranée Corse	FRDR06177910	Tréboul à Castelnaudary	06177910	CE_M_St0628	Agricole

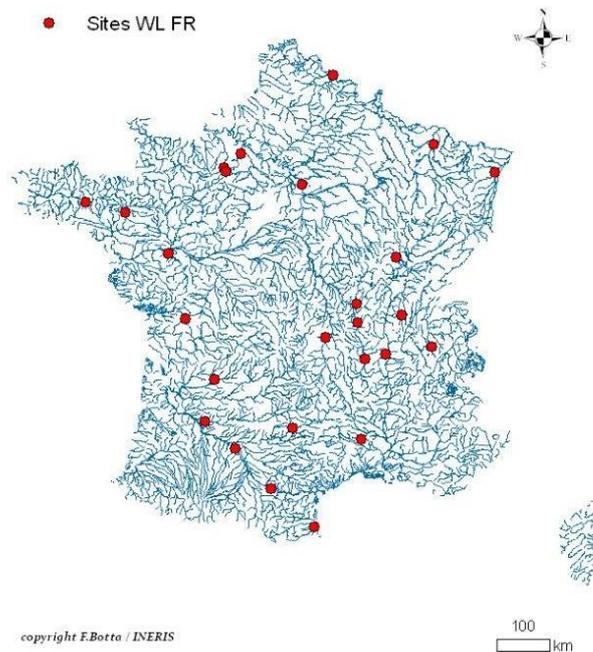


Figure 1 : Localisation des 26 stations « liste de vigilance »

2.2 STRATEGIE D'ÉCHANTILLONNAGE

L'hydrologie française présente une variété remarquable de régimes saisonniers, rassemblant toutes les catégories possibles en Europe Occidentale et Centrale, avec des moyennes mensuelles maximales échelonnées depuis janvier jusqu'en août. Afin de tenir compte de cette variabilité saisonnière, 2 périodes de prélèvements ont été choisies : « printemps » (avril-juin) et « automne » (septembre/octobre). Ainsi, un total de quatre campagnes d'échantillonnage a été organisé, 2 campagnes d'échantillonnage dans des conditions contrastées (printemps et fin d'été / automne) par an (2016 et 2017).

2.3 PRELEVEMENTS

Les agences de l'eau ont été en charge des prélèvements. Les opérations d'échantillonnage ont été effectuées par des préleveurs accrédités parallèlement aux campagnes d'échantillonnage de surveillance de la DCE, dans le respect des exigences nationales en matière d'échantillonnage reprises dans les cahiers des charges des agences de l'eau.

Une analyse de risque de contamination pour les 17 substances de la liste de vigilance lors des opérations d'échantillonnage a été réalisée par SQUAREF. Sur cette base, les actions/décisions suivantes ont été mises en œuvre :

- avant le lancement de chaque campagne d'échantillonnage, tous les préleveurs ont été sensibilisés au risque de contamination lié à l'utilisation de produits de soins (par exemple, EHMC dans les cosmétiques ou diclofénac dans les crèmes anti-inflammatoires) afin d'éviter toute contamination lors des opérations d'échantillonnage.
- aucun blanc d'échantillonnage n'a été introduit dans le programme de surveillance pour des raisons pratiques et économiques.

Certaines substances de la liste sont connues pour être instables en matrice, notamment la 17- β -estradiol. La stabilisation des échantillons sur site n'a pas été mise en œuvre dans l'exercice afin de ne pas amener trop de contrainte lors des opérations d'échantillonnage. Afin de garantir l'exploitabilité des résultats, une exigence forte a été appliquée sur les délais entre fin des opérations d'échantillonnage et arrivée des échantillons au laboratoire, de même que sur les conditions thermiques des enceintes de transport. Ainsi, les échantillons ont été conservés dans des bouteilles en verre ambré pré-étiquetées (préalablement calcinées à 450 ° C pendant 3 heures) et transportés à 4 \pm 3° C avec une exigence forte du respect d'un délai de 24 heures.

2.4 ANALYSE

Les analyses doivent être réalisées dans le respect des exigences de la décision 2015/4956 de la Commission Européenne notamment concernant la fraction à analyser : eau totale (c'est à dire analyse de la phase dissoute et de la phase particulaire) ainsi que les MDL (limite maximale de détection).

Trois des laboratoires membres du consortium AQUAREF : Le BRGM, l'INERIS et le LNE et se sont portés candidats pour le développement des méthodes de mesure et la réalisation des analyses des substances de cette « liste de vigilance ».

Chacun de ces développements a été valorisé au travers de la production de fiches méthodes disponibles librement sur le site AQUAREF. En plus, les développements méthodologiques de la méthode d'analyse des hormones ont fait l'objet d'une publication scientifique⁷.

MA-66 : Néonicotinoïdes (acétamipride, clothianidine, imidaclopride, thiaclopride, thiaméthoxame), macrolides (azithromycine, clarithromycine, érythromycine), mercaptodiméthur, oxadiazon et diclofénac Méthode d'analyse dans les eaux brutes https://www.aquaref.fr/system/files/Fiche_methode_Aquaref_MA-66_VF.pdf

MA-67 : Triallate 4-méthyl-2,6-di-t-butyl-phénol (BHT) 2-éthylhexyl-4-méthoxycinnamate (EHMC) Méthode d'analyse dans les eaux brutes https://www.aquaref.fr/system/files/MA_67_Watch-list_INERIS_VF.pdf

MA-68 : Hormones naturelles et synthétiques Méthode d'analyse dans les eaux- Eaux brutes-par extraction sur phase solide sur disque et chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem https://www.aquaref.fr/system/files/2015LNE09-Fiche_Methode_MA68_VF.pdf

La Figure 2 présente une synthèse de l'organisation qui a été mise en place ainsi que les principes des méthodes de mesure développées par chacun des laboratoires.

Les performances des méthodes développées pour chacune des 17 substances de l'exercice : limite de détection (LOD), limite de quantification (LOQ), incertitude de mesure à la LOQ ainsi que le domaine d'application de la méthode (niveau de matières en suspension permettant de démontrer l'analyse sur eaux brutes). Ces performances ont été déterminées lors de la validation initiale des méthodes de mesure et ont été établies selon les normes NF T90:210 et NF EN ISO 11352.

Les méthodes développées répondent aux exigences fixées par la décision 2015/4958 : MDL et analyse eaux brutes. Elles ont donc été jugées comme satisfaisantes et ont été mises en œuvre pour établir les données françaises nécessaires au rapportage national auprès de la commission dans le cadre de ce premier exercice de la liste de vigilance.

⁶ Décision d'exécution (UE) n° 2015/495 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil (JOUE n° L 78 du 24 mars 2015)

⁷ <https://doi.org/10.1007/s00769-018-1346-4>

⁸ Décision d'exécution (UE) n° 2015/495 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil (JOUE n° L 78 du 24 mars 2015)

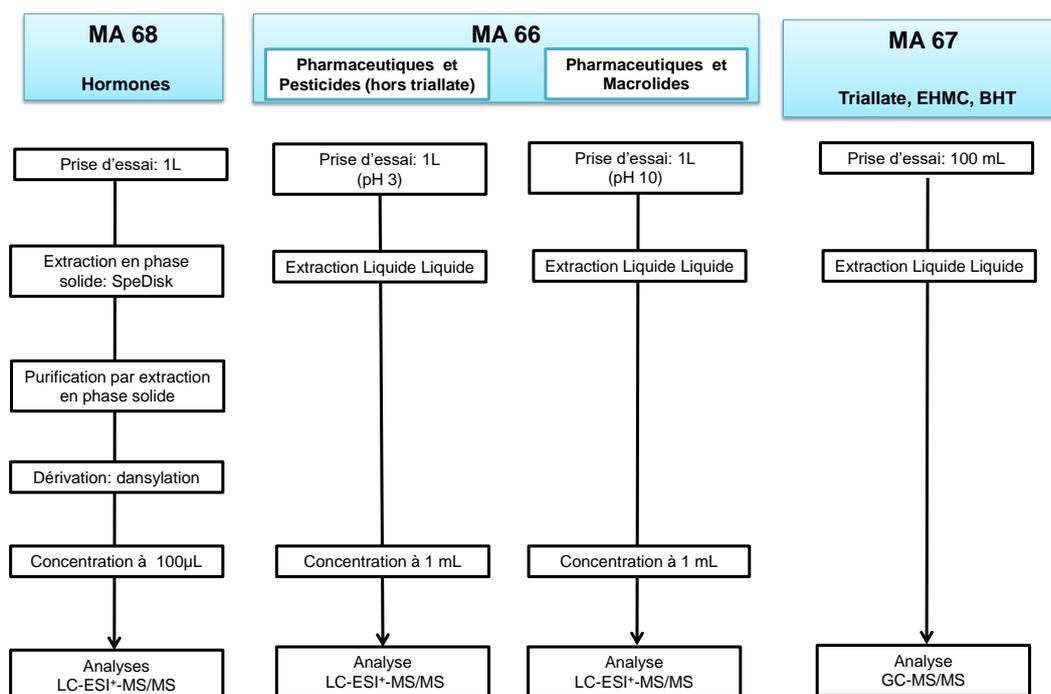


Figure 2 : Schéma général et bref descriptif des méthodes de mesures mises en œuvre pour l'étude des 17 substances de la première liste de vigilance

Tableau 3 : Performances des méthodes de mesures mises en œuvre pour l'analyse des 17 substances de la première liste de vigilance

Substance - Acronyme	SANDRE	Limite de détection maximale acceptable (µg/L)	Analyse eau totale [3]	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	Incertitude élargie à la LOQ (%) (k=2)
EE2	2629	0.000035	Jusqu'à 120mg/L de MES	0.000035	0,0001	50
E2	5397	0.0004	Jusqu'à 120mg/L de MES	0.0001	0.0004	35
E1	5396	0.0004	Jusqu'à 120mg/L de MES	0.0001	0.0004	35
DICLO	5349	0.01	Jusqu'à 145mg/L de MES	0.003	0.010	45
ERY	6522	0.09	Jusqu'à 145mg/L de MES	0.001	0.005	25
CLA	6537	0.09	Jusqu'à 145mg/L de MES	0.001	0.005	25
AZI	7817	0.09	Jusqu'à 145mg/L de MES	0.006	0.020	50
METH	1510	0.01	Jusqu'à 145mg/L de MES	0.004	0.010	20
OXA	1667	0.088	Jusqu'à 145mg/L de MES	0.007	0.020	35
TRI	1281	0.67	Jusqu'à 230 mg/L de MES	0.067	0.202	35
IMID	1877	0.009	Jusqu'à 145mg/L de MES	0.004	0.0 10	40
THIAC	5671	0.009	Jusqu'à 145mg/L de MES	0.004	0.010	20
THIAM	6390	0.009	Jusqu'à 145mg/L de MES	0.004	0.010	55
CLO	6389	0.009	Jusqu'à 145mg/L de MES	0.004	0.010	35
ACE	5579	0.009	Jusqu'à 145mg/L de MES	0.004	0.010	15
BHT	7815	3.16	Jusqu'à 230mg/L de MES	0.071	0.212	30
EHMC	7816	6	Jusqu'à 40 mg/L de MES Si MES> 40mg/L dilution de l'échantillon	0. 216	0. 648	45

Le tableau 3 présente les Limites de détection (LOD), limites de quantification(LOQ) en µg/L et les incertitudes relatives élargies à la LOQ. Ces performances ont été déterminées lors de la validation initiale des méthodes de mesure établies selon les normes NF T90 : 210 et NF EN ISO 11352.

3. TRAITEMENTS DES DONNEES

3.1 CONDITIONS DE TRAITEMENT DES DONNEES

L'exploitation des données s'est faite sous R en utilisant les packages Hype (pour la caractérisation des jeux de données), dplyr et ggplot2.

Sauf précision dans le texte, (ex comparaison aux données européennes en utilisant les Scénarii JRC) seules les valeurs quantifiées ont été utilisées dans les calculs, sans substitution des valeurs non quantifiées.

3.2 LIMITES GENERALES AUX TRAITEMENTS DES DONNEES

Dans cet exercice, le nombre de stations de mesures est assez limité (26) avec 4 campagnes de prélèvement réparties sur 2 ans. Ce faible nombre de mesures (104 données au total) limite la représentativité du jeu de données et les conclusions qui peuvent en être tirées.

3.3 COMPARAISON AUX DONNEES FRANÇAISES DE LA SURVEILLANCE REGULIERE

Afin de mettre en perspective les données acquises dans cet exercice avec celles obtenues par les agences via leurs programmes de surveillance, celles-ci ont fourni leurs données bancarisées sur 2016 et 2017 (pour certaines que 2017).

Ces jeux de données sont très hétérogènes selon les agences, aussi bien en termes de nombre de stations suivies, qu'en termes de fréquence d'échantillonnage et de molécules suivies.

De plus, il est à noter que les performances des méthodes de l'exercice « liste de vigilance » divergent de celles des méthodes mises en œuvre dans les marchés de surveillance. Pour limiter les biais liés à l'hétérogénéité des jeux de données, des filtres en fonction des performances analytiques annoncées ont été appliqués pour certains traitements.

Les stations WL ont été sélectionnées dans le réseau de surveillance, parce qu'un grand nombre de substances y avait été mesurées lors des campagnes exploratoires. Ce scénario « pire-cas » est évalué en comparant les résultats obtenus sur ces stations avec ceux du réseau complet. Ce jeu de données limité aux stations « liste de vigilance » est aussi utilisé pour comparer la pertinence de la stratégie d'échantillonnage (fréquence, période) mise en œuvre pour l'exercice.

3.4 COMPARAISON AUX DONNEES EUROPEENNES DE L'EXERCICE LISTE DE VIGILANCE

Afin de pouvoir mettre en regard les données françaises avec celles des autres pays, l'approche mise en œuvre au niveau européen pour le traitement des données de la liste vigilance par le JRC a été appliquée au jeu de données nationales (paragraphe 4.3). Cependant le faible nombre de données doit être considéré dans l'interprétation des résultats. Les données sont traitées selon 3 scénarii de prise en compte de valeurs non quantifiées, présentés dans le

Tableau 4. Le scénario Sc3 est reconnu comme étant l'approche la plus robuste à mettre en œuvre préférentiellement.

Tableau 4 : Approche STE pour scorer les substances (d'après Carvalho et al., 2016).

Scénario	Description
Scénario 1 (Sc1)	Uniquement les données quantifiées
Scénario 2 (Sc2)	Toutes les données (quantifiées et non-quantifiées). In Sc2, les non quantifiées sont considérées comme égales à LOQ/2 en accord avec la Directive 2009/90/EC
Scénario 3 (Sc3)	données quantifiées et les données non-quantifiées si $\frac{1}{2}$ LOQ \leq PNEC (ou NQE)

L'approche d'évaluation des risques du JRC n'a cependant pas pu être appliquée car le jeu de données nationales était incompatible avec les critères exigibles pour sa mise en œuvre. Ainsi, pour conduire une première évaluation des risques une approche plus simple a été appliquée, basée sur le rapport (RQ) de la concentration mesurée (MEC) sur la valeur prédite sans effet (PNEC).

- Seules les données transmises par les Etats Membres avant décembre 2016 ont été concaténées et interprétés par le JRC dans le document⁹ et donc intégrées à ce document.
- Selon les Etats Membres (EM), il y a une très grande variabilité des jeux de données, ce qui peut biaiser les interprétations. De même, une autre limite réside dans le fait que les données FR ont été intégrées dans ces premières analyses. Pour les substances pour lesquelles le nombre de données quantifiées est très faible, la contribution des données FR pourrait influencer la tendance de manière significative. Il ne nous a pas été possible de disposer d'un fichier de données sources permettant de sortir les données FR du jeu de données EU.
- Suite aux retours d'expériences FR et aux échanges qui se sont tenus lors des Workshops organisés par le JRC en 2018, des doutes subsistent sur la qualification du jeu de données initiales conduit par le JRC, concernant la fraction réellement prise en compte dans les analyses et les divergences dans les méthodes de détermination des LOQ qui créent une hétérogénéité dans les rendus.

4. DESCRIPTION QUALITATIVE DES DONNEES ACQUISES LORS DES CAMPAGNES DE LA LISTE DE VIGILANCE AU NIVEAU NATIONAL

4.1 OCCURRENCE : FREQUENCE DE DETECTION/FREQUENCE DE QUANTIFICATION

La Figure 3 présente pour chacune des 17 substances WL, la fréquence de détection et la fréquence de quantification observées toutes mesures confondues. Une analyse de la variabilité annuelle et interannuelle des données d'occurrence n'a pas mis en évidence de différences significatives mais le faible nombre de données doit être considéré comme une limite forte de cette approche. Ces traitements sont disponibles en annexe de ce rapport.

⁹ Robert Loos, Dimitar Marinov, Isabella Sanseverino, Dorota Napierska and Teresa Lettieri, *Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2nd Watch List*, EUR 29173 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-81839-4, doi:10.2760/614367, JRC111198

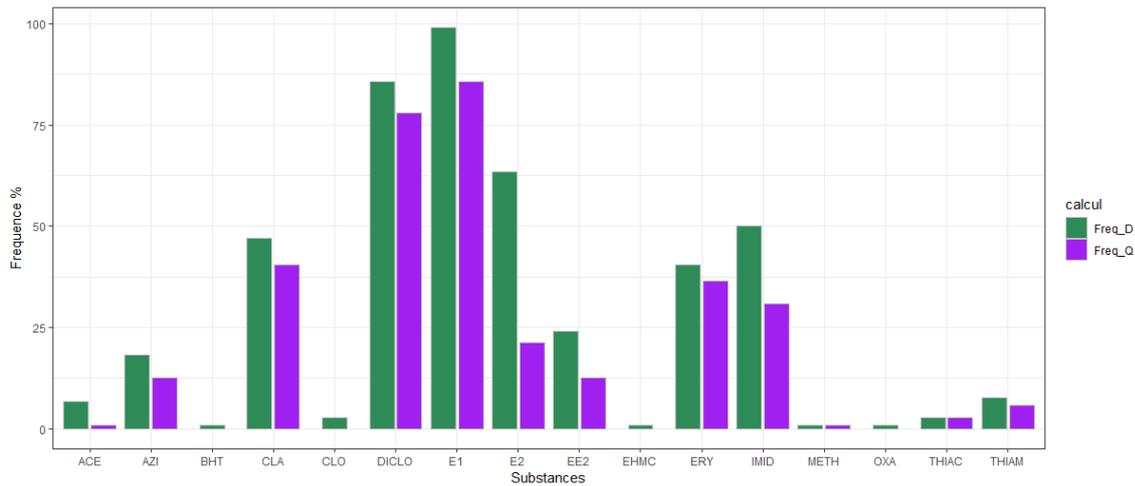


Figure 3 : Données nationales d'occurrence : Fréquence de détection (Freq D) et de quantification (Fréq-Q) (toutes données confondues, n=104)

De manière globale, sur les 17 substances recherchées :

- Le 2-éthylhexyl-4-méthoxycinnamate, le 4-méthyl-2,6-di-t-butyl-phénol, l'oxadiazon et le triallate ont une fréquence de détection de 1% (1/104), 3% pour la clothianidine et n'ont jamais été quantifiées dans l'exercice ;
- Le méthiocarb, l'acétamipride, le thiaméthoxam et le thiaclopride ont des fréquences de détection et de quantification faibles inférieures à 10% ;
- L'azithromycine et la 17-alpha-éthynylestradiol ont des fréquences de détection de 18% et de 24% pour des fréquences de quantification de 13% et 12% respectivement ;
- Pour la clarithromycine, le 17-bêta-estradiol, l'érythromycine, l'imidaclopride les fréquences de détection et de quantification sont comprises entre 40% et 60% ce qui laisse présager un caractère pseudo-ubiquitaire dans les eaux de surface continentales de la métropole
- Le diclofénac et l'estrone sont les deux substances présentant des fréquences de détection et de quantification supérieures à 75% ce qui permet de conclure à leur caractère pseudo-ubiquitaire dans les eaux de surface continentales de la métropole.

Concernant les néonicotinoïdes, les fréquences de quantification /détection sont en cohérence avec les données d'usage issues de la Banque Nationale des Ventes Distributeurs (BNVD) : les molécules les plus utilisées sont celles les plus fréquemment quantifiées (Figure 4).

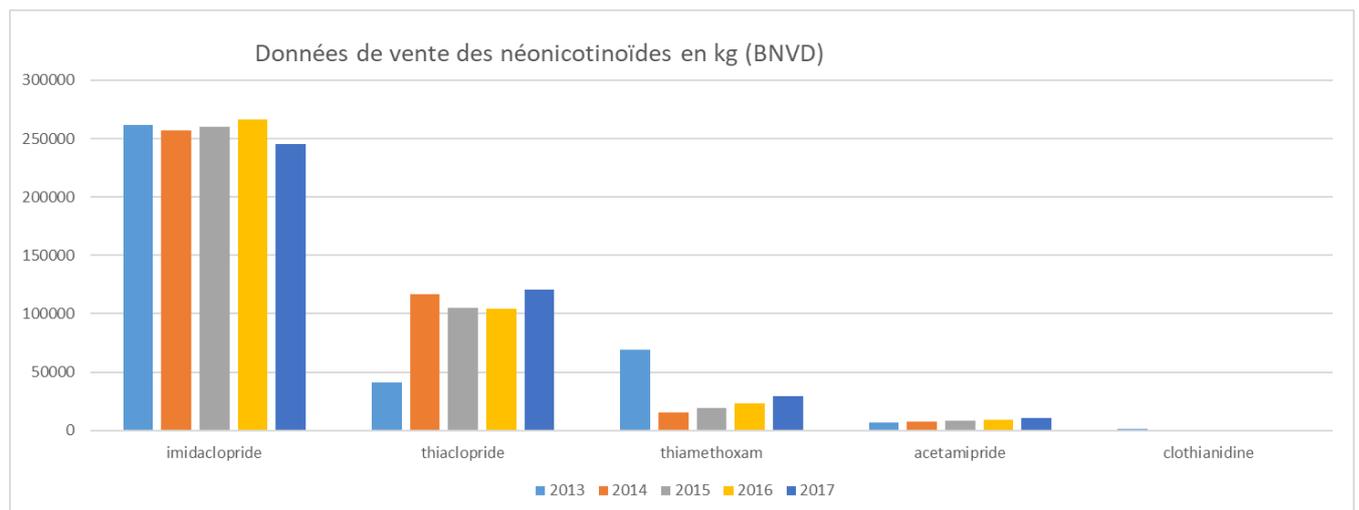


Figure 4 : données de vente, en kg pour les néonicotinoïdes, (source : BNVD)

4.2 OCCURRENCE : CONCENTRATIONS MESUREES

Le Tableau 5 présente une synthèse des données d'occurrence exprimées en concentrations (ng/L) pour les substances quantifiées lors de l'exercice « liste de vigilance ». La Figure 4 complète ce tableau en représentant graphiquement l'ensemble des mesures quantifiées.

Tableau 5 : Données d'occurrence exprimées en concentrations (ng/L) pour les substances quantifiées lors de l'exercice liste de vigilance

substance	Nombre de valeurs quantifiées	C moyenne (ng/L)	C médiane (ng/L)	C max (ng/L)	C min (ng/L)
ACE	1/104		11		
AZI	13/104	51,6	32,0	140	22,2
CLA	42/104	23,9	16,0	131,3	5
DICLO	81/104	138,3	60,0	781	10
E1	89/104	2,1	1,2	18,7	0,4
E2	22/104	0,8	0,7	3,1	0,4
EE2	13/104	0,2	0,1	0,8	0,1
ERY	38/104	23,9	19,0	128	5
IMID	32/104	29,7	16,0	214	10
METH	1/104		5277		
THIAC	3/104	25,3	26,0	39	11
THIAM	6/104	15,3	13,0	28	11

Pour chaque substance, le nombre de valeurs quantifiées, la concentration moyenne, la concentration médiane et les concentrations et minimales sont présentées. Seules les valeurs quantifiées ont été considérées.

Les substances suivantes : Tri-allate, BHT, EHMC, oxadiazon et clothianidine ne sont pas considérées car elles n'ont jamais été quantifiées.

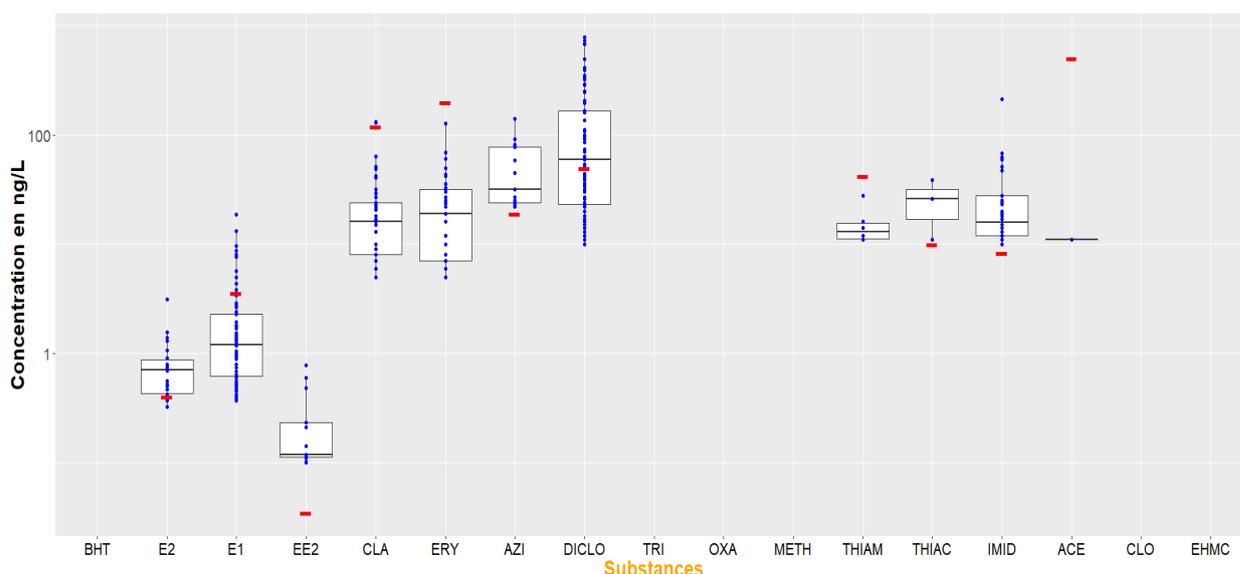


Figure 4 : Représentation graphique des concentrations mesurées sur l'ensemble des 26 stations de la liste de vigilance toutes campagnes confondues

En rouge (—), la représentation de la valeur de la PNEC

Pour l'ACE et le METH, il n'a pas possible de discuter des données d'occurrence car une seule valeur quantifiée a été mesurée au cours des campagnes. On notera cependant la valeur (confirmée et validée) mesurée pour le méthiocarb de plusieurs µg/L.

Pour les 3 hormones stéroïdiennes, les éléments suivants peuvent être notés :

- La distribution des données d'occurrence -concentrations médianes et moyennes-, avec E1 > E2 > EE2. L'estrone est un composé que l'on peut qualifier de pseudo ubiquiste : c'est un composé ultime de dégradation des estrogènes naturels notamment l'E2 et présentant un temps de demi vie supérieur.
- Les valeurs maximales mesurées sont de 18,7 ng/L pour E1, 3,1 ng/L pour E2 et 0,8 ng/L pour EE2, soit très largement supérieures aux PNEC, ce qui confirme le risque pour certaines stations. Cette remarque est également supportée par les concentrations médianes qui sont proches ou supérieures aux PNEC.

Pour les substances pharmaceutiques de la famille des macrolides, les éléments suivants peuvent être notés :

- La distribution des données d'occurrence - concentrations médianes et moyennes avec AZI>ERY≈CLA. La concentration médiane de l'AZI est supérieure d'un facteur 2 à celle de l'ERY et la CLA. Les concentrations médianes sont de 32 ng/L, 19 ng/L, 13 ng/L pour l'AZI, l'ERY et la CLA, respectivement. Cette distribution ne peut être étayée par des données de consommation, celles-ci n'étant pas disponibles.
- Les valeurs maximales mesurées sont équivalentes, comprises entre 128 ng/L et 140 ng/L.

Pour les substances pharmaceutiques de la famille des anti-inflammatoires non stéroïdien : le diclofénac, la valeur moyenne des mesures est de 138 ng/L pour une valeur médiane à 60 ng/L et des valeurs comprises entre 10 ng/L et 781 ng/L.

Pour la famille des néonicotinoïdes, les éléments suivant sont notables :

- La distribution des données d'occurrence - concentrations médianes- avec THIAc>THIAM≈IMID. La concentration médiane du THIAc est supérieure d'un facteur 2 à celle du THIAM et de l'IMID. Les concentrations médianes sont de 26 ng/L, 13 ng/L, 16 ng/L pour le THIAc, le THIAM et l'IMID, respectivement.
- La valeur maximale mesurée pour l'IMID est de 214 ng/L, très largement supérieure à celle du THIAM (28 ng/L) et du THIAc (39 ng/L).

Ces résultats, ainsi que ceux des données d'occurrence, sont cohérents avec les données de vente nationale présentées Figure 5.

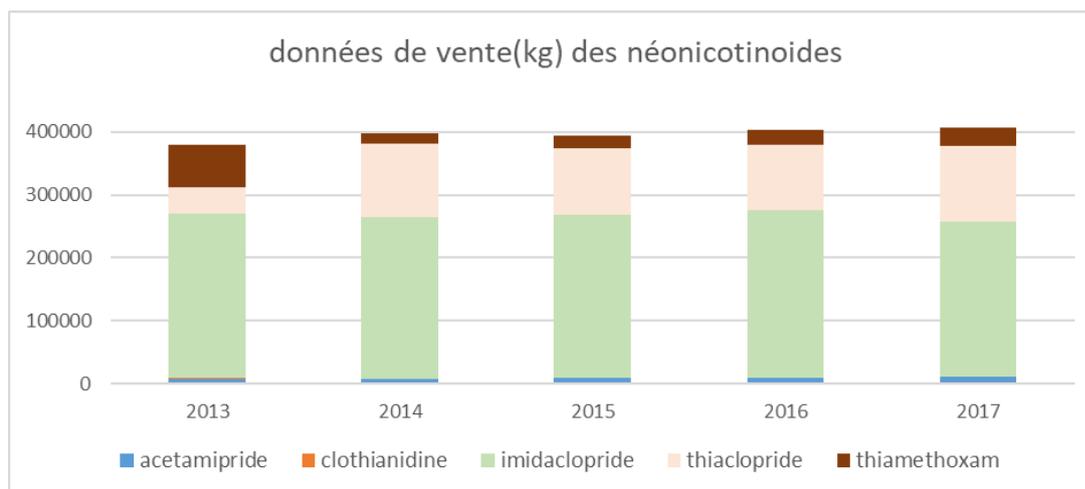


Figure 5 : Données de consommation des néonicotinoïdes, en kg (source : BNVD).

4.3 OCCURRENCE : APPROCHE EUROPEENNE

Une autre approche, complémentaire, de traitements des données a été utilisée (cf 3.1). Le Tableau 6 en présente la synthèse.

Le scénario SC1 correspond à l'approche présentée et discutée dans le paragraphe précédent. Les scénarios SC2/SC3 consistent à intégrer les valeurs non quantifiées en leur assignant par défaut une valeur égale à la LOQ/2. Cette approche, reconnue comme étant la plus robuste pour le traitement des données au niveau européen, doit cependant être considérée avec prudence notamment lorsque, comme c'est le cas pour certains paramètres, le nombre de données quantifiées est très faible voire nul. En effet, cela revient à discuter d'estimateurs calculés sur la base de données théoriques, basées sur la valeur de la LOQ et le choix de remplacer les valeurs non quantifiées par LOQ/2.

On remarquera que les concentrations moyennes et médianes obtenues avec l'approche SC2/SC3 sont systématiquement plus faibles que celles obtenues avec l'approche SC1 ; et que cet écart est d'autant plus important que le nombre de valeurs quantifiées est faible.

Tableau 6 : Données d'occurrence pour les 17 substances de la liste de vigilance selon l'approche européenne STE

Scénario	Substance		Moyenne ng/L	RSD ng/L	Médiane ng/L	P95 ng/L	Max ng/L
SC1	ACE	1	11,00				
SC2/SC3		104	4,89	0,90	5,00	5,00	11,00
SC1	AZI	13	51,55	36,64	32,00	111,20	140,00
SC2/SC3		104	14,90	18,75	10,00	43,05	140,00
SC1	BHT	0	NA	NA	NA	NA	NA
SC2/SC3		104	105,00	NA	105,00	105,00	105,00
SC1	CLA	42	23,91	27,74	16,00	63,35	131,30
SC2/SC3		104	11,06	20,47	2,50	41,84	131,30
SC1	CLO	0	NA	NA	NA	NA	NA
SC2/SC3		104	4,93	0,39	5,00	5,00	5,00
SC1	DICLO	81	138,30	185,74	60,00	681,00	781,00
SC2/SC3		104	108,70	172,94	34,50	482,25	781,00
SC1	E1	89	2,11	2,84	1,21	7,92	18,74
SC2/SC3		104	1,82	2,71	1,00	7,41	18,74
SC1	E2	22	0,83	0,62	0,71	1,56	3,11
SC2/SC3		104	0,28	0,40	0,20	0,88	3,11
SC1/SC3	EE2	13	0,25	0,22	0,12	0,67	0,78
SC2		104	0,07	0,10	0,05	0,14	0,78
SC1	EHMC	0	NA	NA	NA	NA	NA
SC2/SC3		95	323,78	11,84	325,00	325,00	325,00
SC1	ERY	38	23,94	24,01	19,00	61,61	128,00
SC2/SC3		104	10,30	17,76	2,50	42,85	128,00
SC1	IMID	32	29,69	37,79	16,00	65,25	214,00
SC2/SC3		104	12,23	23,82	5,00	50,40	214,00
SC1	METH	1	5277				
SC2/SC3		104	55,69	517	5,00	5,00	5277,00
SC1	OXA	0	NA	NA	NA	NA	NA
SC2/SC3		104	9,96	0	10,00	10,00	10,00
SC1	THIAC	3	25	14,01	26,00	37,70	39,00
SC2/SC3		104	5,59	4	5,00	5,00	39,00
SC1	THIAM	6	15	6,50	13,00	25,00	28,00
SC2/SC3		104	5,56	3	5,00	10,10	28,00
SC1	TRI	0	NA	NA	NA	NA	NA
SC2/SC3		104	100,00	0	100,00	100,00	100,00

4.4 INDICATION DE RISQUES

Fréquence de dépassement de la PNEC pour les 17 substances de la liste de vigilance

L'analyse qualitative a été basée sur une double approche, en considérant les valeurs quantifiées et également les valeurs détectées (pour lesquelles la valeur chiffrée doit être considérée avec une précaution). Les résultats sont présentés dans la Figure 6.

On peut ainsi distinguer :

- Un groupe de molécules avec et sans dépassement et une faible fréquence de détection/quantification : le BHT, l'OXA, le THIAM, l'ACE, l'ERY, le CLO et l'EHC
- Un groupe de molécules avec un nombre significatif de dépassements mais une faible fréquence de détection/quantification.
 - o Pour le THIAM, la situation est comparable avec un dépassement de la PNEC dès lors que la substance est détectée ou quantifiée.
 - o Pour l'EE2, la fréquence de dépassement de la PNEC est de 100%. Il est à noter que pour cette substance ; la LOD est égale à la PNEC.
- Un groupe de substances avec une fréquence de quantification assez importante et un nombre important de dépassement de la PNEC : c'est notamment du DICLO et l'IMID.
- Un groupe de substances avec une fréquence de quantification assez importante et un nombre faible de dépassement de la PNEC : c'est notamment le cas de l'E1 et de l'E2.

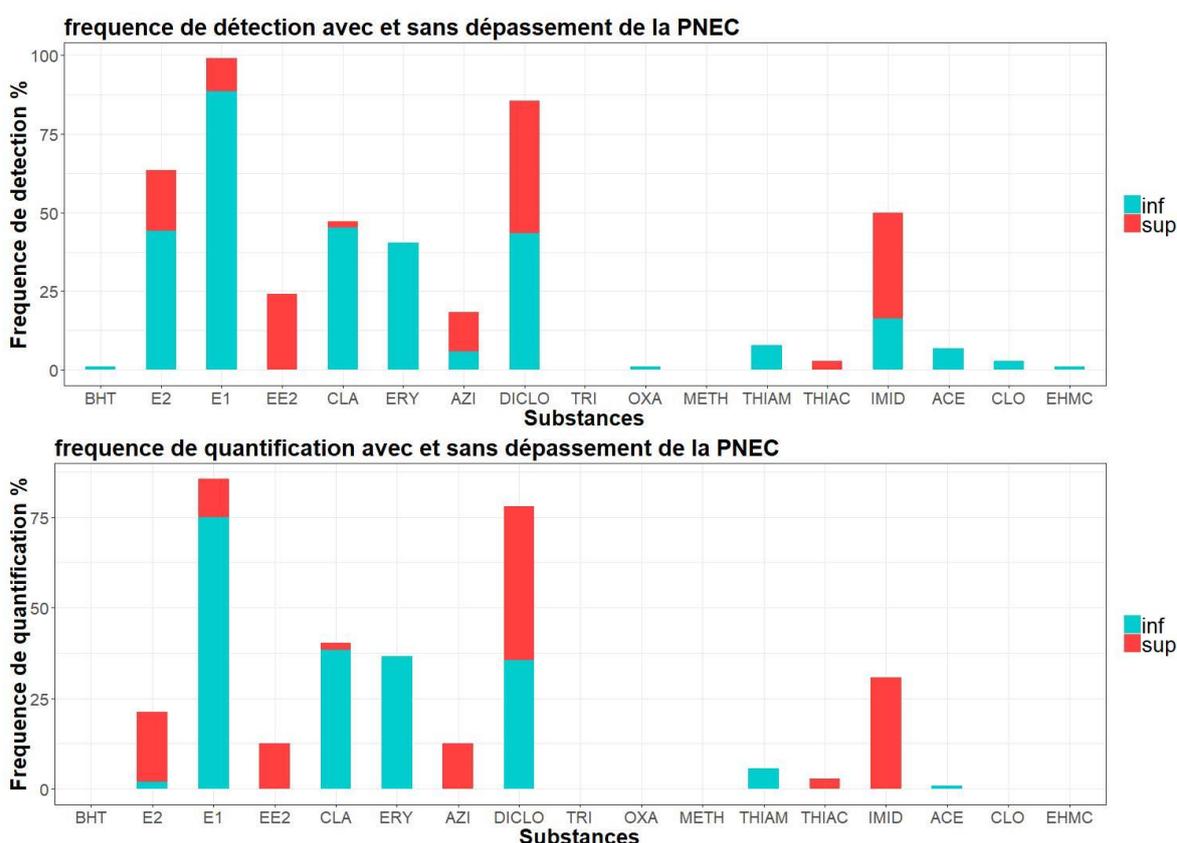


Figure 6 : Indication de risque : Fréquence de dépassement de la PNEC pour les 17 substances de la liste de vigilance.

En bleu : concentration déterminée inférieure à la PNEC (Inf)

En rouge : concentration déterminée supérieure à la PNEC (Sup)

Indication de risque RQ

Pour compléter l'approche, il est intéressant de considérer l'intensité du dépassement de la PNEC au travers d'un indicateur de risque (RQ). Le Tableau 7 présente la comparaison des concentrations (P95) aux valeurs prédites sans effets pour les 17 substances de la liste de vigilance selon les différentes approches STE. Seule l'approche SC1 est ici commentée.

Pour l'EE2, le DICLO, l'IMID, le RQ est >5 ce qui indique un risque très élevé lié à la présence de la substance au niveau des stations étudiées.

Pour l'E2, l'E1, l'AZI, le RQ est compris entre 1 et 5 ce qui indique un risque élevé lié à la présence de la substance au niveau des stations étudiées.

Il est à noter que cette approche se base sur la considération de la substance de manière individuelle et n'intègre pas les effets mélanges, notamment ceux liés à la présence de substances appartenant à une même famille comme les macrolides, les néonicotinoïdes et les estrogènes. En outre, certaines de ces substances sont des perturbateurs endocriniens avérés ou suspectés.

On notera également qu'avec l'approche SC2/SC3, le RQ est inférieur et donc on observe une indication de risques moins importante. Ce RQ est de plus fortement impacté par les limites de quantification et les fréquences de quantification (comme pour EHMC) ,ce qui conduit à un résultat moins pertinent.

Tableau 7 : Indication de risque : comparaison des concentrations (P95) aux PNEC pour les 17 substances de la liste de vigilance

Le tableau présente les P95 obtenues avec chacun des 3 scenarii STE. Le coefficient de risque RQ-P95/PNEC permet de classier le degré de dépassement de la PNEC. Un code couleur arbitraire a été ajouté afin d'identifier plus facilement ce niveau de risque.

RQ ≤ 0,1 risque faible	0,1 < RQ < 1 risque modéré	1 ≤ RQ ≤ 5 risque élevé	RQ > 5 risque très élevé
---------------------------	-------------------------------	----------------------------	-----------------------------

		RQ = P95/PNEC
17-alpha- Ethinylestradiol	SC1/SC3	19,16
	SC2	3,93
17-beta-Estradiol	SC1	3,90
	SC2/SC3	2,21
Estrone	SC1	2,20
	SC2/SC3	2,06
	Sc3	2,06
Diclofénac	SC1	6,81
	SC2/SC3	4,82
Erythromycine	SC1	0,31
	SC2/SC3	0,21
Clarithromycine	SC1	0,49
	SC2/SC3	0,32
Azithromycine	SC1	1,24
	SC2/SC3	0,48
Imidaclopride	SC1	7,25
	SC2/SC3	5,60
Thiaclopride	SC1	0,75
	SC2/SC3	0,10
Thiaméthoxame	SC1	0,18
	SC2/SC3	0,07

5. MISE EN PERSPECTIVE PAR RAPPORT AUX DONNEES DE LA SURVEILLANCE REGULIERE

5.1 COMPARAISON PAR RAPPORT AUX DONNEES DE SURVEILLANCE METROPOLE

Comparaison par rapport au jeu de données de surveillance élargi : toutes stations et toute période

Le Tableau 8 présente une synthèse des données d'occurrence des 17 substances de la liste de vigilance observés au travers des programmes de surveillance régulière des AE en métropole.

Une première analyse permet d'observer que :

- Pour les pesticides, les concentrations mesurées au travers de la surveillance régulière sont supérieures à celles restituées au travers de l'exercice de la liste de vigilance.
- Pour les substances pharmaceutiques, une observation contraire peut être faite avec des concentrations restituées au travers de l'exercice de la liste de vigilance généralement supérieures à celles de la surveillance régulière.

Si l'on compare les concentrations maximales observées, on peut distinguer deux groupes de paramètres. Un premier groupe pour lequel les concentrations maximales sont proches (différent d'un facteur <3) c'est notamment le cas de l'AZI, la CLA, le DICLO, l'ERY. Un second groupe de paramètres pour lequel les concentrations maximales sont très différentes avec les concentrations maximales observées au travers de la surveillance régulière très largement supérieures à celles observées au travers de la liste de vigilance, c'est notamment le cas de l'E1 (facteur 166), le THIAC (facteur 115) et le THIAM (facteur 151).

Tableau 8 : Occurrence des 17 substances de la liste de vigilance observée au travers des programmes de surveillance régulière des AE

Substance	Nombre de recherches	LOQ _{min} (ng/L)	LOQ _{max} (ng/L)	FQ (%)	C _{moy} (ng/L)	C _{méd} (ng/L)	C _{min} (ng/L)	C _{max} (ng/L)
ACE	22085	5	100	0,5	53,3	15,0	5	906
AZI	671	100	100	0,3	100,0	100,0	100	100
CLA	3181	5	50	15,4	18,9	13,0	5	307
CLO	4939	5	100	0,2	49,6	23,0	19	223
DICLO	14409	6	40	24,7	85,6	41,0	6	2300
E1	10711	1	500	2,3	31,4	9,0	1	3100
E2	6970	5	500	NA	NA	NA	NA	NA
EE2	7678	1	100	NA	NA	NA	NA	NA
EHMC	671	650	650	NA	NA	NA	NA	NA
ERY	3473	5	50	10,7	13,9	9,0	5	304
IMID	31050	5	100	11,7	30,0	17,0	5	4920
METH	27555	5	100	0,1	335,8	32,0	5	5048
OXA	34139	1	100	2,8	11,3	7,0	1	1300
THIAC	19905	5	250	0,9	114,9	22,8	5	4460
THIAM	22447	5	50	0,5	120,4	37,5	5	4219
TRI	28079	5	100	1,3	21,5	9,0	5	880
BHT	9526	500	10 000	0,021	NA	NA	760	1240

Comparaison par rapport à un jeu de données de surveillance restreint (toutes stations et toute période) en appliquant un filtre basé sur la LQ des méthodes mises en oeuvre pour la liste de vigilance

Si l'on compare les jeux de données « national » et WL on note une très forte disparité dans les résultats, que ce soit de plus grandes fréquences de quantification dans le jeu « national » (ex Oxadiazon, triallate...) ou pour d'autres molécules dans le jeu WL (Diclofénac, E1...°). La difficulté de ces comparaisons est liée à la grande hétérogénéité des deux jeux de données pour plusieurs critères : représentativité géographique, temporelle et performances analytiques.

Sur la comparabilité analytique :

Afin de rendre plus robuste la comparaison des données acquises dans l'exercice de la liste de vigilance avec les données acquises par les AE, un filtre sur la limite de quantification a été appliqué. Seules les données ayant été acquises avec une limite de quantification au moins égale à la limite de quantification des méthodes mises en oeuvre dans la liste de vigilance ont été considérées. De même, seules les valeurs quantifiées avec une valeur supérieure à la LQ liste de vigilance ont été considérées pour estimer les fréquences de quantification. Le Tableau 9 présente une comparaison des fréquences de quantification obtenues par cette approche.

Ce filtre n'a cependant pas pu être appliqué pour toutes les substances. En effet, pour l'AZI, l'E1, l'E2, l'EE2 et le BHT, les LQ « surveillance nationale » sont systématiquement supérieures aux LQ WL (donc aucune donnée utilisable pour la comparaison).

En outre, pour le TRI, l'ensemble des LQ « surveillance nationale » étant inférieur aux LQ WL, n'ont été conservées que les données quantifiées à des teneurs supérieures à la LQ WL (= mesurables avec les LQ WL).

Pour le TRI et l'OXA, la fréquence de quantification diminue très significativement (1,3% à 0,02% ; 2,8% à 0,9% respectivement) avec ce filtre, ce qui montre un niveau d'occurrence à des niveaux de concentrations très inférieurs aux PNEC. La méthode mise en oeuvre pour la WL ayant pour objectif de LQ la valeur de la PNEC, n'a pas permis la mise en évidence de ces molécules.

Pour les autres composés, l'application de ce critère conduit à une augmentation des fréquences de quantification d'un facteur 2 à 100 selon la substance considérée. Le DICLO, l'IMID, la CLO et l'ACE sont les quatre substances pour lesquelles cette augmentation est la plus notable. Les faibles niveaux de concentrations de ces substances nécessitent des LQ basses pour être quantifiées.

Si l'on compare ce nouveau traitement de données avec celui de la liste de vigilance, les mêmes observations demeurent avec des fréquences de quantification WL supérieures à celles des marchés de la surveillance régulière.

Pour 3 substances (l'IMID, l'ACE et la CLO) les fréquences de quantification deviennent très supérieures à celles observées dans la liste de vigilance (entre 2 et 22 fois). Ce phénomène est lié à la représentativité des stations d'échantillonnage sélectionnées pour l'exercice.

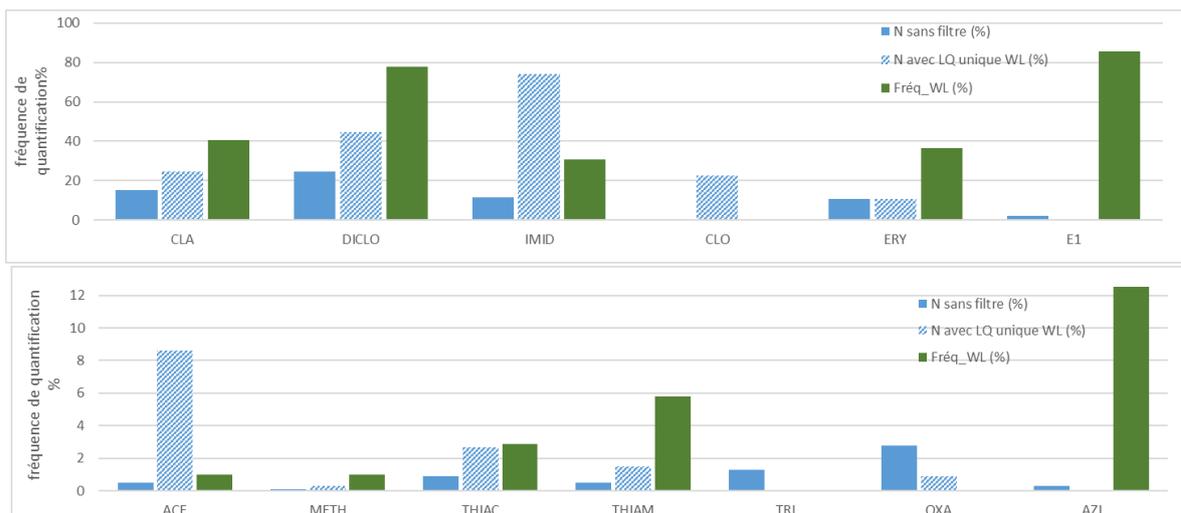


Figure 7 : Comparaison des fréquences de quantification entre des données provenant de la liste de vigilance et des données nationales (avec et sans filtre sur la LQ).

Tableau 9 : Occurrence des 17 substances de la liste de vigilance observée au travers des programmes de surveillance des AE en métropole en appliquant un critère basé sur une valeur seuil = LQ liste de vigilance

Substance	Données nationales				Données WL		
	Nombre de recherches sans filtre LQ	Fréq_Q (%)	Nombre de recherches avec filtre LQ WL	Fréq_Q avec LQ unique WL (%)	LQ étude WL (ng/L)	Nombre de recherches	Fréq_Q (%)
ACE	22085	0,5	782	8,6	10,0	104	1,0
AZI	671	0,3	0	NA	20,0	104	12,5
CLA	3181	15,4	1988	24,6	5,0	104	40,4
CLO	4939	0,2	40	22,5	10,0	104	0
DICLO	14409	24,7	7888	44,5	10,0	104	77,9
E1	10711	2,3	0	NA	0,4	104	85,6
E2	6970	0	0	NA	0,4	104	21,2
EE2	7678	0	0	NA	0,1	104	12,5
EHMC	671	0	671	0	650	104	0
ERY	3473	10,7	3471	10,7	5,0	104	36,5
IMID	31050	11,7	3723	74,1	10,0	104	30,8
METH	27555	0,1	6781	0,3	10,0	104	1,0
OXA	34139	2,8	10106	0,9	20,0	104	0
THIAC	19905	0,9	6284	2,7	10,0	104	2,9
THIAM	22447	0,5	7117	1,5	10,0	104	5,8
TRI	28079	1,3	28079	0,02	200	104	0
BHT	NR	NA	0	NA	212	104	0

5.2 COMPARAISON PAR RAPPORT AUX DONNEES DE SURVEILLANCE DES STATIONS DE LA LISTE DE VIGILANCE SUR LA PERIODE 2016-2017

Afin de poursuivre l'analyse de comparaison des données acquises dans l'exercice de la liste de vigilance avec les données acquises par les agences de l'eau (AE), un second filtre a été appliqué au jeu de données : seules les données acquises sur la période (01/01/2016 -31/12/2017) et sur les stations de la liste de vigilance ont été conservées.

On y retrouve 25 stations sur les 26, aucune mesure de micropolluants n'ayant été transmise pour la station Hauconcourt sur la Moselle.

Le Tableau 10 présente une synthèse des données d'occurrence des 17 substances de la liste de vigilance sur 25 stations de la liste de vigilance sur la période 2016-2017 acquises dans les programmes de surveillance des AE.

Pour un premier groupe de paramètres notamment les 3 estrogènes, l'EHMC, l'AZI, le BHT et la CLO, l'approche n'amène pas de changement d'interprétation car la problématique de la comparaison est essentiellement portée par des enjeux de performances des méthodes de mesure. Pour un second groupe de paramètres, notamment le DICLO, l'IMID, le THIAM et l'ACE, on observe une plus grande cohérence des fréquences de quantification observées entre le jeu de données de la liste de vigilance et celui des AE acquis dans le cadre de la surveillance régulière. De même les concentrations médianes mesurées sont proches.

Il n'y a pas d'effet systématique sur les Cmax/ Cmin observées (C max systématiquement associée à un des deux jeux de données) qui soutiendrait l'hypothèse que les campagnes d'échantillonnage de la liste de vigilance (qui ont été réalisées au printemps et à la fin de l'été/début automne) ne seraient pas représentatives des conditions habituellement retrouvées sur ces différentes stations.

Tableau 10 : Occurrence des 17 substances de la liste de vigilance sur 25 stations de la liste de vigilance sur la période 2016-2017 d'après les données acquises dans les programmes de surveillance des AE

Paramètre	Nombre de recherches	LQmin (µg/L)	LQmax (µg/L)	Fréq_Q (%)	Cmoy (µg/L)	Cméd (µg/L)	Cmin (µg/L)	Cmax (µg/L)
ACE	316	0,005	0,030	0,9	0,015	0,006	0,006	0,032
AZI	106	0,100	1	NA	NA	NA	NA	NA
BHT	24	0,500	10	NA	NA	NA	NA	NA
CLA	156	0,005	0,010	30,1	0,035	0,020	0,005	0,186
CLO	148	0,005	0,020	NA	NA	NA	NA	NA
DICLO	316	0,006	0,020	71,8	0,115	0,063	0,007	0,604
E1	310	0,001	1	1,3	0,004	0,003	0,002	0,009
E2	268	0,005	5	NA	NA	NA	NA	NA
EE2	268	0,001	1	0,7	0,040			
EHMC	32	0,500	0,5	NA	NA	NA	NA	NA
ERY	156	0,005	1	17,9	0,022	0,013	0,006	0,159
IMID	366	0,005	0,020	19,9	0,044	0,025	0,007	0,305
METH	334	0,005	0,050	1,5	1,470	0,078	0,027	5,048
OXA	406	0,002	5	3,9	0,010	0,009	0,003	0,020
THIAC	354	0,005	0,050	1,7	0,215	0,012	0,006	1,183
THIAM	292	0,005	0,1	4,1	0,067	0,031	0,013	0,255
TRI	366	0,005	0,050	3,3	0,031	0,027	0,009	0,067

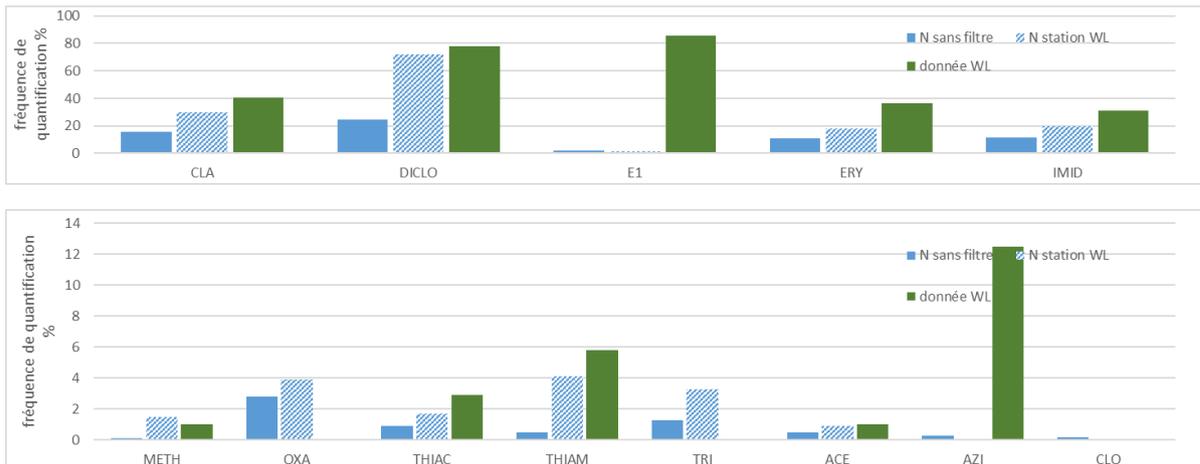


Figure 8 : Comparaison des Fréquences de quantification entre données « Liste de vigilance » et données nationales (avec et sans filtre sur les stations WL).

Dans les paragraphes suivants, un point particulier est fait sur la classe des hormones estrogéniques, le triallate et l'oxadiazon, afin d'amener quelques éléments complémentaires d'interprétation.

5.3 CAS DES HORMONES ESTROGENIQUES

Concernant les 3 hormones estrogéniques, la discussion est très limitée que ce soit en terme de fréquence de quantification ou bien de concentrations moyennes si l'on considère les différences de performances des méthodes mises en œuvre dans la surveillance régulière et l'étude spécifique WL. L'estrone et le 17- β -estradiol faisaient partie des substances de l'étude prospective 2012. Pour l'E2, un risque important de dépassement de la PNEC (NQE) a été identifié avec un rapport MEC95/PNEC = 56, une fréquence de quantification de 0,6% et une concentration maximale de 0,02 μ g/L. La LQ appliquée (0,001 μ g/L) était supérieure à la NQE (0,0004 μ g/L). Pour E1, hormone naturelle, une fréquence de quantification de 5,6% est obtenue sur les analyses de la campagne de mesure eaux de surface 2012 (et 0,78% dans les sédiments) avec une concentration maximale de 0,09 μ g/L.

Aucun risque de dépassement de la PNEC (valeur basée sur données expérimentales non validées) n'avait été identifié par le CEP (Comité d'Expert Priorisation,) mais il s'agit encore une fois d'un perturbateur endocrinien. Considérant le caractère ubiquiste de la substance dans le milieu aquatique en raison de la partielle conversion de l'E2 (ainsi que d'autres hormones estrogènes) en estrone, notamment suite au traitement dans les STEP, Le CEP avait exprimé la nécessité de considérer simultanément les données de surveillance de l'estrone avec les données de l'E2 afin de permettre une interprétation correcte des résultats. L'EE2 n'a pas été recherché lors de la campagne de mesure de 2012 dans les eaux de surface. Dans une étude de Vulliet et al. (2011), 71 sites eaux de surface de la région Rhône Alpes échantillonnés en 2008, l'E2 et l'EE2 ont été observés à des fréquences de détection de 1% (LOD de 0,01 ng/L et 0,2 ng/L), l'E1 à 18 % (LOD 0,02 ng/L) avec des concentrations moyennes mesurées dans les eaux de surface de 0,2 ng/L pour E2, 0,5 ng/L pour E1 et 1,4 ng/L pour EE2.

5.4 CAS DE L'OXADIAZON ET DU TRIALLATE

Comme présenté précédemment, le TRI et l'OXA n'ont pas été quantifiés (ni détectés) lors des campagnes de mesures WL. Ce résultat diverge des données nationales, même en se focalisant sur les mêmes stations WL. Une étude des données plus spécifique a été faite pour ces deux substances.

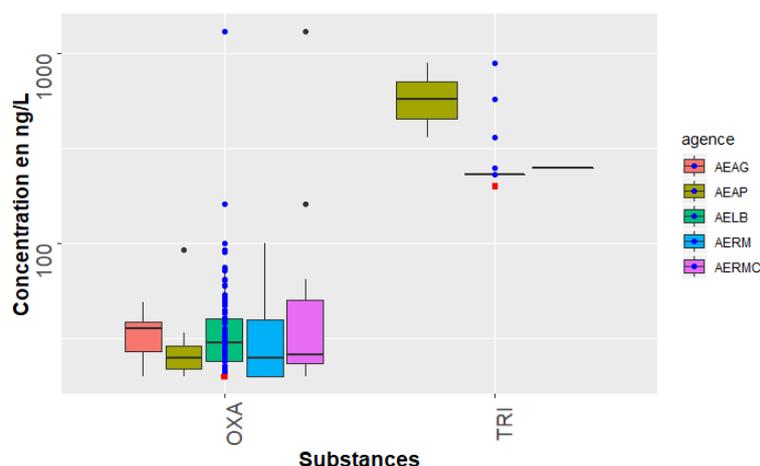


Figure 9 : Distribution spatiale (bassin hydrographique) des concentrations mesurées en triallate et en oxadiazon (en kg)

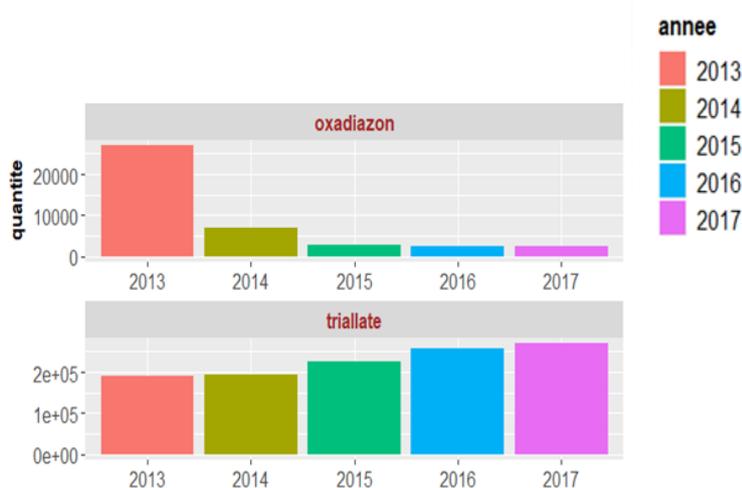


Figure 10 : Evolution des données d'usages de l'oxadiazon et du triallate sur la période 2013-2017 (en kg)

Tableau 11 : Analyse temporelle des données d'occurrence de triallate et d'oxadiazon dans les eaux de surface en France

OXADIAZON	2014	2015	2016	2017	2018
FQ quanti	6,74%	4,16%	2,55%	2,73%	1,14 %
C min (µg/L)	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
C max (µg/L)	11	1,500	1,300	0,160	0,760
C moyenne (µg/L)	0,027	0,017	0,013	0,010	0,013
C médiane (µg/L)	0,01	0,008	0,008	0,007	0,009

TRI-ALLATE	2014	2015	2016	2017	2018
FQ quanti	0,58%	0,41%	2,38%	2,23%	1,83%
C min (µg/L)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006
C max (µg/L)	0,410	1,234	1,590	4,670	0,215
C moyenne (µg/L)	0,039	0,067	0,026	0,034	0,016
C médiane (µg/L)	0,020	0,024	0,008	0,010	0,009

D'après recherche sur Naïades le 29/04/2019.

Tous bassins y compris OE, Données eau [3] , Fraction eau brute [23], Qualification statut correcte
Pour 2018 données incomplètes sur certains bassins

Oxadiazon

La substance est identifiée comme PSEE (Polluants spécifiques de l'état écologique) avec un historique de fréquence de quantification élevée sur le territoire. Cependant bien qu'elle soit encore approuvée, il n'existe plus de produit autorisé, ce qui entraîne une diminution très importante des quantités utilisées et donc des teneurs mesurées dans les eaux de surface (Tableau 11).

Triallate

Le triallate est encore approuvé et 2 produits contenant la substance sont autorisés. Si l'usage du triallate reste stable, on observe une forte régionalisation de l'usage, liée essentiellement à la culture de la betterave (Figure 9).

De plus, on note de très fortes fluctuations saisonnières selon les pratiques agricoles.

De ce fait, les campagnes WL qui ne concernaient qu'une 1 seule station en Artois-Picardie, planifiées au printemps, correspondaient bien aux périodes d'usages et aux concentrations maximales mesurées à la station. Cependant, la LQ de la méthode WL, fixée par rapport à la PNEC en vigueur en mars 2017, n'était pas suffisamment performante pour pouvoir quantifier ces valeurs.

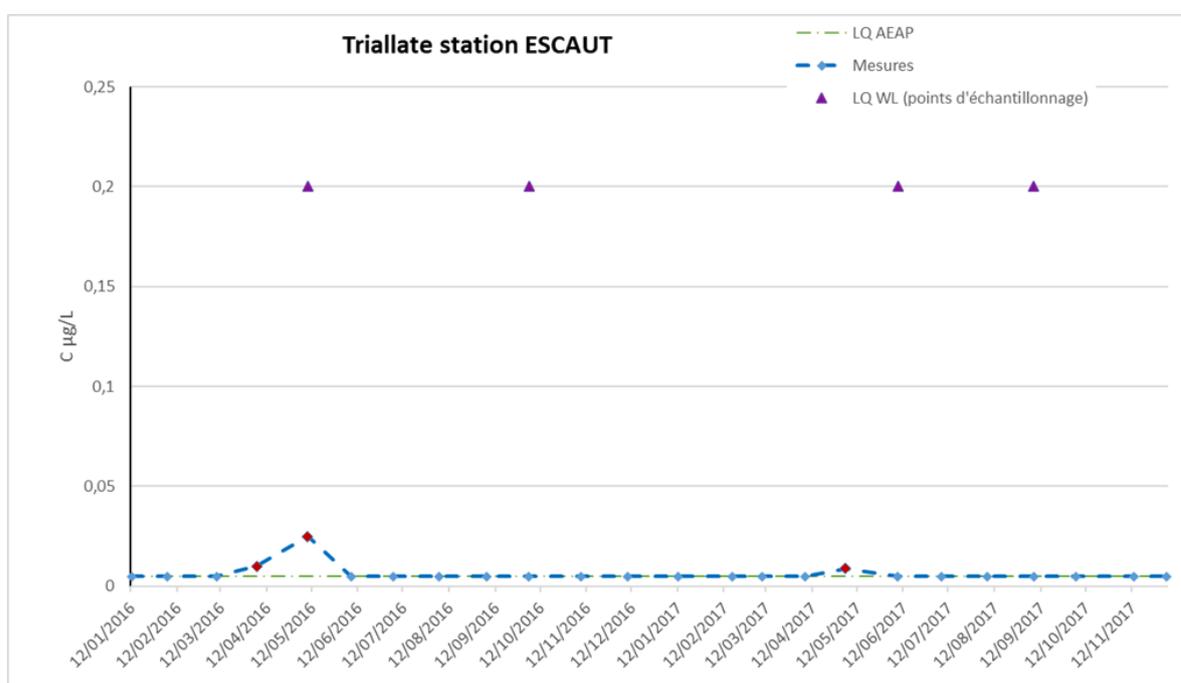


Figure 11 : Illustration des concentrations mesurées en triallate sur la station Escaut sur la période 2016-2017

Pour ces deux substances, les résultats observés dans les campagnes « liste de vigilance » sont cohérents. Les LQ, déterminées par les exigences européennes en lien avec les PNEC, permettent de répondre aux enjeux « risques » : les teneurs relevées étant généralement largement inférieures aux PNEC.

6. MISE EN PERSPECTIVE PAR RAPPORT AUX DONNEES EUROPEENNES

Comparaison des données d'Occurrence

L'Annexe 2 présente le tableau de synthèse des 3 approches sur scénario STE pour le jeu de données européen.

La Figure 12 présente les concentrations P95 (CP95) en µg/l obtenues avec le scénario SC1 pour l'ensemble des 17 substances de la WL entre la France et l'Europe. Elle est complétée par la Figure 13.

Les principaux enseignements de cette comparaison sont les suivants :

Pour le méthiocarb, les données doivent être interprétées avec précaution car seule une valeur quantifiée en France avec un maximum qui impacte énormément l'interprétation.

Pour l'EHMC, quel que soit le scénario, les concentrations françaises sont très inférieures aux données européennes puisque cette molécule n'a jamais été quantifiée en France alors qu'elle l'est, à des concentrations importantes, dans certains pays.

A l'exception du diclofénac et des hormones estrogéniques, les CP95 européennes sont généralement plus élevées que celles observées en France.

Pour les substances pharmaceutiques, les concentrations moyennes et médianes des macrolides au niveau européen sont supérieures, alors que pour le diclofénac ce sont les concentrations françaises qui le sont. On notera que les distributions des occurrences des macrolides entre données nationales et européennes diffèrent ce qui peut s'expliquer par des différences de prescription.

Pour les hormones estrogéniques, les concentrations moyennes et médianes sont proches avec une légère tendance vers des concentrations FR supérieures aux données UE. Suite aux échanges techniques entre les laboratoires ayant réalisé ces campagnes pour les différents états membres (2 Workshop organisés par le JRC en 2018), il conviendrait de comparer ces données vis-à-vis de leur conformité aux exigences réglementaire (fraction réellement analysée, LQ, stabilité, incertitude...).

Pour les pesticides pour lesquels cette comparaison est possible, on notera que pour l'IMID les concentrations moyennes et médianes entre FR et UE sont proches.

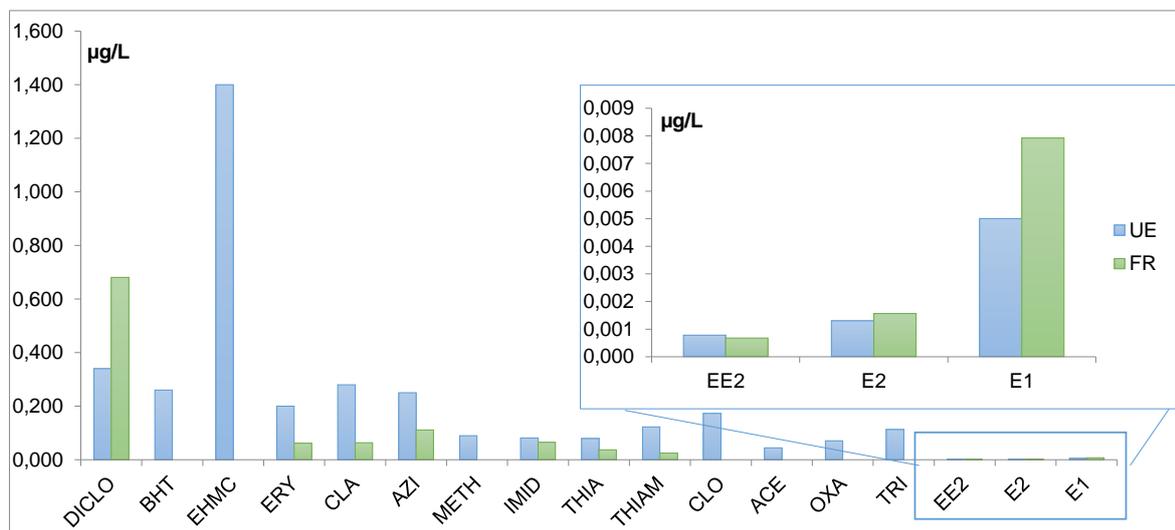


Figure 12 : Comparaison des concentrations P95 en µg/l obtenues avec le scénario SC1 pour l'ensemble des 17 substances de la WL entre la France et l'Europe.

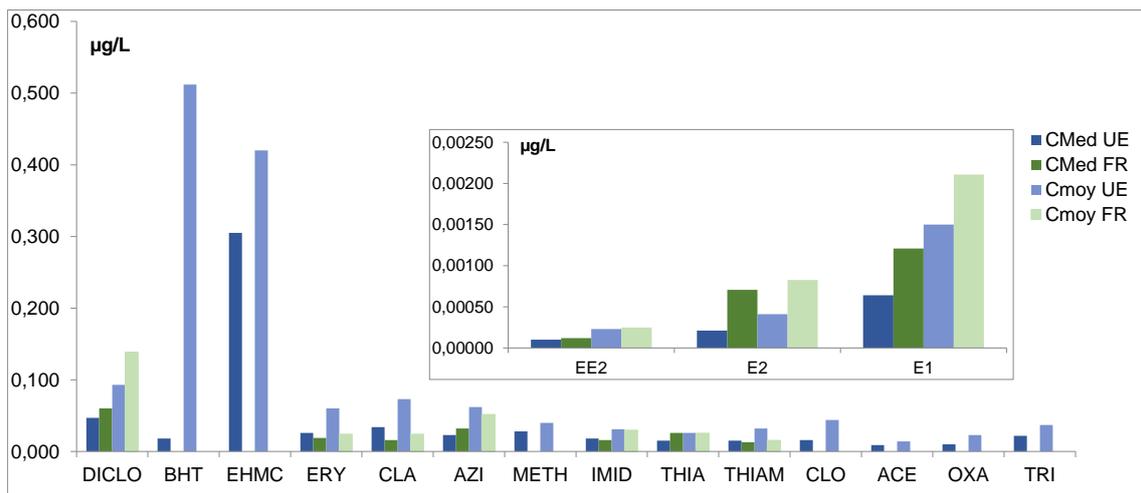


Figure 13 : Comparaison des concentrations moyennes et médianes en µg/l obtenues avec le scénario SC1 pour l'ensemble des 17 substances de la WL entre la France et l'Europe

Au-delà de cet exercice, lors de la campagne exploratoire organisée par le JRC (plus de 100 rivières dans 27 pays) (Loos, 2009), l'estrone avait été quantifié dans 16% des échantillons à une concentration moyenne de 4 ng/L (valeur maximale 81 ng/L et percentile 90 10 ng/L). Le E2 avait été également détecté dans tous les échantillons mais à des concentrations plus faibles (≤ 2 ng/L). L'hormone synthétique, EE2, était détectée uniquement en sortie de STEP, mais sa concentration n'était pas quantifiable (LQ=1,2 ng/L). Le diclofénac avait été quantifié dans 83% à une concentration moyenne de 17 ng/L et un Percentile 90 équivalent 43 ng/L.

Comparaison des niveaux de risques

La Figure 14 présente les indicateurs de risques RQ FR et UE. Pour les substances pour lesquelles cette comparaison est possible et suffisamment robuste, il est notable que ces derniers sont proches. Il est cependant à souligner que le DICLO, l'E2 et l'EE2, les eaux FR semblent présenter un niveau de risques supérieur à celui observé en UE mais cela doit être considéré en perspective des caractéristiques (pressions avérées) des 26 stations FR de la liste de vigilance.

Pour le diclofénac, le jeu UE est aussi fortement impacté par la taille du jeu de données : 6698 échantillons pour cette molécule contre moins de 500 pour les hormones et environs 2500 pour les autres composés.

De manière générale, certains pays sont « sureprésentés » : le JRC signale qu'un seul pays représente 70% des données collectées. Cette inhomogénéité dans le nombre d'échantillon et dans les critères de choix des stations, rend les comparaisons hasardeuses.

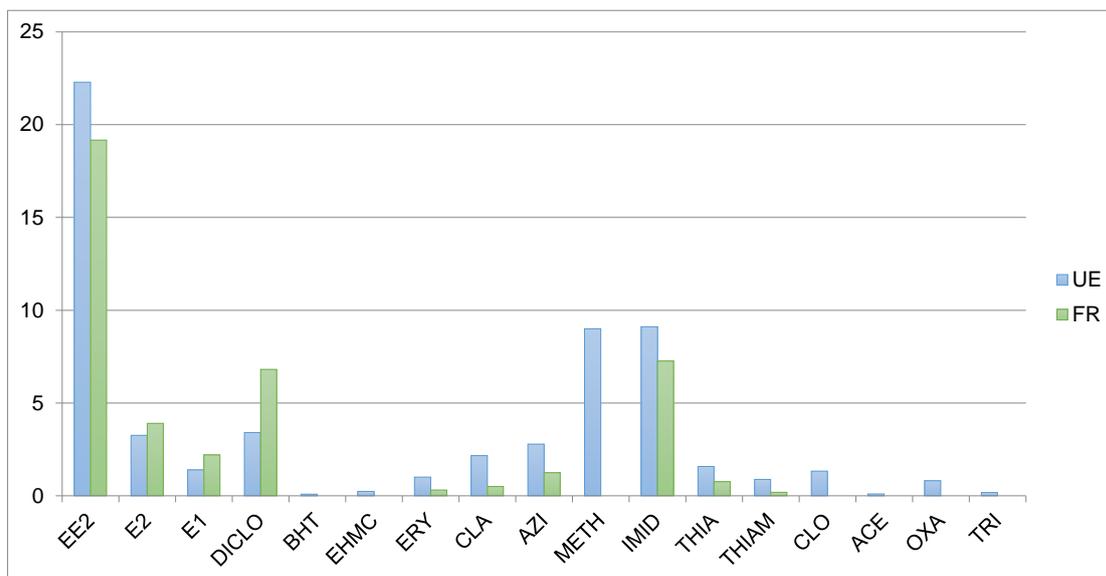


Figure 14 : Comparaison des RQ obtenus avec le scénario SC1 pour l'ensemble des 17 substances de la WL entre la France et l'Europe

7. CONCLUSION/PERSPECTIVES

En termes de recommandations pour la surveillance nationale, le présent exercice a permis de mettre en évidence la nécessité pour les nouvelles molécules à enjeux (molécules émergentes) d'acquérir des données avec de très bonnes performances analytiques en termes de sensibilité, comme le démontre les résultats sur les estrogènes. La pertinence et l'exploitabilité des données de la surveillance en dépendent.

La comparaison entre les données « liste de vigilance » et les données acquises dans les programmes de surveillance régulière montrent que la stratégie de surveillance qui a été mise en œuvre :

- sélection de stations avec des pressions connues qu'elles soient agricoles, urbaines et/ou industrielles, soit un scénario « pire-cas »,
- fréquence de prélèvement : 2 cycles de 2 campagnes annuelles au printemps et en fin d'été/début d'automne,

semble adéquate pour répondre aux enjeux de la liste de vigilance. Le faible nombre de stations pour certains bassins est cependant un point qui doit être pris en compte dans les discussions et interprétations des données.

A l'échelle nationale, les différences observées entre les données dans le cadre de l'exercice de la liste de vigilance et de la surveillance régulière sont principalement imputables, outre les différences de performances analytiques, aux usages régionalisés (cas du Tri-allate) ou en forte évolution (exemple de l'oxadiazon) de certaines molécules. Selon les prochaines molécules introduites dans les listes de vigilance, une attention devra être portée sur ces critères. Le choix de la matrice (eau et non sédiment) a aussi influé sur la détection de certaines substances (EHMC). Des réflexions sont en cours au niveau européen pour une liste de vigilance sur les sédiments, spécifique aux molécules hydrophobes.

Le choix des périodes échantillonnage semble plutôt pertinent au vue de la comparaison des Cmed et Cmax/C min calculées pour ces stations et sur la même période d'étude entre le jeu de données restreint « liste de vigilance » et les données nationales.

Au niveau européen, une réflexion sur l'inclusion de la notion de famille de molécules avait été menée.

Pour les néonicotinoïdes, l'imidaclopride était ciblée initialement, et par extension les autres molécules de la famille ont été intégrées. Les résultats montrent que cette molécule est bien représentative (et majoritaire) pour cette famille.

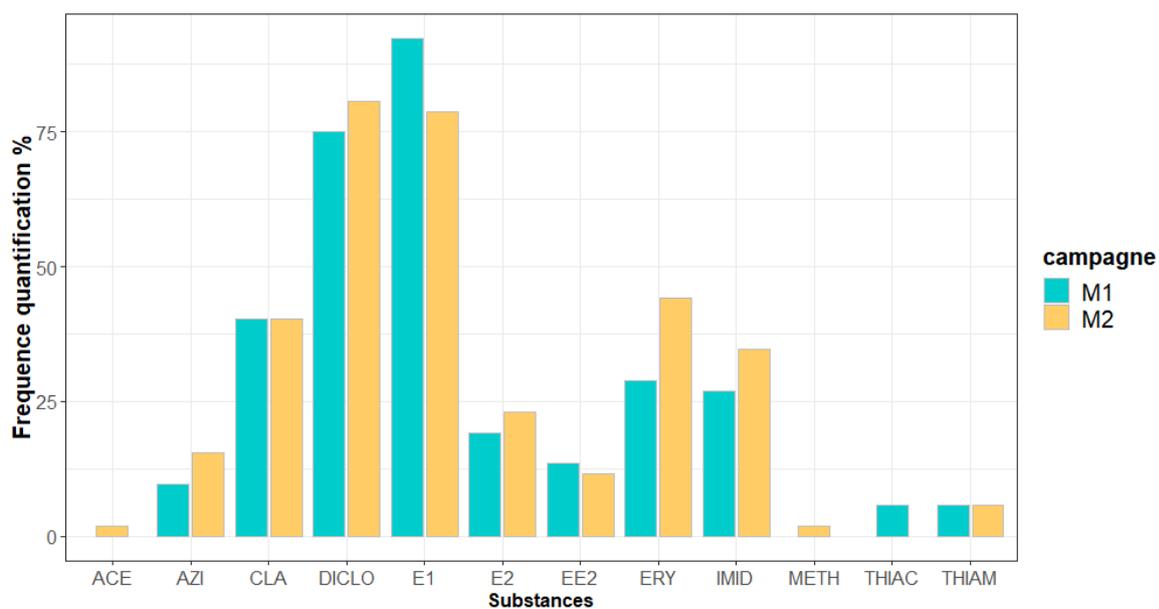
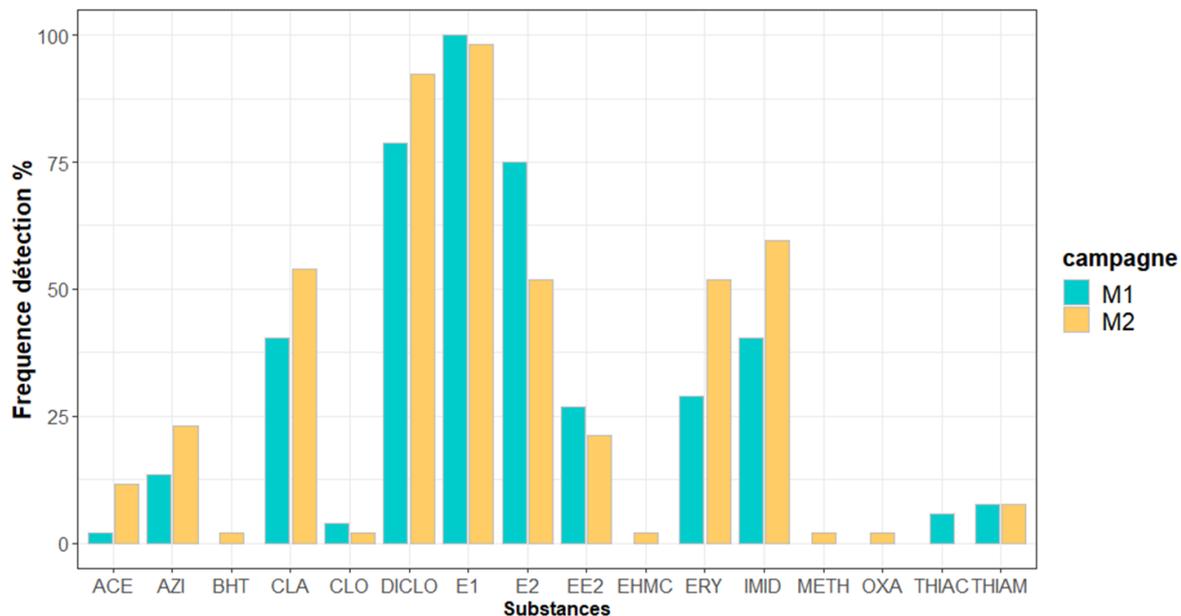
Suite à l'interdiction en septembre 2018, est-ce toujours la molécule représentative de la famille ? Les acquisitions sur l'année 2019 permettront peut-être de voir si les changements de pratique sont d'ores et déjà visibles.

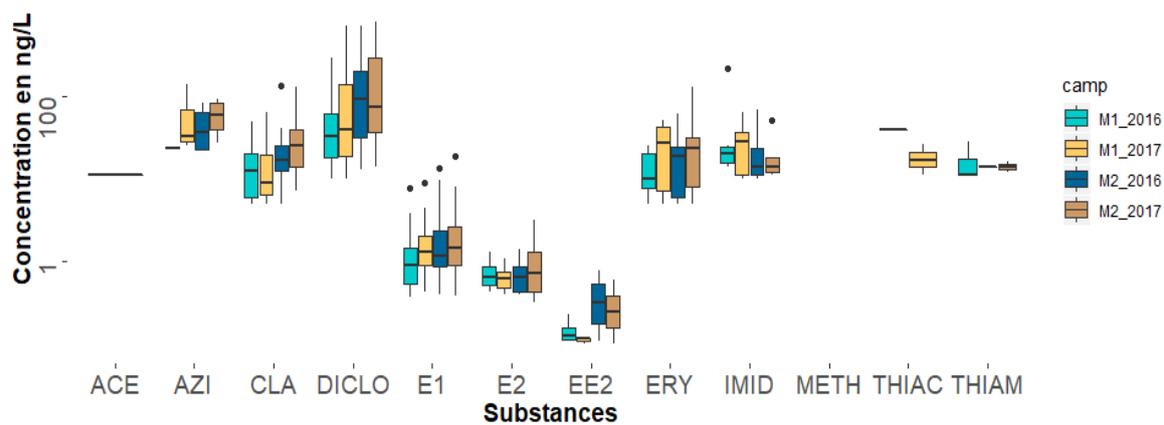
Pour les macrolides, l'érythromycine était ciblée initialement, et par extension les autres molécules de la famille ont été intégrées. Pour cette famille, la représentativité de l'érythromycine est moins évidente tant au niveau européen que français : en terme de facteur de risque (RQ), l'azithromycine semblerait plus pertinente à conserver si un choix devait être fait.

Au niveau européen, le rapportage hétérogène des données (représentativité de chaque pays, critères analytiques) interfère dans l'interprétation et la valorisation de l'exercice. Devant ce fait, des actions sur le volet analytique ont été menées et se poursuivent pour améliorer la qualité et la comparabilité des données.

ANNEXES

Annexe 1 : Effets saisonniers/interannuels sur les données d'occurrence FR des 17 substances de la liste de vigilance





Annexe 2 : Synthèse des scénarii SC1, SC2, SC3 du jeu de données Européen

Substance	Scénario	PNEC µg/L	Nombre échantillons	Median µg/L	Mean µg/L	P95 µg/L	Max µg/L
17- α -Ethinylestradiol	Sc1	0.000035	82	0,00010	0,00023	0,00078	0,00300
	Sc2		558	0,00005	0,00055	0,00100	0,01250
	Sc3		323	0,00002	0,00007	0,00026	0,00300
17- β -Estradiol	Sc1	0.0004	101	0,00021	0,00041	0,00130	0,00300
	Sc2		597	0,00017	0,00059	0,00150	0,01250
	Sc3		461	0,00015	0,00020	0,00051	0,00300
Estrone	Sc1	0.0036	313	0,00064	0,00150	0,00500	0,03100
	Sc2		574	0,00050	0,00130	0,00500	0,03100
	Sc3		552	0,00050	0,00100	0,00350	0,03100
Diclofénac	Sc1	0.1	4602	0,04700	0,09300	0,34000	2,60000
	Sc2		6698	0,02700	0,06700	0,26000	2,60000
	Sc3		6697	0,02700	0,06700	0,26000	2,60000
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	Sc1	3.16	57	0,01800	0,51200	0,26000	14,00000
	Sc2		1035	0,00500	0,10000	0,25000	14,00000
	Sc3		1032	0,00500	0,08800	0,25000	14,00000
2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamate	Sc1	6.0	116	0,30500	0,42000	1,40000	1,80000
	Sc2		546	0,05000	0,36700	3,00000	9,00000
	Sc3		543	0,05000	0,31900	3,00000	3,00000
Erythromycine	Sc1	0.2	211	0,02600	0,06000	0,20000	1,10000
	Sc2		2520	0,00500	0,01200	0,02800	1,10000
	Sc3		2520	0,00500	0,01200	0,02800	1,10000
Clarithromycine	Sc1	0.13	1642	0,03400	0,07300	0,28000	1,60000
	Sc2		2792	0,01600	0,04700	0,17000	1,60000
	Sc3		2792	0,01600	0,04700	0,17000	1,60000
Azithromycine	Sc1	0.09	265	0,02300	0,06200	0,25000	1,00000
	Sc2		1553	0,02200	0,03000	0,05500	5,00000
	Sc3		1551	0,02200	0,02300	0,05300	1,00000
Méthiocarb	Sc1	0.01	6	0,02800	0,04000	0,09000	0,10900
	Sc2		1834	0,00500	0,00610	0,01000	0,10900
	Sc3		1798	0,00500	0,00590	0,01000	0,10900
Imidaclopride	Sc1	0.009	421	0,01800	0,03100	0,08200	1,05000
	Sc2		2385	0,00500	0,01100	0,02700	1,05000
	Sc3		1830	0,00500	0,01100	0,03300	1,05000
Thiaclopride	Sc1	0.05	97	0,01500	0,02600	0,07900	0,57000
	Sc2		2243	0,00500	0,00680	0,01000	0,57000
	Sc3		2243	0,00500	0,00680	0,01000	0,57000
Thiaméthoxam	Sc1	0.14	256	0,01500	0,03200	0,12300	0,77000
	Sc2		4020	0,00500	0,00760	0,01300	0,77000
	Sc3		4020	0,00500	0,00760	0,01300	0,77000

Clothianidine	Sc1	0.13	217	0,01600	0,04400	0,17300	0,78000
	Sc2		2254	0,00500	0,01100	0,03300	0,78000
	Sc3		2221	0,00500	0,01100	0,03300	0,78000
Acétamipride	Sc1	0.5	15	0,00900	0,01400	0,04500	0,07400
	Sc2		2221	0,00500	0,00670	0,01000	0,07400
	Sc3		2221	0,00500	0,00670	0,01000	0,07400
Oxadiazon	Sc1	0.088	77	0,01000	0,02300	0,07100	0,31000
	Sc2		1849	0,00500	0,01100	0,04000	0,31000
	Sc3		1847	0,00500	0,01100	0,04000	0,31000
Tri-allate	Sc1	0.67	138	0,02200	0,03700	0,11300	0,27000
	Sc2		2169	0,00500	0,01500	0,03500	0,94500
	Sc3		2166	0,00500	0,01400	0,03300	0,33500



Centre scientifique et technique
Direction Eau, Environnement, Procédés et Analyses (DEPA)
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr