

# INFO'TOXIQUES n°3

## Synthèse 2008-2011

Etat de la contamination des eaux superficielles par les substances dangereuses en région Ile-de-France

Mai 2013



PRÉFET  
DE LA RÉGION  
D'ILE-DE-FRANCE

Direction Régionale et Interdépartementale de l'Environnement et de l'Énergie  
d'Ile-de-France

[www.driee.ile-de-france.developpement-durable.gouv.fr](http://www.driee.ile-de-france.developpement-durable.gouv.fr)

Photo de couverture :  
L'Ecole à Oncy-sur-Ecole / DRIEE Ile-de-France

# RESUME

Ce document dresse un état des lieux de la contamination des rivières d'Ile-de-France par les micropolluants identifiés comme prioritaires par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Les résultats présentés s'appuient sur les données recueillies entre 2008 et 2011, dans l'eau et les sédiments, au niveau des réseaux de surveillance patrimoniaux déployés dans la région et aux alentours, soit 120 stations. La méthode d'agrégation des données suit les règles indiquées dans l'arrêté ministériel du 25 janvier 2010 pour l'évaluation de l'état chimique et de l'état écologique des masses d'eau de surface définies par la DCE.

Ce bilan sur 4 ans met en évidence des déclassements fréquents de l'état chimique par certains Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et phtalates (DEHP). Les métaux spécifiques de l'état écologique tels que le zinc et le cuivre sont quant à eux responsables d'un déclassement de 20% à 30% des stations. Le constat pour les autres substances chimiques est moins impactant, avec des déclassements qui restent localisés. En ce qui concerne les pesticides, moins de 5% de déclassements est observé sur les molécules de l'état chimique et les polluants spécifiques de l'état écologique, mais ce constat doit être fortement nuancé du fait d'un nombre limité des substances directement visées par la DCE.

Les analyses de sédiments confirment la contamination observée sur l'eau, avec des stocks importants en métaux lourds et en HAP, notamment dans les cours d'eau péri-urbains de la proche couronne et sur les grands axes.

Par ailleurs, le traitement des données PolyChloroBiphényles (PCB) analysés dans la chair des poissons dans le cadre du plan PCB témoigne d'une contamination diffuse du milieu et met en avant la bioaccumulation de ces substances dans les organismes vivants.

Ainsi, l'importante dispersion de ces substances émises ou utilisées au quotidien a conduit à une imprégnation massive des milieux naturels.

Il ressort néanmoins une grande variabilité dans ces résultats. Le développement des techniques analytiques et de procédés alternatifs d'échantillonnage et de mesure se poursuit afin d'apporter plus de robustesse aux données.

Il n'en demeure pas moins que des stratégies efficaces de réduction des concentrations de polluants dans les milieux aquatiques doivent d'ores et déjà être mises en œuvre ou poursuivies afin de répondre aux objectifs fixés par la DCE.



# SOMMAIRE

RESUME.....	1
SOMMAIRE.....	2
INTRODUCTION.....	3
PREAMBULE : Une pression forte pour un contexte en constante évolution .....	4
EVALUATION DE L'ETAT CHIMIQUE .....	7
1 / Un état complexe à caractériser.....	7
2 / Des exigences renforcées pour les laboratoires d'analyses .....	8
3 / Une liste évolutive de substances à prendre en compte.....	8
4 / Un cas particulier : les polluants spécifiques de l'état écologique.....	9
5 / Des règles spécifiques pour les eaux souterraines.....	9
6 / Une mise en avant de l'écotoxicité à travers les NQE .....	10
7 / Vers une utilisation de nouveaux outils dans la surveillance des cours d'eau ?.....	11
FOCUS 1 : Les métaux.....	12
1 / Des sources multiples et diffuses.....	12
2 / Une contamination des eaux marquée par le cuivre et le zinc .....	13
3 / Une contamination historique des sédiments qui reste stable .....	17
4 / Une toxicité des métaux différente selon leur biodisponibilité .....	18
5 / Une prise en compte du fond géochimique encore à définir.....	19
FOCUS 2 : Les HAP .....	20
1 / Une origine essentiellement pyrolytique et atmosphérique .....	20
2 / Une dégradation généralisée par le couple benzo-indéno.....	21
3 / Une contamination des sédiments à l'image de celle des eaux .....	22
FOCUS 3 : Les pesticides .....	23
1 / Des substances actives essentiellement interdites d'usage .....	23
2 / Un bon état apparent qui masque une pression bien réelle .....	24
FOCUS 4 : Les autres polluants organiques .....	28
1 / Des substances ubiquistes aux usages polyvalents.....	28
2 / Des alkyphénols présents mais difficiles à qualifier .....	29
3 / Une forte dissémination des phtalates en milieu urbain .....	30
4 / Une surveillance partielle des diphényléthers bromés .....	31
5 / Des efforts analytiques nécessaires pour le tributylétain et les chloroalcanes .....	32
6 / Des solvants halogénés instables dans les cours d'eau .....	32
FOCUS 5 : Les PCB .....	34
1 / Les PCB en trois mots .....	34
2 / Des sédiments toujours imprégnés en PCB.....	35
3 / Un suivi du milieu intégré dans un plan national PCB .....	36
4 / Des risques sanitaires limités par des mesures de gestion de pêche.....	38
FOCUS 6 : Les résidus pharmaceutiques, un sujet en émergence .....	41
CONCLUSION.....	42
BIBLIOGRAPHIE.....	44
ANNEXES .....	46



# INTRODUCTION

La mise en œuvre de la Directive Cadre sur l'Eau implique une évaluation des états écologique et chimique des masses d'eau afin de rendre compte des impacts engendrés par les activités humaines sur leur qualité et leur fonctionnement.

En France, l'adaptation des réseaux de surveillance patrimoniaux en 2007, en application de la directive, a permis de compléter la connaissance de la qualité des milieux aquatiques et de mieux satisfaire aux exigences de la DCE. De fait, l'extension des paramètres mesurés dans le cadre de la surveillance aux micropolluants montre, depuis sa mise en œuvre il y a 5 ans, une contamination du milieu par certains d'entre eux. Cette dernière s'explique par la forte dispersion de ces substances liée à la diversité des activités émettrices et à la multiplicité des acteurs qui les utilisent quotidiennement. Ces substances, bien que quantifiées à des concentrations faibles dans les eaux présentent une toxicité intrinsèque forte pour les milieux aquatiques.

Pour prendre en compte ces nouveaux enjeux environnementaux et sanitaires, la politique française de gestion de l'eau a évolué avec l'adoption des Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux fin 2009. L'atteinte des objectifs fixés dans ces schémas et l'identification des mesures possibles de réduction des émissions nécessitent toutefois un diagnostic fin de l'état des milieux aquatiques vis-à-vis de ces substances, notamment dans les zones fortement urbanisées comme l'Ile-de-France. C'est pourquoi le précédent Info'toxiques dressait un état des lieux de la contamination des cours d'eau franciliens à la lumière des résultats obtenus en 2007 sur les réseaux de surveillance. Quatre ans plus tard, le temps est venu d'actualiser cette photographie en présentant une synthèse des données 2008 à 2011. Cette chronique de 4 ans permet par ailleurs de s'affranchir d'éventuels effets de laboratoires du fait de l'unicité du prestataire pour chaque lot d'analyses.

Toutes les données de qualité des cours d'eau sont dorénavant consultables sur le site Internet de la DRIEE via une interface cartographique :

<http://www.driee.ile-de-france.developpement-durable.gouv.fr/donnees-qualite-disponibles-par-r95.html>

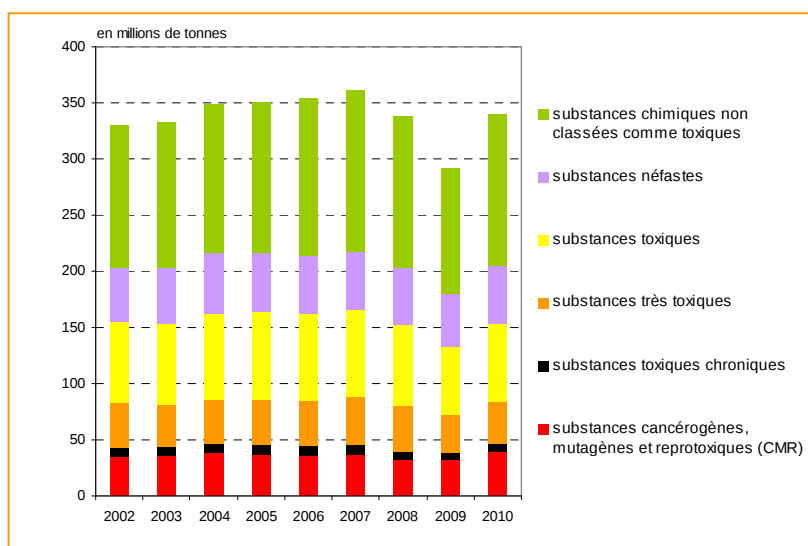
Ce document présente, pour chaque grande famille de micropolluants, les principales sources de contaminations et les résultats aux points de prélèvement. L'extrapolation à la masse d'eau est réalisée en 2013 dans le cadre de l'état des lieux du prochain SDAGE.

L'évaluation de la contamination se focalise ici sur les métaux, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), les pesticides visés par la DCE, les Polychlorobiphényles (PCB) et autres polluants organiques.

Un rappel concernant l'évaluation de l'état chimique au sens de la DCE introduit la présentation des résultats et montre la complexité de l'exercice. En effet, la valorisation des données d'analyses de micropolluants reste difficile à appréhender du fait des incertitudes associées à certains résultats et de la faible pertinence de la matrice d'échantillonnage pour certains d'entre eux.

# PREAMBULE : Une pression forte pour un contexte en constante évolution

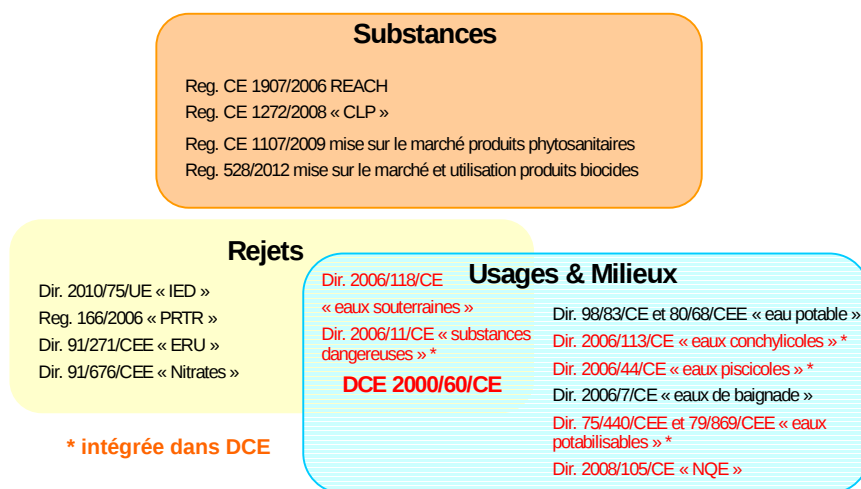
La **Figure 1** ci-après présente les tonnages agrégés de production de micropolluants à l'échelle de l'Union européenne, ventilés selon cinq classes de toxicité. Elle met en évidence l'importance de la pression chimique ainsi que sa relative stabilité dans le temps. En effet, on observe une augmentation constante de la production de substances chimiques entre 2002 et 2007. Toutefois, la production chimique totale chute en 2008 et 2009 du fait du ralentissement économique, pour se redresser en 2010. Cette tendance s'observe quelle que soit la toxicité des produits, les niveaux de production des substances toxiques sont ainsi similaires en 2010 à ce qu'ils étaient en 2002. Ces indicateurs ne décrivent toutefois pas les risques réels liés à l'utilisation des produits chimiques, la production et la consommation n'étant pas synonymes d'exposition.



**Figure 1 :** Production annuelle (en millions de tonnes) de substances chimiques toxiques selon leur toxicité dans l'Union européenne entre 2002 et 2010. (Source : Portail environnement EUROSTAT, septembre 2012).

Dans ce contexte, la réduction à la source des rejets substances chimiques est l'enjeu prédominant des politiques de protection de l'environnement et de la santé humaine. Elle passe par un encadrement de la mise sur le marché et de l'utilisation de ces substances, ainsi que de leurs rejets et de leur présence dans les milieux, notamment aquatiques.

L'Info'toxiques n°2 dresse notamment un état des lieux des réglementations européennes et nationales relatives aux substances dangereuses qui encadrent leur mise sur le marché, les rejets et les niveaux de contamination à ne pas dépasser pour protéger les milieux aquatiques et garantir les usages de l'eau (Figure 2).



**Figure 2 :** Panorama des réglementations européennes relatives aux contaminants des milieux aquatiques.

L'importance et la variété des substances mises en jeu, ainsi que leur prise en compte de plus en plus large dans les réglementations européennes favorisent le développement des connaissances et des techniques concernant les micropolluants : usage, toxicité, analyse, présence dans les milieux naturels, etc.

Ainsi, l'INERIS élabore depuis plusieurs années des monographies et des fiches technico-économiques en accompagnement des politiques de réduction des substances dans le milieu (<http://www.ineris.fr/substances/fr/page/14>). Poursuivant le même but, AQUAREF, laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, produit des livrables axés sur les techniques d'analyses et de recherche de ces micropolluants (<http://www.aquaref.fr>).

Avec l'adoption des nouveaux SDAGE fin 2009, de nouvelles réflexions dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques ont émergé. Les politiques publiques se sont notamment davantage renforcées sur une maîtrise des rejets des micropolluants, dans le but de reconquérir le bon état chimique des eaux.

Par ailleurs, les travaux législatifs européens ont poursuivi l'actualisation de ce cadre réglementaire, avec notamment l'adoption du « paquet pesticides<sup>1</sup> » fin 2009 visant à encadrer les pratiques d'utilisation des phytosanitaires et les mises à jour des règlements POP (Polluants Organiques Persistants) et REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals).

Au niveau national, de nouveaux plans sont venus compléter ceux qui existaient (plan ECOPHYTO, plan PCB, PNSE, etc.) pour soutenir les ambitions inscrites dans ces textes et identifier les leviers d'actions nécessaires à la bonne réalisation des objectifs assignés.

### Plan national d'actions contre la pollution des milieux aquatiques par les micro-polluants

Le plan national d'actions contre la pollution des milieux aquatiques par les micropolluants définit, pour la période 2010-2013, la stratégie globale de réduction de la présence des substances dangereuses dans les milieux aquatiques. Il décline les actions correspondantes engagées ou à engager par le ministère en charge de l'écologie et les établissements publics dont il assure la tutelle. Ce plan reprend, entre autres, les objectifs du PNAR<sup>2</sup>, premier plan d'actions publié en 2005, et donne la priorité à la connaissance et à la réduction des émissions des substances les plus préoccupantes<sup>3</sup>. C'est ce plan qui porte notamment l'action de Recherche de Substances Dangereuses dans les Eaux, dite RSDE.

Afin de rendre compte de l'état d'avancement du plan micropolluants un an après sa mise en œuvre, un séminaire s'est tenu en octobre 2011. A cette occasion, un bilan de la présence des micropolluants dans les milieux aquatiques a été dressé par le Commissariat Général au Développement Durable (CGDD) sur la base des données 2007-2009 [1]. Ce bilan, ainsi que le recueil des actes du séminaire, sont téléchargeables sur le site du ministère : <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-micropolluants-dans-les.htm>

### 2ème Plan National Santé-Environnement (PNSE 2)

Le Plan National Santé-Environnement 2 décline les engagements du Grenelle de l'environnement en matière de santé et d'environnement pour la période 2009-2013. Il prévoit notamment la réduction de 30% des émissions aqueuses et atmosphériques entre 2007 et 2013 pour 6 substances prioritaires (benzène, HAP, PCB, arsenic, mercure et composés organiques halogénés volatils).

### Substances émergentes et Plan National sur les Résidus de Médicaments (PNRM)

La problématique de l'imprégnation de l'environnement par les substances émergentes et des risques sanitaires associés ressort de plus en plus, que ce soit à travers les études de recherche, les travaux

<sup>1</sup> Directive 2009/128/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 instaurant un cadre d'action communautaire pour parvenir à une utilisation des pesticides compatible avec le développement durable.  
Règlement n°1107/2009 du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE du Conseil.

<sup>2</sup> Arrêté du 8 juillet 2010 modifiant l'arrêté du 20 avril 2005 modifié pris en application du décret du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses.

<sup>3</sup> Arrêté du 8 juillet 2010 modifié établissant la liste des substances prioritaires et fixant les modalités et délais de réduction progressive et d'élimination des déversements, écoulements, rejets directs ou indirects respectivement des substances prioritaires et des substances dangereuses visées à l'article R.212-9 du code de l'environnement.



parlementaires, les rapports officiels [2, 3] ou encore les médias – nanoparticules<sup>4</sup> en 2009, bisphénol A<sup>5</sup> en 2010, parabènes<sup>6</sup> en 2011, etc. La plupart de ces substances sont connues ou suspectées pour avoir des effets sur les fonctions endocriniennes et leur émission permanente dans le milieu leur confère un caractère pseudo-persistant.

L'évaluation de leurs impacts sur les milieux aquatiques a par ailleurs fait l'objet du programme SURVAQUA (2006-2009), développé dans le cadre du Programme National de Recherche sur les Perturbateurs Endocriniens (PNRPE). [4]

A l'échelle européenne et internationale, plusieurs opérations et programmes de recherche (NORMAN, EUMORE FATE, KNAPPE, etc.) se sont focalisés sur les médicaments, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle (appelés PPCP pour Pharmaceuticals and Personal Care Products) dont les tonnages produits et utilisés sont importants<sup>7</sup>. Le projet KNAPPE avait notamment conclu, sur la base de tests écotoxicologiques et de concentrations mesurées dans les milieux aquatiques, à un risque élevé d'effet à long terme de certains produits pharmaceutiques à usage humain et vétérinaire, notamment le 17alpha-éthynylestradiol et le 17alpha/bêta estradiol. Toutefois, les tests écotoxicologiques traditionnels restent limités pour évaluer les risques associés à ces produits. [5]



C'est dans ce cadre de recherche que s'inscrit le Plan National sur les Résidus de Médicaments dans l'eau, publié en mai 2011. Celui-ci vise, d'une part, à acquérir des connaissances sur la présence, le devenir et les effets des résidus de médicaments afin d'en évaluer les risques sur l'environnement et la santé humaine et, d'autre part, à mettre en place des stratégies de contrôle et de réduction à la source des contaminants.

<sup>4</sup> Mobiles de par leurs petites tailles, les nanoparticules franchissent toutes les membranes biologiques. Présentant une surface de réaction importante, elles favoriseraient la bioaccumulation de substances dangereuses. Les nanoparticules de césium CeO<sub>2</sub> figurent comme les plus toxiques.

<sup>5</sup> Le bisphénol A est utilisé en grande quantité pour produire des matières plastiques (principalement des polycarbonates et des résines époxydes) employées dans certains récipients alimentaires (bouteilles, revêtements intérieurs de boîtes de conserves ou de canettes). Il est également utilisé comme révélateur de la coloration à l'impression de papiers thermiques (tickets de caisse).

<sup>6</sup> Les parabènes sont des conservateurs utilisés dans les cosmétiques, les médicaments et certains aliments.

<sup>7</sup> Estimés à 100 000 t/an dans le monde pour les médicaments (source KNAPPE) et 500 000 t/an en Allemagne pour les cosmétiques et produits d'hygiène corporelle (source NORMAN).

# EVALUATION DE L'ETAT CHIMIQUE

Ce chapitre vise à rappeler les règles utilisées pour évaluer l'état chimique des masses d'eau et à préciser le vocabulaire utilisé dans la suite du document.

Les résultats présentés dans ce document proviennent des données de réseaux de surveillance DCE exploités sous maîtrise d'ouvrage de l'Agence de l'eau Seine Normandie, à savoir le Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS), mis en place en 2007, et le Réseau de Contrôle Opérationnel (RCO), institué en 2008.

Le RCS a pour objectif de refléter l'état général des eaux, aussi, l'ensemble des paramètres DCE sont analysés. 35 stations composent ce réseau en Ile-de-France. Le RCO permet quant à lui d'évaluer les améliorations de l'état des masses d'eau dégradées et susceptibles de ne pas répondre à leurs objectifs environnementaux. Le programme analytique est donc adapté pour évaluer l'impact des pressions identifiées. Ce réseau comporte 127 stations (incluant celles du RCS) pour les cours d'eau franciliens.

Dans la majorité des cas, le nombre de prélèvements pour l'analyse des micropolluants est de l'ordre de 12 campagnes sur le RCS (avec quelques exceptions à 24 campagnes sur certains grands cours d'eau) et de 6 campagnes sur le RCO.

## 1 / Un état complexe à caractériser

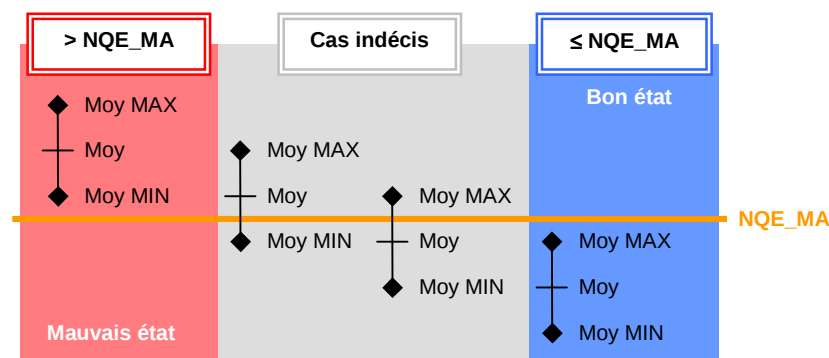
La caractérisation de l'état des milieux aquatiques vis-à-vis des micropolluants est complexe et doit tenir compte de nombreuses incertitudes : variabilité des prélèvements ponctuels ; incertitudes sur les opérations de prélèvement, de conditionnement et de transport des échantillons ; sensibilité des méthodes analytiques utilisées, etc.

Les règles d'évaluation de l'état chimique des eaux de surface ont été décrites dans l'arrêté ministériel du 25 janvier 2010 modifié<sup>8</sup>. Pour chacune des 41 substances visées par l'article 16 de la DCE et listées dans ses annexes IX et X, les concentrations mesurées sont comparées à une ou deux Normes de Qualité Environnementale (NQE) : en Moyenne Annuelle (MA) ou en Concentration Maximale Admissible (CMA) dans l'eau. Toutes ces normes s'appliquent sur eau brute, à l'exception des métaux pour lesquels elles se rapportent à la fraction dissoute (après filtration à 0,45 micromètre). Le bon état chimique est atteint dès lors que les NQE ne sont pas dépassées pour l'ensemble des concentrations en substances ou famille de substances.

### Pour aller plus loin...

#### Comment évaluer l'état chimique lorsque la NQE d'une substance est inférieure à sa limite de quantification (LQ) ?

Les règles d'évaluation de l'état chimique doivent parfois être adaptées pour prendre en considération les difficultés analytiques inhérentes à certaines substances qui présentent des valeurs de NQE bien en deçà des limites actuelles de quantification dans l'eau (LQ). Pour ces substances, il n'est pas toujours possible de conclure quant au respect du bon état. On procède alors à un encadrement de leurs moyennes annuelles en concentration, calculées en fonction des limites de quantification utilisées. Comme schématisé en Figure 3, on ne conclut qu'en cas de résultat robuste et on accepte un état non défini dans le cas contraire.



La Moy MAX correspond à la valeur maximale de la moyenne, calculée en remplaçant les mesures non quantifiées par la Limite de Quantification (LQ), tandis que la Moy MIN représente sa valeur minimale, calculée en remplaçant les mesures non quantifiées par 0. La moyenne (Moy) est calculée en remplaçant les valeurs non quantifiées par  $LQ/2$ , à l'exception des groupes de substances où l'on remplace par 0 (il y a alors l'égalité Moy = Moy MIN).

Figure 3 : Logigramme d'attribution de l'état chimique avec encadrement de la concentration moyenne annuelle.

<sup>8</sup> Arrêté du 25 janvier 2010 modifié relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R.212-10, R.212-11 et R.212-18 du code de l'environnement.

## 2 / Des exigences renforcées pour les laboratoires d'analyses

Pour tendre vers des résultats de plus en plus robustes et conclusifs, la directive 2009/90/CE du 31 juillet 2009<sup>9</sup> (dite directive QA/QC) impose désormais aux laboratoires qui réalisent les analyses de surveillance d'atteindre des limites de quantification au plus égales au tiers de la NQE et de présenter une incertitude maximale de 50% sur les résultats. Cette règle est reprise dans l'arrêté « agrément » du 27 octobre 2011<sup>10</sup>. L'analyse des données des deux laboratoires prestataires des campagnes 2008 à 2011 montre que ces conditions ne sont pas remplies pour une vingtaine de substances, avec divers degrés d'incertitude (Tableau 1).

Substance	NQE-MA (µg/l)	LQ LABO <sub>1</sub> (µg/l)	LQ LABO <sub>2</sub> (µg/l)	LQ <sub>1</sub> /NQE (%)	LQ <sub>2</sub> /NQE (%)
Chlorpyrifos	0,03	0,020	0,030	<b>0,6667</b>	<b>1</b>
Endosulfan	0,005	0,002	0,010	<b>0,4</b>	<b>2</b>
Hexachlorocyclohexane	0,02	0,004	0,080	0,2	<b>4</b>
Pentachlorobenzène	0,007	0,010	0,003	<b>1,43</b>	<b>0,43</b>
Trifluraline	0,03	0,030	0,020	<b>1</b>	<b>0,67</b>
Cadmium	0,25	0,150	1,000	<b>0,6</b>	<b>4</b>
Mercurure	0,05	0,500	0,500	<b>10</b>	<b>10</b>
Diphényléthers bromés	0,0005	0,00005	0,00730	0,1	<b>14,6</b>
Chloroalcanes C10-13	0,4	10,000	0,400	<b>25</b>	<b>1</b>
Di(2-éthylhexyl)phthalate	1,3	0,100	1,000	0,077	<b>0,77</b>
Nonylphénol	0,3	0,100	0,300	<b>0,33</b>	<b>1</b>
Octylphénol	0,1	0,010	0,050	0,1	<b>0,5</b>
Trichlorométhane	2,5	1,000	0,500	<b>0,4</b>	0,2
Benzo(b,k)fluoranthène	0,03	0,010	0,010	<b>0,33</b>	<b>0,33</b>
Benzo(g,h,i)+Indeno(1,2,3-cd)	0,002	0,015	0,010	<b>7,5</b>	<b>5</b>
Composés du tributylétain	0,0002	0,00488	0,00010	<b>24,4</b>	<b>0,5</b>
Trichlorobenzènes	0,4	0,900	0,750	<b>2,25</b>	<b>1,88</b>
Hexachlorobenzène	0,01	0,001	0,010	0,1	<b>1</b>
Hexachlorobutadiène	0,1	0,010	0,100	0,1	<b>1</b>
Pesticides cyclodiènes	0,01	0,004	0,030	<b>0,4</b>	<b>3</b>

**Tableau 1 :** Liste des substances où la limite de quantification est supérieure à 30% de la NQE (en gras) (sur fond rose celles pour lesquelles la LQ est supérieure à la NQE).

## 3 / Une liste évolutive de substances à prendre en compte

Les textes européens prévoient une révision de la liste des substances dangereuses et prioritaires tous les 4 ans. Toutefois, cette liste a fait l'objet d'une seule révision en 2008<sup>11</sup> depuis sa première adoption le 20 novembre 2001<sup>12</sup>. La révision de cette liste a pour but d'étendre le champ de substances à considérer et à prendre en compte les progrès scientifiques, notamment en matière d'écotoxicologie, en révisant les NQE.

Annoncée initialement pour début 2011, un projet de directive<sup>13</sup> a fait l'objet de débat au conseil de l'Union européenne et au Parlement européen en 2012. Le projet de texte proposé par la Commission européenne complète la liste de 15 nouvelles substances, à considérer pour le prochain plan de gestion (2016-2021), et assorties de NQE applicables à l'eau et/ou au biote<sup>14</sup>. Cette directive a été adoptée par le Parlement européen le 29 novembre 2012, et devrait être définitivement aboutie en mai-juin 2013.

### Pour en savoir plus... sur la Directive NQE

Parmi les nouvelles substances proposées figurent des produits phytopharmaceutiques (aclonifène, bifénox, cyperméthrine, dicofol, heptachlore et quinoxifène), des biocides (cybutryne, dichlorvos, terbutryne), des produits chimiques industriels (acide perfluorooctanesulfonique (PFOS) et hexabromocyclododécane (HBCDD)), des dérivés de combustion (dioxines et composés de type dioxine) et des substances pharmaceutiques (17-alpha-éthinyloestradiol (EE2), 17-béta-estradiol (E2) et diclofénac). Pour les PCB, seuls les PCB de type dioxine sont concernés.

<sup>9</sup> Directive 2009/90/CE du 31 juillet 2009 établissant des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux.

<sup>10</sup> Arrêté du 27 octobre 2011 portant modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement.

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.

<sup>11</sup> Directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau.

<sup>12</sup> Décision n°2455/2001/CE du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau.

<sup>13</sup> Proposition de directive 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.

<sup>14</sup> Organisme vivant, animal ou végétal.



Ce projet de directive propose également :

- ◆ des modifications de classement pour le di(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP) et la trifluraline (passage en substances dangereuses prioritaires) ;
- ◆ des durcissements de NQE pour les diphényléthers bromés, le nickel, le plomb, l'anthracène, le fluoranthène, le naphthalène et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dangereux prioritaires.

De nouvelles NQE pour le biote, en plus de celles déjà existantes pour l'hexachlorobenzène, l'hexachlorobutadiène et le mercure, sont proposées pour le fluoranthène, les HAP et les diphényléthers polybromés. Par ailleurs, les normes sur eau sont supprimées pour les trois premières substances. Pour plus de détails, vous pouvez vous reporter à l'**Annexe 1**.

Pour chaque substance, une matrice par défaut est spécifiée aux fins de la surveillance, en fonction de ses propriétés intrinsèques. Le choix d'une autre matrice que celle spécifiée par défaut reste possible mais est subordonnée au respect des critères minimaux de performance des méthodes d'analyse définis dans la directive QA/QC du 30 juillet 2009.

La surveillance des micropolluants dans l'environnement aquatique peut s'effectuer sur trois matrices : l'eau, le sédiment et le biote. Selon les propriétés physico-chimiques des substances (**Annexe 2**) et l'objectif du suivi, une adaptation de cette surveillance est nécessaire. Dans le cas de suivi régulier de la contamination chronique du milieu, les substances dites hydrophiles seront préférentiellement recherchées dans l'eau tandis que les substances hydrophobes le seront plutôt dans les sédiments ou le biote (dites matrices intégratrices, c'est-à-dire permettant de suivre les tendances d'évolution des niveaux de contamination).

Enfin, ce projet de directive prévoit des dispositions spécifiques<sup>15</sup> pour les substances dites ubiquistes<sup>16</sup> et persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBDE, mercure, HAP, TBT, PFOS, dioxines, HBCCD et heptachlore) et établit une liste de vigilance en vue de collecter de façon ciblée des données de surveillance destinées à étayer les réexamens ultérieurs de la liste des substances prioritaires.

#### 4 / Un cas particulier : les polluants spécifiques de l'état écologique

Au-delà des 41 substances de l'état chimique communes à l'ensemble des Etats membres, la directive cadre sur l'eau demande aux Etats membres d'identifier des « polluants spécifiques » qui rentrent dans les critères d'évaluation de l'état écologique. Définis comme « substances dangereuses recensées comme étant déversées en quantité significative dans les masses d'eau de chaque bassin ou sous-bassin hydrographique », les polluants spécifiques de l'état écologique choisis pour la France sont au nombre de 9<sup>17</sup> (pour la métropole). Leur sélection repose sur des critères précis tels que leur prépondérance dans les eaux et l'existence de méthodes analytiques et de normes de qualité robustes (facteurs de sécurité inférieurs ou égaux à 10).

La liste des polluants spécifiques sera révisée et déclinée au niveau de chaque bassin en 2014, lors de la révision des règles d'évaluation de l'état des masses d'eau, pour être mise en œuvre dans le prochain cycle de gestion (2016-2021).

#### 5 / Des règles spécifiques pour les eaux souterraines

En ce qui concerne les eaux souterraines, la DCE fixe des dispositions générales pour leur protection et leur conservation, complétées par la directive fille 2006/118/CE du 12 décembre 2006<sup>18</sup>. Cette dernière précise les critères pour l'évaluation du bon état chimique ainsi que pour l'identification et l'inversion des tendances significatives et durables à la hausse des concentrations.

<sup>15</sup> Présentation séparée des informations relatives à l'état chimique de celles correspondant aux autres substances.

<sup>16</sup> Omniprésent.

<sup>17</sup> 4 métaux : arsenic, cuivre, chrome, zinc et 5 pesticides : oxadiazon, chlortoluron, linuron, 2,4 MCPA et 2,4 D.

<sup>18</sup> Cette directive devrait être révisée en 2013.

Cette directive fille est transposée en droit français par les arrêtés modifiés du 17 décembre 2008<sup>19</sup> et du 17 juillet 2009<sup>20</sup>.

La circulaire du 23 octobre 2012 vient expliciter la procédure d'évaluation de l'état chimique des eaux souterraines. Par ailleurs, une méthodologie nationale d'évaluation des tendances est en cours de déploiement, notamment dans le cadre de la mise à jour de l'état des lieux des SDAGE<sup>21</sup>.

Les substances qui entrent dans la définition de l'état chimique pour les eaux souterraines concernent pour l'essentiel les nitrates, les pesticides, les métaux et les Composés Organo-Halogénés Volatiles (COHV), tronc commun fixé aux niveaux européen et national (**Tableau 2**). D'autres substances, propres à chaque district hydrographique, à l'image des HAP, des PCB ou encore des BTEX<sup>22</sup>, complètent la liste nationale pour le bassin Seine Normandie.

Famille	Substance	Norme de qualité européenne (µg/l)	Valeur seuil nationale (µg/l)
	Nitrates	50 000	50 000
	Pesticide	0,1	0,1
Pesticides	Aldrine		0,03
	Dieldrine		0,03
	Heptachlore		0,03
	Heptachlorépoxyde		0,03
	Pesticides totaux	0,5	0,5
Métaux	Arsenic		10
	Cadmium		5
	Plomb		10
	Mercuré		1
COHV	Trichloroéthylène		10
	Tétrachloroéthylène		10
	Ammonium		500
	Sulfates		250 mg/l
	Chlorures		250 mg/l
	Conductivité		1000 – 1100 µS/cm

**Tableau 2 :** Liste des substances définissant l'état chimique des eaux souterraines au niveau national.

Des données se rapportant à la qualité des eaux souterraines sont accessibles au sein du Système d'Information et de Gestion Eaux Souterraines (SIGES) du bassin Seine Normandie (<http://sigessn.brgm.fr>).

Une campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines a été menée en 2011 à l'échelle nationale [6]. Cette investigation comprenait deux campagnes de prélèvements (hautes eaux au printemps et basses eaux à l'automne) et portait sur un éventail plus large de substances à rechercher par rapport à la surveillance usuelle menée sur le réseau DCE (notamment les produits de dégradation de pesticides et les substances émergentes), ceci dans le but de dresser un état zéro de la contamination pour ces molécules peu ou non surveillées. L'exploitation des résultats est en cours de finalisation et devrait donner lieu à une publication du BRGM, sous l'égide d'AQUAREF.

## 6 / Une mise en avant de l'écotoxicité à travers les NQE

Les notions se rapportant à l'écotoxicologie sont définies en **Annexe 3**.

La NQE est définie comme « la concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement ». Sa double composante environnementale et sanitaire se traduit par la valeur minimale des limites de qualité pour les organismes pélagiques<sup>23</sup> (PNEC<sup>24</sup> eau), les organismes benthiques<sup>25</sup> (PNEC sédiment),

<sup>19</sup> Arrêté du 17 décembre 2008 modifié le 2 juillet 2012 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines.

<sup>20</sup> Arrêté du 17 juillet 2009 modifié le 23 juillet 2012 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines.

<sup>21</sup> Développement d'outils d'aide à l'évaluation des tendances dans les eaux souterraines au titre de la DCE – Rapport final – Janvier 2013 (BRGM, ONEMA).

<sup>22</sup> Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène.

<sup>23</sup> Organismes vivant en pleine eau.

<sup>24</sup> PNEC : Predictive Non Effect Concentration.

l'empoisonnement secondaire des prédateurs (PNEC biote), la santé humaine par la consommation de produit de la pêche (PNEC santé humaine) et la consommation d'eau potable (PNEC eau potabilisable). Le raisonnement sous-jacent consiste en la protection des organismes les plus sensibles afin de protéger l'intégralité de l'écosystème (Figure 4).

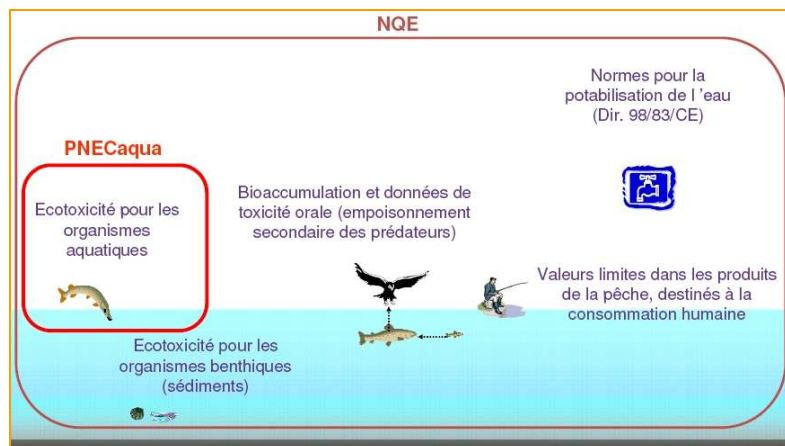


Figure 4 : Relation entre la NQE et les différentes PNEC (Source : INERIS)

A noter que les NQE des polluants spécifiques de l'état écologique correspondent actuellement à des PNEC eau, c'est-à-dire qu'elles n'intègrent pas l'empoisonnement secondaire des biotes. Une révision de ces seuils par l'INERIS doit être proposée pour prendre en compte ce phénomène en définissant des normes de qualité en concentration maximale admissible.

Un arrêté ministériel reprenant l'ensemble des NQE disponibles pour les substances pertinentes (DCE et non DCE) devrait être prochainement publié. Par ailleurs, l'ensemble des connaissances sur les propriétés physico-chimiques et écotoxicologiques des substances est détaillé sur le portail substances chimiques de l'INERIS : [www.ineris.fr/substances/fr](http://www.ineris.fr/substances/fr).

## 7 / Vers une utilisation de nouveaux outils dans la surveillance des cours d'eau ?

Au regard de certaines difficultés analytiques et des variabilités des échantillons d'eau, la pertinence de ce support analytique est remise en cause. Si les matrices « sédiment » et « biote », déjà utilisées mais de façon marginale, attendent des protocoles d'échantillonnages standardisés et des NQE associées, d'autres procédés de suivi de la qualité de l'eau, notamment l'échantillonnage passif, se développent en parallèle via les mésocosmes<sup>26</sup>, apportant des informations complémentaires aux mesures classiques [7].

Pour plus de détails sur le développement des autres procédés de suivi de la qualité de l'eau, vous pouvez vous reporter à l'Annexe 5.

<sup>25</sup> Organismes vivant à proximité des fonds, au contact des sédiments.

<sup>26</sup> Les mésocosmes sont des dispositifs expérimentaux autosuffisants dans lesquels vont pouvoir être testés des scénarii définis en fonction des questions posées. Sans chercher à imiter des conditions écologiques réelles, leurs échelles restent plus représentatives que les microcosmes utilisés classiquement.



# FOCUS 1 : Les métaux

## 1 / Des sources multiples et diffuses

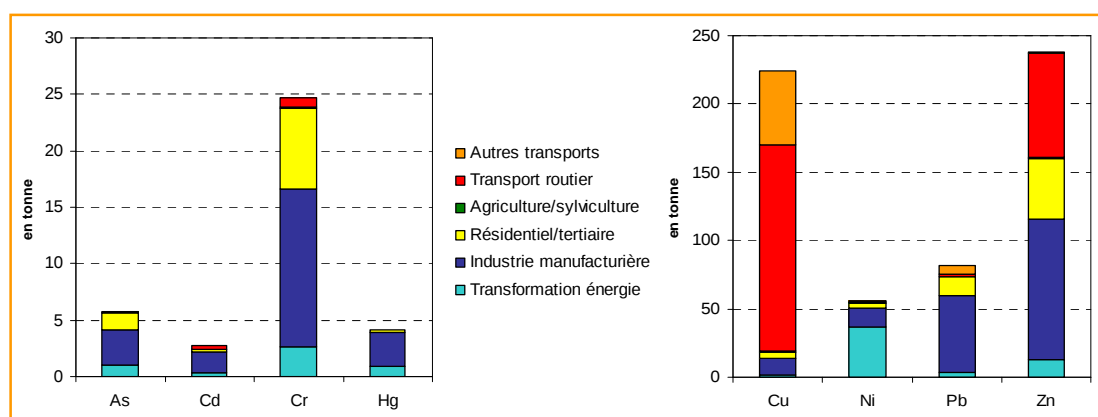
Présents dans la nature<sup>27</sup>, les métaux ont fait l'objet d'une utilisation massive et mondiale depuis le XIX<sup>e</sup> siècle qui est venue augmenter les concentrations dans le milieu. Les sources de contamination sont multiples, depuis les rejets d'effluents et de poussières lors des traitements industriels des minerais, leur utilisation pour certains types d'activités, jusqu'à leur lessivage par les eaux de ruissellement. Les métaux dits DCE sont au nombre de 8, leurs principaux usages identifiés sont listés dans le **Tableau 3**.

Etat	Substance	Principaux usages actuels et passés
Etat chimique	Cadmium	Fabrication d'alliages spéciaux, d'accumulateurs, de pigments colorés, traitements de surface
	Mercur	Electrotechnique, électrolyse, fabrication de produits pharmaceutiques, de biocides, de catalyseurs, d'amalgames dentaires, transformation des pâtes à papier
	Nickel	Industrie chimique, fabrication de batteries, de pigments et d'ustensiles de cuisine, traitement de surface
	Plomb	Fonderie, raffinage, batteries d'accumulateurs
Etat écologique	Arsenic	Industrie du verre, des semi-conducteurs, des colorants, des alliages spéciaux, fabrication de pesticides et de produits cosmétiques
	Chrome	Fabrication d'alliages, galvanoplastie, tannage, pigmentation et traitement du bois, pesticides, engrais phosphatés, produits d'entretien domestiques
	Cuivre	Industries chimiques ou électroniques, traitement de surface, peintures, phytosanitaires
	Zinc	Galvanisation, fabrication de pigments, de revêtement de protection, d'engrais, de produits dermatologiques et cosmétiques, plasturgie

**Tableau 3** : Principaux usages des métaux DCE.  
En rose figurent les métaux dangereux prioritaires et en jaune les métaux prioritaires.

Si les rejets ponctuels d'effluents industriels et urbains sont des sources d'émissions significatives en direction des milieux aquatiques, les dépôts atmosphériques, secs ou humides, constituent également une part non négligeable des flux métalliques dans les eaux de ruissellement.

Ainsi, la **Figure 6** montre des émissions atmosphériques importantes. A l'exception du cuivre pour lequel les émissions liées au transport – usure des plaquettes de freins et de caténaires – sont majoritaires, l'industrie manufacturière constitue le principal secteur d'émission des métaux visés par la DCE.



**Figure 6** : Estimation préliminaire des émissions dans l'air en métaux (en tonne) sur l'année 2011 en France.  
(Source : CITEPA / format SECTEN – avril 2012) [8]

Cette dispersion des métaux dans l'environnement est d'autant plus préoccupante qu'ils constituent, pour la plupart d'entre eux, un risque toxique pour les milieux naturels et l'homme (méthylmercure, chrome hexavalent, etc.).

<sup>27</sup> Le fond géochimique désigne la concentration naturelle d'un élément majeur ou trace dans un matériau géologique, résultant uniquement de son histoire géologique (sédimentation et diagenèse, pétrogenèse et minéralisations post-formation) (source : INRA).

Malgré tout, ces émissions sont en fort déclin depuis les années 90 (**Figure 7**), avec une diminution de l'ordre de 90% entre 1990 et 2009 pour le cadmium, le chrome, le mercure, le plomb et le zinc et de 60% pour l'arsenic et le nickel. Seul le cuivre enregistre des émissions stables sur cette période, avec une baisse inférieure à 10%.

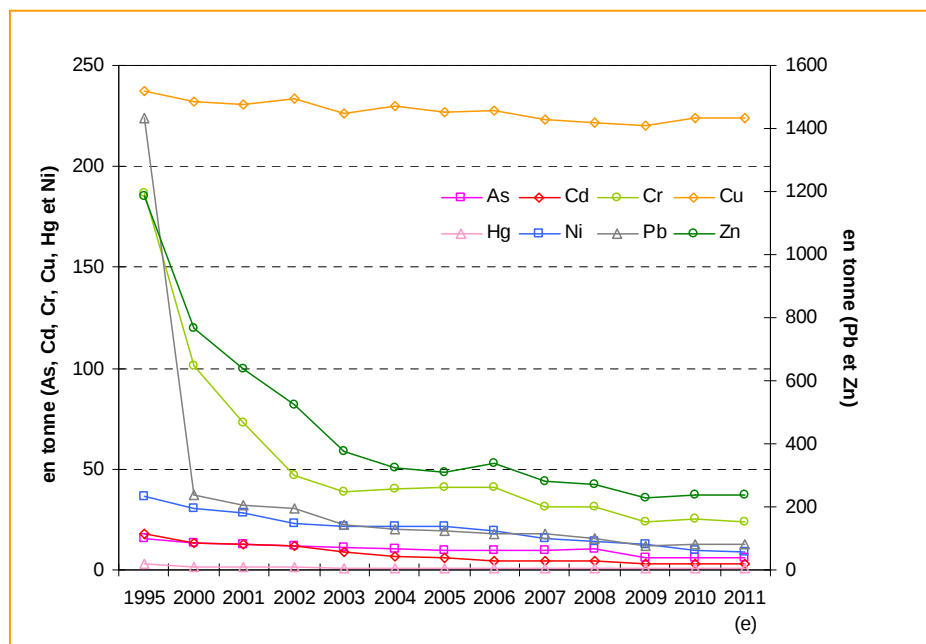


Figure 7 : Evolution des émissions dans l'air (en tonne) en France métropolitaine de 1995 à 2011. [8]

## 2 / Une contamination des eaux marquée par le cuivre et le zinc

La **Carte 1** présente le niveau de contamination des eaux de surface par les métaux de l'état chimique (Cd, Hg, Ni et Pb) pour les stations franciliennes de surveillance.

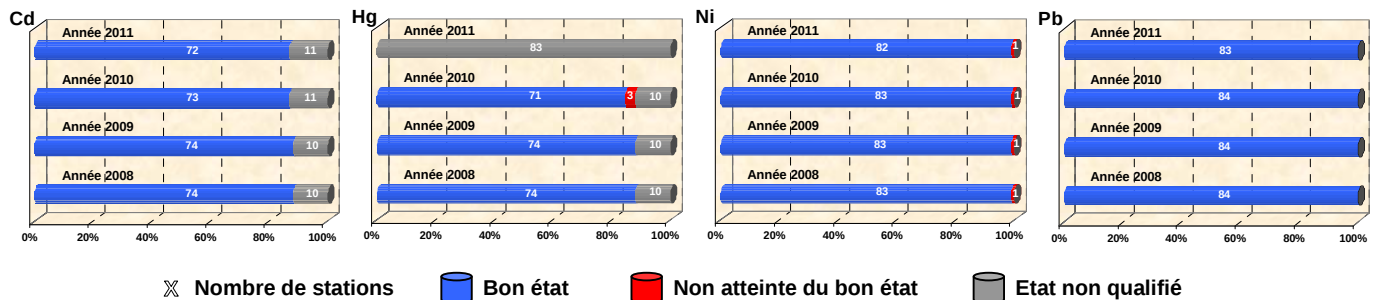
A l'exception de 3 stations présentant une contamination par le mercure en 2010 et la station de Presles-en-Brie sur la Marsange qui affiche des concentrations en nickel au-delà de la NQE depuis quelques années<sup>28</sup>, ces 4 métaux restent peu retrouvés dans les eaux. Toutefois, ce constat est à nuancer compte tenu des difficultés analytiques pour quantifier le mercure et le cadmium en dessous de leurs NQE (cf **Figure 8**).

Par ailleurs, une évolution à la baisse des NQE est envisagée par la Commission européenne pour le nickel, le plomb et le mercure. Si le projet de directive 2011/0429 est adopté en l'état, la NQE du nickel sera divisée par 5 (4 µg/l au lieu de 20 µg/l) et celle du plomb par 6 (1,2 µg/l au lieu de 7,2 µg/l) ce qui augmentera potentiellement le nombre de stations déclassées compte tenu des fréquentes quantifications de ces métaux dans les eaux franciliennes. Pour ce qui concerne le mercure, seule la NQE de 20 µg/kg sur le biote est retenue (actuellement, la NQE sur eau ne permet pas d'offrir un niveau de protection suffisant pour le milieu).

<sup>28</sup> Les fortes concentrations retrouvées en nickel (une moyenne de 23,5 µg/l entre 2008 et 2010 et de 54 µg/l en 2011) indiquent en tout état de cause une origine industrielle de ce flux dans ce bassin versant.



**Carte 1 :** Contamination des eaux superficielles par les métaux de l'état chimique en Ile-de-France.

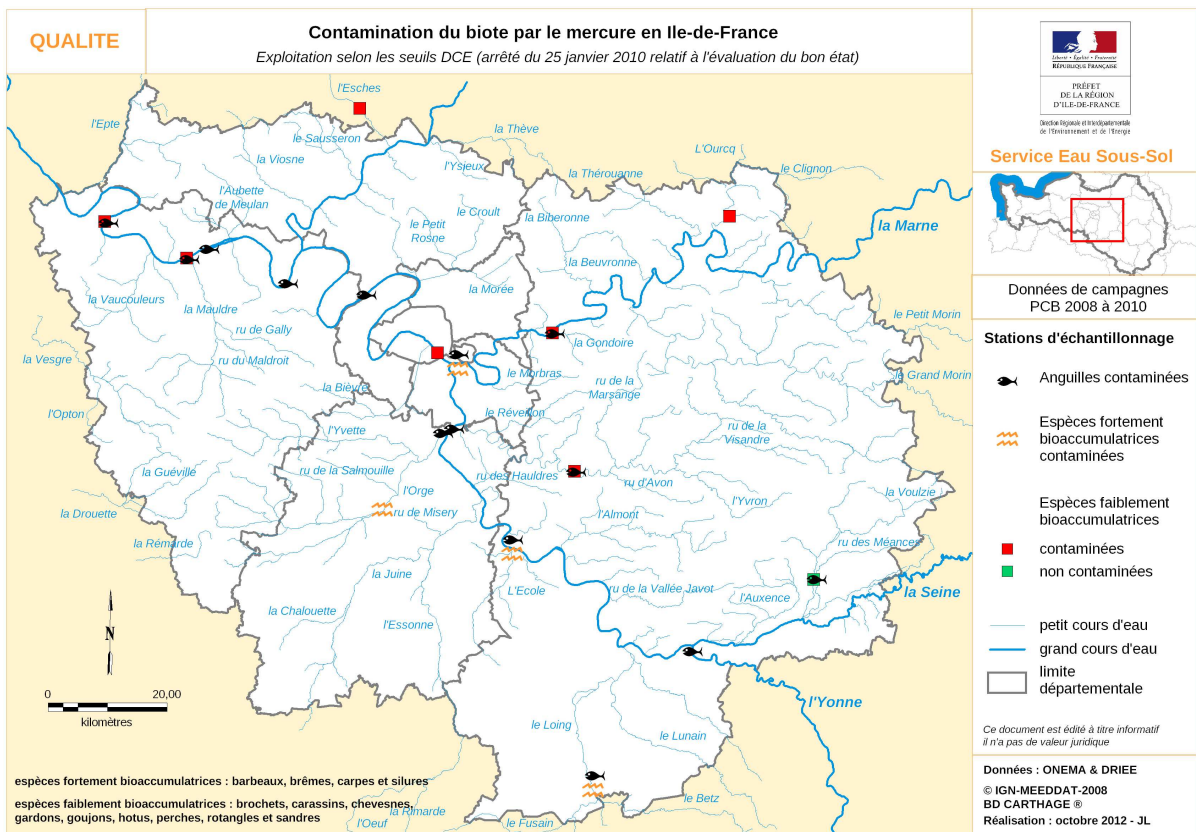


**Figure 8 :** Contamination des stations par les métaux de l'état chimique en Ile-de-France.

Les campagnes de prélèvements sur les poissons effectuées de 2008 à 2010 dans le cadre du plan PCB et pour lesquelles des analyses de contamination par le mercure ont été menées en parallèle permettent de compléter l'analyse de la contamination sur le biote. Elles révèlent une contamination latente des organismes vivants que les analyses sur eau ne permettent pas de mettre en évidence. Toutefois, cette NQE biote a été calculée à partir de données portant sur le méthylmercure, composé le plus toxique, ce qui tend à surestimer le risque quand on applique cette norme au mercure sous toutes ses formes.

Ainsi, sur les 19 stations de recherche pour l'Ile-de-France (**Carte 2**) :

- ◆ des anguilles ont été pêchées sur 14 stations, toutes présentant une contamination ;
- ◆ des espèces fortement bio accumulatrices ont été pêchées sur 4 stations, toutes présentant une contamination ;
- ◆ des espèces faiblement bio accumulatrices ont été pêchées sur 9 stations, avec des dépassements de la NQE biote pour 8 stations.



Carte 2 : Contamination du biote (poissons) par le mercure en Ile-de-France.

La **Carte 3** présente le niveau de contamination des eaux de surface par les métaux polluants spécifiques de l'état écologique : Cu, As, Zn et Cr. On observe des déclassements sur de nombreuses stations dus à la présence de cuivre et de zinc, notamment sur la Seine et les cours d'eau péri-urbains en frange de la petite couronne.

Ces résultats corroborent ceux du PIREN Seine dont les récents travaux [9] sur les métaux ont conclu à un enrichissement de certains métaux – notamment le cuivre et le zinc, qualifiés de métaux urbains – lors de leur passage dans l'agglomération parisienne.



Carte 3 : Contamination des eaux superficielles par les métaux de l'état écologique en Ile-de-France.

La Figure 9 révèle une présence significative de cuivre et de zinc sur les cours d'eau franciliens. Le cuivre est à l'origine du déclassement de près de 35% des stations en moyenne ces quatre dernières années (avec 21% des stations non qualifiées car le métal était recherché sur eau brute) tandis que le zinc avoisine 15% des stations déclassées.

Comme particularité, la station de Presles-en-Brie sur la Marsange est la seule à présenter un déclassement pour le chrome (avec une concentration moyenne de 4 µg/l pour ces quatre dernières années), laissant présumer une origine industrielle.

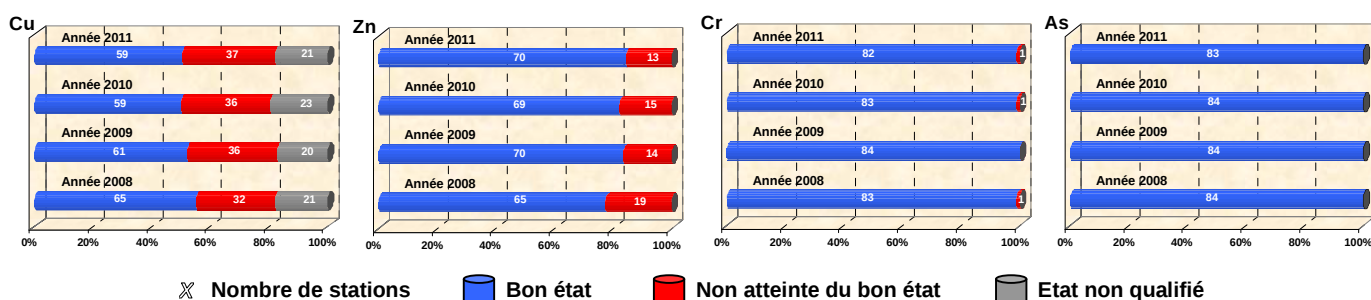


Figure 9 : Contamination des stations par les métaux de l'état écologique en Ile-de-France.



#### Pour en savoir plus... sur les travaux de l'Observatoire des Polluants URbains en Ile-de-France (OPUR)

L'OPUR a pour objectif d'améliorer les connaissances concernant les sources, les caractéristiques et les mécanismes de génération et de transport de polluants et de micropolluants dans les systèmes d'assainissement. Cet observatoire est soutenu par l'Agence de l'eau Seine-Normandie, le SIAAP et les départements des Hauts-de-Seine et du Val-de-Marne.

Les travaux OPUR ont démontré que les évènements pluvieux occasionnent, pour les métaux, une variabilité de la répartition entre les fractions dissoutes et particulaires dans les eaux de ruissellement [10]. Ceci est notamment vérifié pour le zinc dont la fraction dissoute, déjà majoritaire dans les eaux de ruissellement de toitures, augmente au cours d'un épisode pluvieux.

Les travaux OPUR sur la caractérisation des eaux urbaines de temps de pluie ont permis de quantifier les flux de polluants prioritaires véhiculés par les eaux pluviales [11]. Ainsi, et indépendamment du type d'occupation de sol, les eaux pluviales génèrent des flux comparables, avec des concentrations médianes comprises entre 0,1 et 1 µg/l. Beaucoup des substances identifiées sont ubiquistes car relevées à la fois dans les eaux pluviales et dans les eaux usées. Il s'agit essentiellement des HAP, PCB, alkylphénols, métaux (Pb, Cr, Cu, Zn), pesticides (AMPA) et DEHP. Les eaux pluviales strictes se distinguent toutefois par une concentration en pesticides plus importante.

Le ruissellement est le principal contributeur (entre 70 et 90% selon les substances) de la pollution des eaux pluviales urbaines par rapport aux retombées atmosphériques. Ceci explique que la pollution dans les eaux pluviales est essentiellement particulaire, alors qu'elle est mieux répartie entre les phases dissoutes et particulaires pour les eaux usées de temps sec. Ce constat est d'autant plus vrai pour les HAP, les PCB, les organoétains et les métaux (à l'exception du Zn), tandis que les phtalates, les pesticides et les alkylphénols ont une répartition plus équilibrée entre les deux phases.

### 3 / Une contamination historique des sédiments qui reste stable

En l'absence de critère réglementaire d'évaluation pour les sédiments, les résultats ont été confrontés à titre indicatif aux seuils de Recommandations Canadiennes pour la Qualité des Sédiments (RCQS) pour la protection de la vie aquatique, établies en 2007 [12] et reprises en **Annexe 4**. Ces recommandations permettent d'évaluer les effets biologiques potentiels sur les organismes des substances associées aux sédiments et fournissent, à ce titre, un outil d'évaluation de la toxicité des sédiments plus discriminant que l'ancienne grille SEQ-Eau.

La **Carte 4** présente les degrés de contamination par les huit métaux DCE (Cd, Hg, Ni, Pb, As, Cr, Cu, Zn) des sédiments franciliens. Conséquence d'une activité industrielle importante et ancienne, les sédiments de la Seine et des cours d'eau péri-urbains affichent une dégradation plus marquée, avec des seuils avoisinant les Concentrations d'Effets Fréquents (CEF). Toutefois, la variabilité temporelle demeure importante dans les niveaux de contamination, résultant plutôt d'un artefact du prélèvement des sédiments que d'une dégradation ou d'une amélioration de leur état.

Les métaux déclassant le plus les sédiments selon ces seuils sont le mercure et le plomb, suivis du zinc.



Carte 4 : Contamination des sédiments par les huit métaux DCE en Ile-de-France.

#### 4 / Une toxicité des métaux différente selon leur biodisponibilité

Si la toxicité de ces métaux est notoire, l'impact de leur concentration dans les milieux dépend de leur biodisponibilité, c'est-à-dire leur propriété à être directement assimilable par les organismes vivants. La diversité des formes moléculaires des complexes métalliques, appelée spéciation<sup>29</sup>, varie selon les conditions physico-chimiques du milieu (pH, Matières Organiques Dissoutes (MOD), certains ions tels que le calcium, les carbonates, etc.). [13] Il est usuel d'associer la biodisponibilité d'un métal à sa concentration en métal ionique libre, c'est-à-dire en métal dissous et faiblement complexé (cf Figure 10).

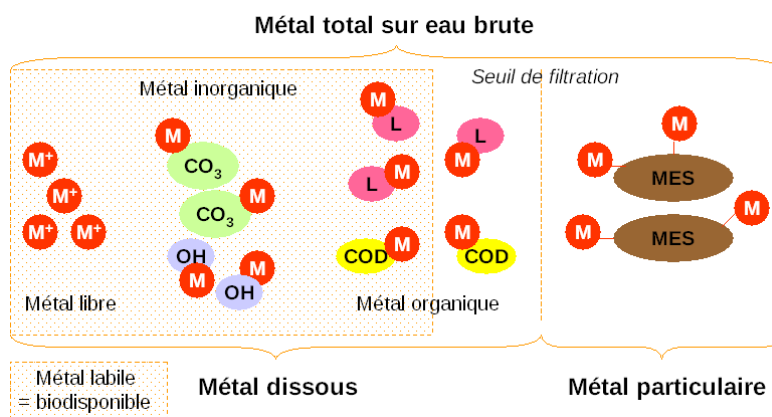


Figure 10 : Représentation schématique de la spéciation des métaux en milieu aquatique.

A ce jour, la fraction biodisponible des métaux ne fait pas encore l'objet d'une évaluation lors des campagnes à grande échelle sur les réseaux de surveillance DCE. Toutefois, le fait d'analyser les métaux dans la fraction dissoute (eau filtrée) permet déjà d'approcher la part mobilisable et prédire la toxicité envers les organismes pélagiques.

<sup>29</sup> Distinction entre les différentes formes de liaisons possibles d'un élément dans un environnement donné.

Il faut noter toutefois que les NQE existantes n'ont pas toutes été établies pour prendre en compte des conditions de biodisponibilité élevée. Ainsi, tout correctif de biodisponibilité appliqué à un résultat doit être comparé à une NQE caractéristique des conditions de biodisponibilité choisie (soit des NQE beaucoup plus faibles, notamment pour le nickel et le zinc).

**Pour en savoir plus... sur les travaux de l'INERIS et du PIREN Seine**

Des modèles existent pourtant pour évaluer les risques de certains métaux (notamment Cu, Zn et Ni), à l'instar du modèle du ligand biologique (BLM) [14]. L'INERIS travaille sur ce sujet depuis 2008<sup>1</sup> et devrait publier un guide technique sur l'utilisation des modèles de prise en compte de la biodisponibilité des métaux traces dans le cadre de la DCE.

Plusieurs études du PIREN Seine [15, 16] ont démontré l'influence de la matière organique d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux traces dans les milieux aquatiques. Ainsi, dans les milieux fortement anthropisés, la prépondérance des rejets urbains – contenant principalement de la MOD hydrophile, plus complexante – tend à diminuer le caractère hydrophobe de la MOD présent dans les cours d'eau. Cette MOD hydrophile, riche en azote et en soufre, présente de nombreux sites fixateurs pour les métaux, diminuant ainsi leur biodisponibilité. Toutefois, cette MOD hydrophile étant biodégradable, un risque de relargage des métaux n'est pas à exclure à moyen terme.

**5 / Une prise en compte du fond géochimique encore à définir**

La DCE permet également de tenir compte des concentrations de fond naturelles (bruit de fond géochimique) pour évaluer les résultats d'analyse des métaux. Toutefois, les connaissances sur ce sujet demeurent encore partielles, c'est pourquoi l'IRSTEA conduit une étude sur 4 ans (2011-2014) visant à déterminer le fond géochimique pour les métaux dans les eaux de surface continentales (dans des bassins de référence subissant une pression anthropique faible ou nulle). Au delà de la définition d'une méthodologie commune, cette étude doit permettre d'acquérir des données de fond géochimique sur des zones prioritaires d'actions.

Au niveau européen, le *Geochemical Atlas of Europe* de 2005 représente sous forme cartographique les bruits de fond géochimique pour plusieurs compartiments environnementaux tels que les rivières, les sédiments ou encore les sols (<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>). Si ces résultats ont le mérite d'approcher des ordres de grandeur, le maillage trop partiel du territoire n'en permet pas une utilisation opérationnelle au niveau local (cf. **Figure 11** prenant l'exemple du cuivre et du nickel).



**Figure 11 :** Bruit de fond géochimique (en µg/l) dans les cours d'eau pour le cuivre (à gauche) et le nickel (à droite). (Source : FOREGS 2005)

La géologie sédimentaire carbonatée du bassin versant explique des concentrations naturelles en métaux en Seine assez faibles.

Pour ce qui concerne le fond métallique dans les sédiments naturels du bassin de la Seine, des valeurs de référence ont été définies par le PIREN Seine en 2002 (**Tableau 4**).

Métaux	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Teneur (mg/kg)	0,22	40	15	0,03	16	20	60

**Tableau 4 :** Bruits de fond métallique dans les sédiments naturels du bassin de la Seine. (Source : PIREN Seine, 2009)

## FOCUS 2 : Les HAP

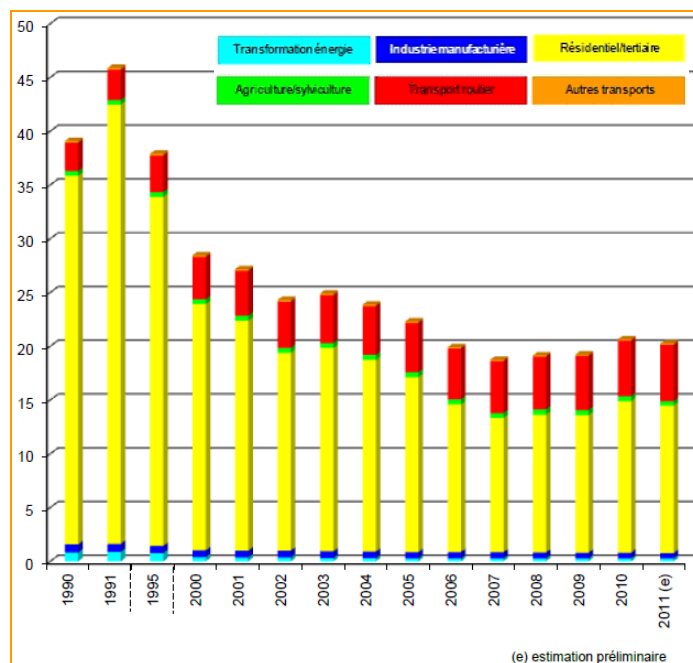
### 1 / Une origine essentiellement pyrolytique et atmosphérique

Bien que les émissions des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) puissent être d'origine naturelle, leur prépondérance dans l'environnement résulte de sources anthropiques, principalement d'origine pyrolytique<sup>30</sup> (Tableau 5).

Substance	Origine
Naphtalène	Pétrogénique
Acénaphylène	
Acénaphène	
Fluorène	
Phénanthrène	
Anthracène	Mixte
Fluoranthène	
Pyrène	Pyrolytique
Benzo(a)anthracène	
Chrysène	
Benzo(b)fluoranthène	
Benzo(k)fluoranthène	
Benzo(a)pyrène	
Dibenzo(a,h)anthracène	
Benzo(g,h,i)pérylène	
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	

**Tableau 5 :** Origine des 16 HAP classés prioritaires par l'US EPA (US Environmental Protection Agency).  
En rose figurent les HAP dangereux prioritaires de la DCE et en jaune les HAP prioritaires.

La Figure 12 indique que deux tiers des émissions atmosphériques sont imputables aux activités résidentielles et tertiaires, chauffage urbain notamment, et un quart au trafic routier – en particulier les véhicules diesel.



**Figure 12 :** Emissions atmosphériques par secteur en HAP (en tonne) en France métropolitaine.  
(Source : CITEPA / format SECTEN – avril 2012) [8]

<sup>30</sup> Les HAP retrouvés dans l'environnement sont principalement des composés de haut poids moléculaire, signature des combustions incomplètes des énergies carbonées.

Certains HAP sont de véritables traceurs d'un type de pollution. Ainsi, la dominance du chrysène et du benzo(k)fluoranthène indique une combustion du charbon, tandis que le benzo(g,h,i)pérylène et le phénanthrène sont issus des émissions automobiles. Les incinérations des ordures ménagères émettent quant à elles du phénanthrène, du pyrène et du fluoranthène. [17]

## 2 / Une dégradation généralisée par le couple benzo-indéno

Le lessivage de l'atmosphère, et surtout le ruissellement des eaux pluviales sur les chaussées, sont les principales voies de transfert des HAP lourds dans les milieux aquatiques.

La **Carte 5** présente le niveau de contamination des eaux de surface par ces HAP. Quel que soit le cours d'eau et le type d'occupation du sol qui le borde, la dégradation est homogène sur tout le territoire.

Ces émissions étant pour la plupart involontaires et difficiles à réduire dans des délais compatibles avec la DCE, une dérogation de report de délai d'atteinte du bon état à 2027 a été inscrite dans les SDAGE pour ces substances.



**Carte 5 :** Contamination des eaux superficielles par les HAP de l'état chimique en Ile-de-France.

Le principal responsable du déclassement est le couple benzo(g,h,i)pérylène/indéno(1,2,3-cd)pyrène avec 80% des déclassements en moyenne, les autres benzo- déclassent moins de 5% des stations (**Figure 13**). Ceci s'explique notamment par la très faible NQE de ce couple, imputable à un facteur de sécurité élevé<sup>31</sup>.

<sup>31</sup> Cette NQE repose sur un facteur de sécurité de 50 appliqué à une CE10 de *Ceriodaphnia dubia* de 0,08 µg/l pour le benzo(g,h,i)pérylène.



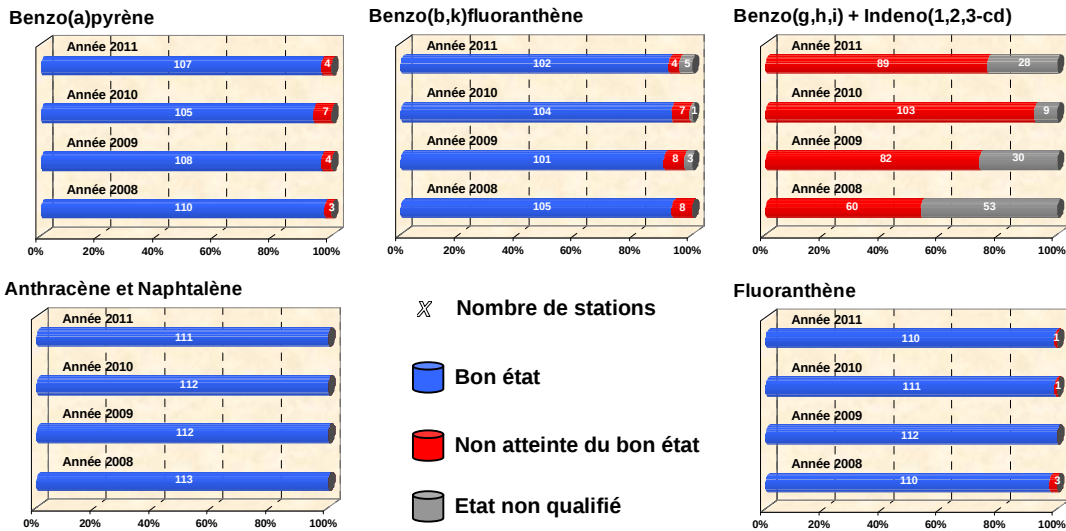


Figure 13 : Contamination des stations par les HAP en Ile-de-France.

### 3 / Une contamination des sédiments à l'image de celle des eaux

La Carte 6 présente les degrés de contamination par les seize HAP de l'US EPA des sédiments franciliens en fonction des seuils canadiens (Annexe 4). Ces fortes contaminations sont le témoignage de plusieurs décennies de dépôt d'hydrocarbures faiblement dégradés dans ces milieux anoxiques. Les HAP à l'origine de déclassements des sédiments sont cette fois plus nombreux que pour l'eau, avec cinq HAP principaux que sont le fluoranthène, le benzo(a)pyrène, le phénanthrène, le pyrène et le benzo(a)anthracène.

Ces HAP jouent un rôle prépondérant dans la génotoxicité des sédiments, induisant des risques de dommages à l'ADN, de mutations et de tumeurs chez les organismes aquatiques, notamment chez les invertébrés aquatiques (phytoplancton, zooplancton, bivalves, gastéropodes). La bioconcentration des HAP est en effet moindre chez les vertébrés du fait de leur dégradation par le système enzymatique.



Carte 6 : Contamination des sédiments par les seize HAP de l'US EPA en Ile-de-France.

# FOCUS 3 : Les pesticides

## 1 / Des substances actives essentiellement interdites d'usage

A la différence de nombreuses substances polluantes, les pesticides sont des produits de synthèse volontairement introduits dans l'environnement. A l'exception de l'isoproturon et du chlorpyrifos, tous les pesticides définissant l'état chimique sont interdits d'usage, la dernière interdiction étant celle du diuron et de la trifluraline fin 2008 (**Tableau 6**).

Ce constat est différent pour les pesticides classés comme polluants spécifiques synthétiques de l'état écologique qui sont toujours autorisés d'usage à ce jour.

Etat	Famille	Substance	Usage		Interdiction d'usage
Etat chimique	Triazines	Atrazine	Herbicide	Agricole	30/09/2003
		Simazine			24/09/2001
	Urées substituées	Diuron	Herbicide	Mixte Agricole	13/12/2008
		Isoproturon			-
	Organochlorés	Endosulfan	Insecticide	Agricole	30/05/2007
		Hexachlorocyclohexane			01/07/1998
		DDT			début 1970
		Aldrine			04/10/1994
		Dieldrine			04/10/1994
		Endrine			04/10/1994
		Isodrine			04/10/1994
		Hexachlorobenzène			1988
		Pentachlorobenzène			Pas d'usage
	Pentachlorophénol	2008			
	Chloroacétamides	Alachlore	Herbicide	Agricole	18/06/2008
Organophosphorés	Chlorfenvinphos	Insecticide	Agricole	31/12/2007	
	Chlorpyrifos			-	
Dinitroanilines	Trifluraline	Herbicide	Agricole	31/12/2008	
Etat écologique	Aryloxyacides	2,4 D	Herbicide	Mixte	-
		2,4 MCPA			-
	Urées substituées	Chlortoluron	Herbicide	Agricole	-
		Linuron			-
	Oxadiazolones	Oxadiazon	Herbicide	Agricole	-

**Tableau 6** : Présentation des familles de pesticides DCE.

*En rose figurent les pesticides dangereux prioritaires, en jaune les pesticides prioritaires et en brun les autres polluants.*

Des dérogations aux interdictions existent toutefois, permettant leur usage durant une saison culturale, à condition que les cultures soient menacées par « un danger imprévisible qui ne peut être maîtrisé par d'autres moyens » (cf article 8.4 de la directive 91/414, remplacé par l'article 53 du règlement 1107/2009).

De plus, certains de ces pesticides sont inscrits dans d'autres listes internationales :

- ◆ aldrine, DDT, dieldrine, hexachlorocyclohexane, hexachlorobenzène, pentachlorophénol, alachlore et endosulfan sur la liste PIC<sup>32</sup> (Prior Informed Consent Regulation, ou Information et Consentement Préalable) ;
- ◆ aldrine, DDT, dieldrine, endrine, hexachlorocyclohexane, hexachlorobenzène, pentachlorobenzène et endosulfan sur la liste des POP<sup>33</sup> (Polluants Organiques Persistants).

Il est à noter que les délais d'expiration d'autorisation de l'isoproturon, du 2,4 D et du glyphosate ont été reportés au 31 décembre 2015 par la directive 2010/77/UE du 10 novembre 2010.

<sup>32</sup> Issue de la convention de Rotterdam, cette liste regroupe des substances chimiques dangereuses faisant l'objet d'un commerce international pour lesquelles une procédure de consentement préalable en connaissance de cause s'applique afin d'encourager la transparence et le partage d'information sur les risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement.

<sup>33</sup> Issue de la convention de Stockholm qui vise à interdire ou restreindre certains polluants organiques persistants, c'est-à-dire des substances persistantes, bioaccumulables, toxiques et mobiles.

Au fil des années, les substances actives ont évolué. Plus sélectives, plus efficaces, les doses appliquées sont de plus en plus faibles. Pourtant, la pression polluante demeure très forte du fait de pratiques d'utilisation encore trop systématiques.

En 2008, la France a adopté le plan Ecophyto. L'Union européenne a réformé quant à elle en 2009 sa politique communautaire sur ce sujet en adoptant le « paquet pesticides ». Ainsi, la directive 2009/128/CE du 21 octobre 2009 instaure un cadre d'action pour parvenir à une utilisation des pesticides compatible avec le développement durable et réduire ainsi les risques liés aux pesticides ainsi que leur utilisation et ce, dans une mesure compatible avec la protection des cultures. Le règlement 1107/2009/CE du 21 octobre 2009 relatif à la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques conduit quant à lui à exclure les substances actives préoccupantes les plus toxiques pour la santé publique et l'environnement.

## 2 / Un bon état apparent qui masque une pression bien réelle

La **Carte 7** représente la contamination des rivières par les pesticides de l'état chimique. A l'exception de quelques stations fortement impactées, notamment l'Almont à Moisenay et l'Yvron à Courpalay, le niveau de contamination reste faible et montre une amélioration pour les deux dernières années.



**Carte 7 :** Contamination des eaux superficielles par les pesticides de l'état chimique en Ile-de-France.

La **Figure 14** montre que les principales substances responsables des déclassements sont les urées substituées, avec l'isoproturon et le diuron. Ce dernier est de moins en moins retrouvé dans les milieux suite à son interdiction en 2008. La présence élevée de ces deux substances et les déclassements de l'état chimique qui en découlent s'expliquent par leur forte mobilité dans les sols et par leur forte persistance dans le système eau/sédiment.

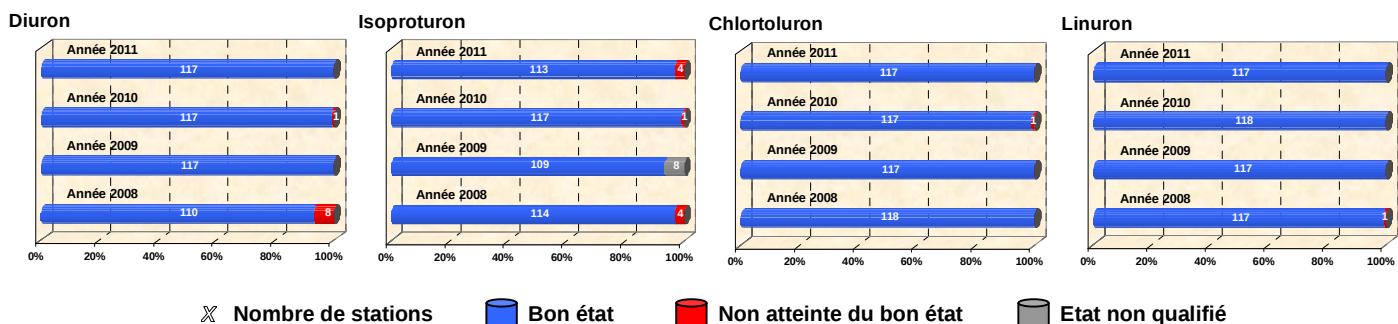


Figure 14 : Contamination des stations par les urées substituées en Ile-de-France.

La **Figure 15** présente le niveau de contamination pour les autres pesticides. Les déclassements restent marginaux mais il subsiste encore de nombreuses incertitudes sur le niveau de contamination de certains organochlorés du fait de limites de quantification trop élevées par rapport à leurs NQE.

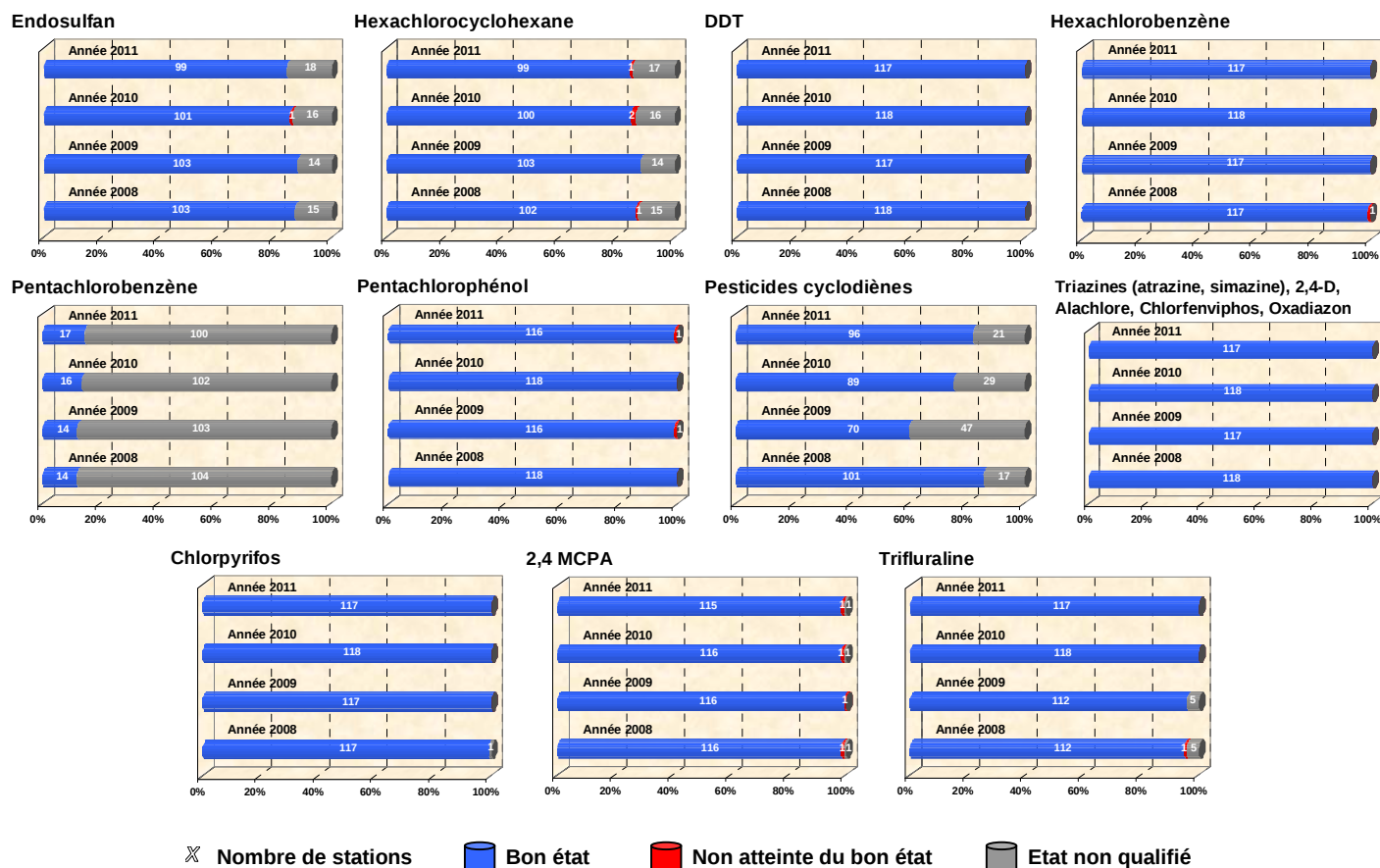


Figure 15 : Contamination des stations par les autres pesticides en Ile-de-France.



La **Carte 8** représente la contamination des rivières par les pesticides de l'état écologique. Seules quelques stations sont déclassées pour un pesticide et sur une année seulement. Il faut toutefois garder à l'esprit que, pour ces substances, les NQE correspondent initialement à des  $PNEC_{eau}$  et sont donc moins protectrices que les NQE établies pour l'état chimique. Une révision de ces seuils par l'INERIS est en cours et pourra conduire à des valeurs guides plus basses pour ces substances. Par exemple, le seuil pour le linuron passerait de 1 à 0,1  $\mu\text{g/l}$  tandis que celui du chlortoluron serait divisé par 50 (de 5 à 0,1  $\mu\text{g/l}$ ).



**Carte 8 :** Contamination des eaux superficielles par les pesticides de l'état écologique en Ile-de-France.

Ce constat de faible contamination par les pesticides ne traduit pas la réalité dans la mesure où il ne porte que sur les substances actives visées par la DCE, qui représentent une part très faible des substances utilisées et qui sont par ailleurs interdites pour la plupart. En Ile-de-France, la pression exercée sur les eaux de surface et souterraines par les produits phytosanitaires, quelque soit leur origine, reste très forte, comme le souligne la **Carte 9**. Ainsi, le dernier Info'phytos souligne la prépondérance dans les cours d'eau du glyphosate<sup>34</sup>, de son métabolite l'AMPA, du déséthyl-atrazine et de l'aminotriazole, à des teneurs responsables d'une qualité médiocre à mauvaise selon le SEQ-Eau de plus de la moitié des stations suivies. [18]

Au niveau national, les résultats sont similaires et montrent une présence généralisée des pesticides dans les eaux, avec 91% des points de suivi de la qualité des cours d'eau et 59% des points sur les eaux souterraines dans lesquels ont été quantifiés des substances actives phytosanitaires ou leurs métabolites. [19]

**agritox**

La base de données AGRITOX gérée par l'ANSES décrit les propriétés physiques et chimiques, la toxicologie, l'écotoxicologie et le devenir dans l'environnement des substances actives phytopharmaceutiques autorisées en France. Cette base présente également la réglementation associée. Elle peut être consultée directement à l'adresse <http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>.

<sup>34</sup> Herbicide le plus vendu dans le monde. Très soluble dans l'eau, il est fréquemment retrouvé dans les eaux de surface mais peu présent dans les eaux souterraines du fait de son adsorption sur les argiles.





Carte 9 : Contamination des eaux superficielles par l'ensemble des pesticides recherchés en Ile-de-France.

Si les pesticides agricoles restent majoritaires dans les quantifications, les herbicides mixtes ou urbains sont de plus en plus présents, à l'image du glyphosate et de l'AMPA<sup>35</sup>, le ruissellement sur les surfaces imperméabilisées étant leur principale voie de transfert via les collecteurs d'eaux pluviales. Les opérations visant à réduire l'usage des pesticides en milieu urbain sont ainsi essentielles pour contribuer à diminuer la pression des phytosanitaires sur les milieux. A noter que NatureParif présente sur son site une cartographie des collectivités qui sont engagées vers le « zéro pesticides »<sup>36</sup>. Le PIREN Seine a par ailleurs évalué l'impact de l'opération Phyt'Eaux Cités<sup>37</sup> vis-à-vis de la qualité de l'Orge. Cette opération a permis de diminuer de 50% les flux annuels de glyphosate et d'aminotriazole émis vers l'Orge entre 2008 et 2010. [20]

#### Pour en savoir plus... sur quelques outils d'aide à la décision

Pour aider les gestionnaires, plusieurs outils visant à déterminer la contamination des eaux par les pesticides en fonction des caractéristiques des substances actives sont disponibles ou en cours d'élaboration. L'outil SIRIS-Pesticides<sup>1</sup> permet par exemple de classer les substances phytosanitaires suivant leur potentiel à atteindre les eaux de surface ou souterraines.

Développé par l'INRA, le projet CEPAG (2010-2011) pour « Contamination des Eaux de surface par les Pesticides : évaluation de la part des Apports Gazeux aériens » vise à évaluer le niveau d'exposition de surfaces aquatiques à proximité de parcelles agricoles traitées en fonction des pratiques, des conditions pédo-climatiques et des produits.

Enfin, l'ANSES doit prochainement publier un guide synthétique sur le devenir des substances phytosanitaires dans l'optique de réaliser des études prédictives et explicatives de la qualité des eaux. Ce guide comprendra une vingtaine de fiches dédiées aux herbicides grandes cultures. Une plate-forme Internet sera mise en place en 2013 pour reprendre la base de données créée à partir des avis de l'Agence.

<sup>35</sup> En plus de la dégradation du glyphosate, l'AMPA proviendrait en partie (à hauteur de 20%) de la dégradation des phosphonates contenus dans les produits détergents et véhiculés par les eaux usées domestiques.

<sup>36</sup> <http://www.natureparif.fr/fr/aqir/acteurs-bio/666-cartographie>

<sup>37</sup> Phyt'eaux Cités est un programme de prévention des pollutions par les phytosanitaires (2007-2010) visant à sensibiliser les services communaux de voiries et espaces verts pour les inciter à limiter l'emploi de ces produits.

# FOCUS 4 : Les autres polluants organiques

## 1 / Des substances ubiquistes aux usages polyvalents

Ce chapitre traite des substances associées au groupe des polluants industriels tels que définis par les guides européens, bien que la majorité d'entre elles ait un mode de propagation allant au-delà du seul secteur de l'industrie. Elles sont listées dans le **Tableau 7**.

Famille	Substance
Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV)	Hexachlorobutadiène
	Tétrachlorure de carbone
	Tétrachloroéthylène
	Trichloroéthylène
	1,2 dichloroéthane
	Trichlorométhane
	Dichlorométhane
Alkylphénols	Nonylphénols
	Octylphénols
Phtalates	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)
Paraffines Chlorées à Chaîne Courte (PCCC)	Chloroalcane C10-C13
BTEX	Benzène
Chlorobenzènes	Trichlorobenzènes
Organostanneux	Tributylétain cation
Diphényléthers bromés	Pentabromodiphényléther (PBDE)

**Tableau 7 :** Présentation des familles des autres polluants organiques DCE.

En rose figurent les substances dangereuses prioritaires, en jaune les substances prioritaires et en brun les autres polluants.

Leur usage multiple dans les produits de consommation courante et leur caractère persistant expliquent leur large transfert dans les milieux aquatiques, comme le montre la **Carte 10**.



**Carte 10 :** Contamination des eaux superficielles par les polluants organiques hors pesticides en Ile-de-France.

## 2 / Des alkylphénols présents mais difficiles à qualifier

Les alkylphénols résultent de la dégradation des éthoxylates d'alkylphénols, produits industriels intermédiaires utilisés comme surfactants<sup>38</sup> non ioniques dans de multiples applications industrielles et domestiques : fabrication de détergents, désinfectants, industrie du textile, carburants, lubrifiants ainsi qu'utilisation directe dans la fabrication de matières plastiques (résines phénoliques et époxy). Par ailleurs, les nonylphénols sont utilisés comme adjuvants dans les produits phytopharmaceutiques.

La **Figure 16** représente la contamination des stations par les nonyl- et octylphénols. Si les octylphénols sont en moyenne très peu quantifiés et sans effet sur le déclassement des stations, l'évaluation de la contamination effective des milieux aquatiques par les nonylphénols est délicate en raison d'un décalage entre la substance recherchée et la substance correspondante à la NQE. En effet, le groupe analysé dans le réseau de surveillance correspond, dans la majorité des cas, aux « nonylphénols linéaires ou ramifiés » (code SANDRE 6598), alors que la substance dangereuse prioritaire de la DCE correspond au « 4-n-nonylphénol » (code SANDRE 5474)<sup>39</sup>. Ce dernier constitue un sous-ensemble du mélange technique des isomères nonylphénols à chaîne linéaire (code SANDRE 1957) et donc des nonylphénols totaux (code SANDRE 6598), ce qui explique que l'on peut statuer sur le bon état uniquement lorsque la concentration du groupe « nonylphénols linéaires » est inférieure à la NQE.



Figure 16 : Contamination des stations par les alkylphénols en Ile-de-France.

### Pour en savoir plus... sur les alkylphénols

Les alkylphénols sont présents dans l'environnement sous la forme d'un mélange de plusieurs isomères, qui diffèrent par le degré de ramification du groupe nonyl ou octyl. Les nonylphénols représentent à eux seuls environ 75 à 95% de la production des alkylphénols, le 4-nonylphénol étant majoritaire à 80% dans les mélanges commerciaux.

Leurs usages variés sont à l'origine de leur ubiquité dans l'environnement, accentuant les risques de toxicité chronique pour le vivant du fait de leurs propriétés bioaccumulatrices et de leurs interactions avec le système endocrinien (notamment pour le 4-nonylphénol, composé le plus œstrogène des alkylphénols). Actuellement, des restrictions globales de leurs usages sont à l'étude à travers le règlement REACH, portées par la Suède.

De par leurs propriétés chimiques, liées notamment à la présence d'une fonction alcool, ils présentent une solubilité dans l'eau assez importante pour des molécules considérées comme hydrophobes. Les rejets directs d'eaux usées et les rejets de stations d'épuration constituent des voies d'apport majeures d'alkylphénols dans les milieux aquatiques, au point que l'acide nonylphénoxyacétique (NP1EC) constitue un véritable traceur de l'assainissement [21].

<sup>38</sup> Tensio-actifs.

<sup>39</sup> Le 4-n-nonylphénol à chaîne linéaire (code SANDRE 5474) est une substance d'usage académique, qui ne représente en rien les émissions industrielles ou diffuses. Plus biodégradable que les nonylphénols à chaîne ramifiée (code SANDRE 1958), ils ne présentent pas de métabolites hormonomimétiques, à l'inverse de leurs isomères, et ne sont donc pas les plus pertinents à définir le bon état chimique. [22]

Aussi, des éclaircissements sont attendus de la Commission sur ce sujet. En effet, les codes CAS mentionnés pour les nonylphénols diffèrent d'une directive à l'autre. Dans la proposition de directive, le nonylphénol prioritaire correspondrait désormais aux nonylphénols linéaires (n° CAS 25154-52-3 ; code SANDRE 1957) – y compris les isomères 4-nonylphénol (n° CAS 104-40-5 ; code SANDRE 5474) – et au 4-nonylphénol (ramifié) (n° CAS 84852-15-3 ; code SANDRE 1958).

### 3 / Une forte dissémination des phtalates en milieu urbain

Les phtalates sont utilisés pour assouplir les plastiques et interviennent à ce titre comme additifs dans la production de nombreux plastiques, notamment les PVC. Dans cette famille, figurent le phtalate de diméthyle (DMP), le phtalate de diéthyle (DEP), le phtalate de di-n-butyle (DnBP), le phtalate de benzylbutyle (BBP) et le di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP), ce dernier étant de loin le plus utilisé (environ 80% de la production européenne).

La dispersion des phtalates dans les milieux aquatiques est avant tout d'origine diffuse, résultant de la dégradation des déchets à base de ces composés et au ruissellement sur les surfaces plastifiées en contenant. Si les phtalates sont biodégradables, ils sont davantage persistants dans les milieux aquatiques du fait de leur association aux sédiments (résistance à la dégradation aérobie). Considéré comme difficilement dégradable, le DEHP est celui qui se bioaccumule le plus dans les tissus et présente des effets de type perturbateur endocrinien.

La **Figure 17** montre une importante variabilité annuelle de la contamination des stations par le DEHP, avec près de 40% des déclassements en 2008 et 2010, fait non observé les autres années. Des études récentes du PIREN Seine montrent que la concentration en DEHP dans les eaux de surface semble être influencée par l'augmentation des précipitations, ce qui tend à démontrer que les apports par temps de pluie (retombées humides, ruissellements urbains, déversements) sont plus importants que les apports de temps secs. [23]

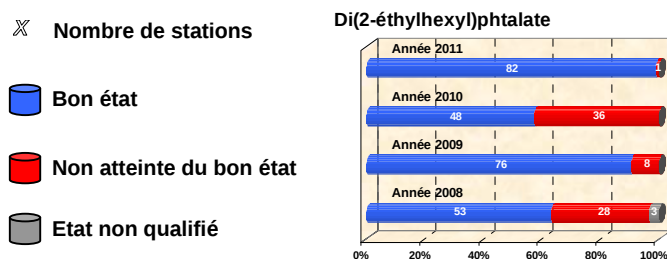


Figure 17 : Contamination des stations par le DEHP en Ile-de-France.

Ainsi, le profil pluviométrique de ces 4 dernières années en **Figure 18** peut expliquer en partie cette variabilité annuelle avec une pluviométrie mensuelle moyenne plus importante en 2008 (51,5 mm) et 2010 (55,8 mm) par rapport à 2009 (49,2 mm) et 2011 (46,2 mm).

A l'instar des HAP, une dérogation de report de délai d'atteinte du bon état à 2021 a été inscrite dans les SDAGE pour le DEHP, compte tenu des difficultés pour agir sur ces sources de pollution.

#### Pour en savoir plus... sur les phtalates

Certains phtalates comme le DnBP, le BBP et le DEHP font l'objet de réglementations limitant leur usage et leur quantité dans différentes utilisations. Ils ont par ailleurs été récemment inscrits à l'annexe XIV du règlement REACH1, signifiant leur interdiction de mise sur le marché ou d'utilisation en tant que substance ou mélange d'ici février 2015 en l'absence d'autorisation spécifique délivrée par l'ECHA (European Chemicals Agency).

Ces restrictions amènent les parlementaires européens à réfléchir à l'interdiction totale de ces substances dans les produits de consommation susceptibles d'entrer en contact avec la peau ou les muqueuses, à l'image de la position récente du Danemark. Actuellement, une substitution du DEHP par d'autres phtalates plus stables dans les matrices (le di-isononyl-phtalate (DINP) ou le phtalate diisodécylrique (DIDP)) ou encore par des citrates, est à l'étude, sous réserve de l'innocuité de ces produits de substitution.

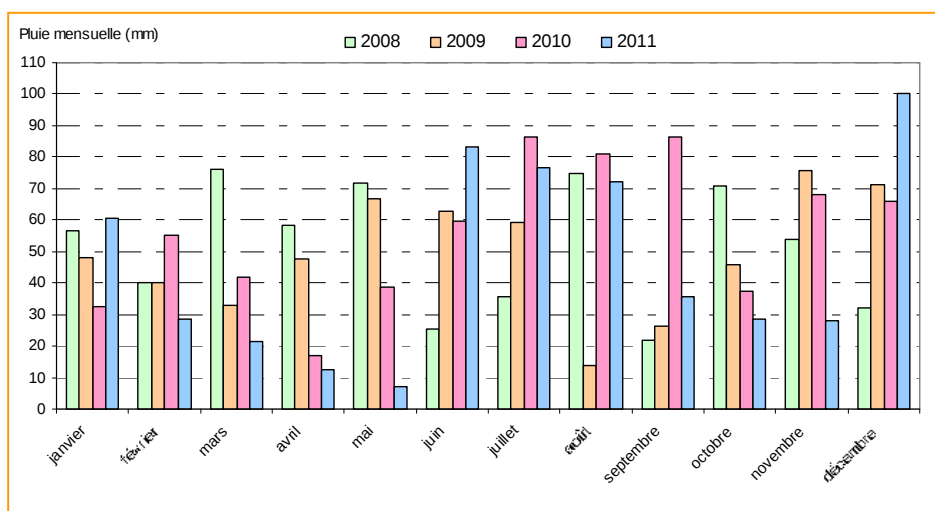


Figure 18 : Pluie mensuelle en Ile-de-France : moyennes des précipitations sur les 4 stations de Météo-France Paris-Montsouris, Melun, Trappes et Roissy (Source : Météo France).

#### 4 / Une surveillance partielle des diphényléthers bromés

Par leurs propriétés ignifuges (retardateur de flamme), les diphényléthers bromés (PBDE) sont utilisés comme additifs pour limiter les risques de propagation d'incendie dans les matériaux synthétiques (plastiques, mousses, résines, etc.) et ce, dans de nombreux usages (ordinateurs, télévisions, revêtement, textile, etc.).

La Figure 19 représente la contamination des stations par les PBDE. Leur interdiction depuis 2004 a conduit à une baisse significative de leur usage, évitant une contamination massive des milieux en Europe. Il faut noter toutefois la faible proportion de stations dans lesquelles les 6 congénères PBDE DCE<sup>40</sup> ont été recherchés. En effet, à l'exception des campagnes effectuées en 2010, très peu d'analyses ont porté sur le BDE 28 et le BDE 154.

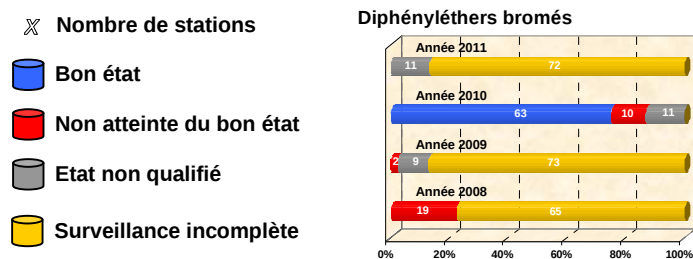


Figure 19 : Contamination des stations par les PBDE en Ile-de-France.

#### Pour en savoir plus... sur les PBDE

Trois grandes familles de mélanges de PBDE ont été commercialisées depuis les années 1970 : les mélanges penta-, octa- et décaBDE.

Ces substances sont ensuite relarguées, essentiellement par volatilisation passive, lors de l'utilisation, du vieillissement ou de la mise en décharge des produits. Le PIREN Seine a démontré ainsi l'importance du dépôt sec atmosphérique dans les flux de PBDE, notamment pour les plus légers. [24]

Aussi, devant le potentiel toxique de ces substances, les usages des PBDE ont été limités, voire interdits, en 2004 par l'Union européenne<sup>1</sup>, à l'exception de ceux des décaBDE. Par ailleurs, une restriction d'usage (à 0,1% en masse) sur les équipements électriques et électroniques<sup>1</sup> de tous les PBDE est effective depuis juillet 2006.

Reflète d'usages passés et actuels, les 7 congénères de PBDE les plus fréquemment retrouvés dans l'environnement sont les BDE47 (tétra-), BDE99 et BDE100 (penta-), BDE153 et BDE154 (hexa-), BDE183 (hepta-) et BDE209 (déca-). Toutefois, les études sur la contamination des diphényléthers bromés dans les milieux convergent vers la prépondérance du BDE 209 (représentant 90% du total des PBDE) dans les sédiments et dans les boues de stations d'épuration. [25] Ces derniers peuvent se décomposer en congénères plus faiblement bromés (débromination par photodégradation notamment) et plus toxiques pour l'environnement.

<sup>40</sup> BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153 et BDE 154



## 5 / Des efforts analytiques nécessaires pour le tributylétain et les chloroalcanes

Les composés organostanneux regroupent notamment le monobutylétain cation, le dibutylétain cation et le tributylétain cation. Ce dernier est de loin le plus toxique pour le milieu aquatique car il présente une action androgénique rendant stérile les femelles gastéropodes et les orientant vers le sexe mâle. Utilisés pour leurs propriétés biocides<sup>41</sup>, ils présentent une large gamme d'applications industrielles et domestiques (peintures antifouling des bateaux, industrie du textile, nettoyage des circuits de refroidissement, stabilisateur dans les plastiques (films alimentaires, PVC), etc.).

Les chloroalcanes C10-C13, couramment appelés Paraffines Chlorées à Chaîne Courte (PCCC) sont quant à eux essentiellement utilisés comme additifs lors de l'usinage du métal, plastifiants et retardateurs de flamme dans des peintures, revêtements et caoutchoucs.

La **Figure 20** représente la contamination des stations par ces deux composés. Seuls 15 à 20% des stations présentent un état qualifié, le reste des analyses ne permettant pas d'être conclusif du fait de LQ trop élevées (près de 25 fois les NQE pour ces substances).

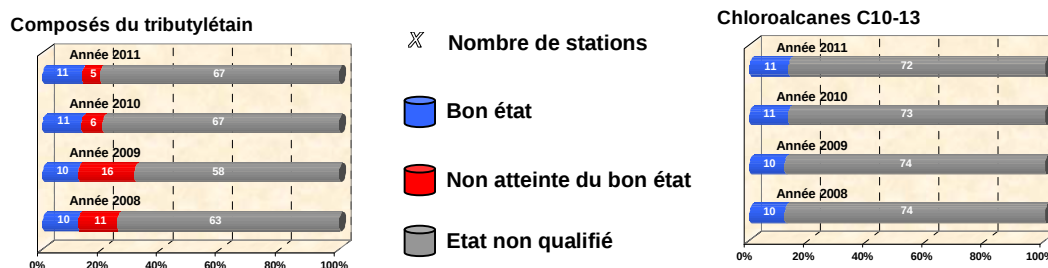


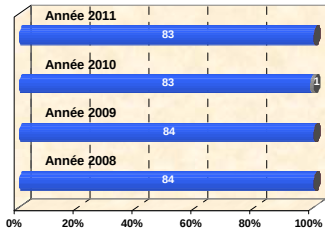
Figure 20 : Contamination des stations par les composés du tributylétain et les chloroalcanes C10-13.

## 6 / Des solvants halogénés instables dans les cours d'eau

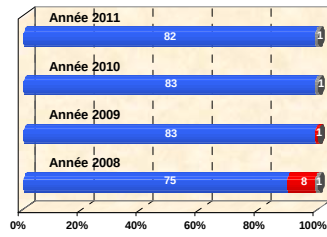
Les Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV) ainsi que le benzène sont largement utilisés comme solvants et additifs dans de nombreux produits domestiques et industriels de nettoyage (exemple du tétrachloroéthylène utilisé pour le nettoyage à sec), d'entretien et de bricolage du fait de leurs propriétés dégraissantes. Bien que faiblement biodégradables, leur forte volatilité et densité par rapport à l'eau induisent un faible temps de séjour dans les eaux superficielles (dispersion dans l'atmosphère ou migration rapide vers les nappes), ce qui explique le faible taux de quantification et de déclassement présenté en **Figure 21**.

<sup>41</sup> Substance active destinée à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles dans les secteurs non agricoles.

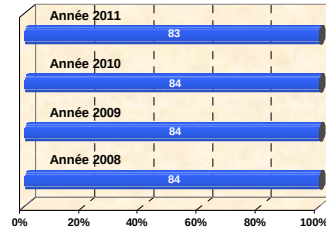
### Dichlorométhane



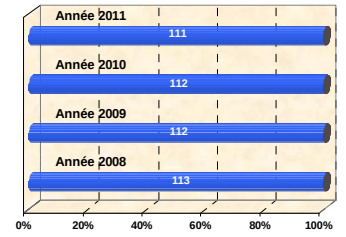
### Trichlorométhane



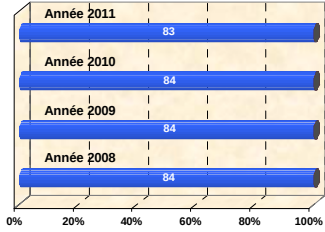
### 1,2-dichloroéthane



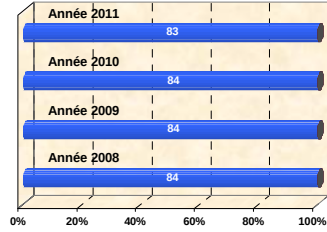
### Hexachlorobutadiène



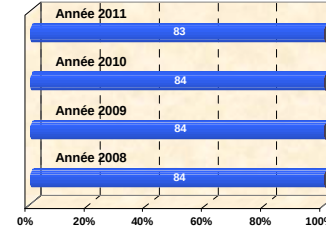
### Tétrachlorure de carbone



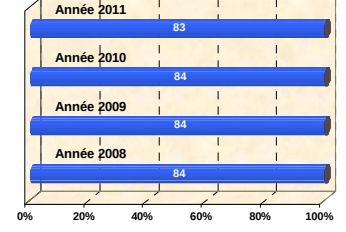
### Tétrachloroéthylène



### Trichloroéthylène




### Benzène



X Nombre de stations

 Bon état

 Non atteinte du bon état

 Etat non qualifié

### Trichlorobenzènes

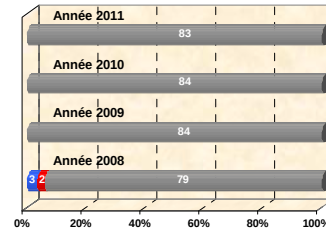
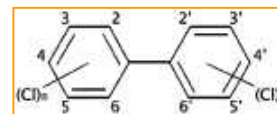


Figure 21 : Contamination des stations par les COHV et le benzène en Ile-de-France.

# FOCUS 5 : Les PCB

## 1 / Les PCB en trois mots

Également connus sous le nom de pyralènes, les PCB ou PolyChloroBiphényles sont des composés aromatiques chlorés synthétiques.



**Historique :** Longtemps utilisés dans l'industrie pour leurs qualités d'isolant électrique, de lubrifiant et d'ignifugeant, les PCB ont intégré de nombreux composés tels que les additifs, les produits d'imprégnation du bois et du papier, les condensateurs et les transformateurs électriques. Leur production et leur utilisation ont progressivement diminué depuis les années 1970 jusqu'à leur totale interdiction en 1987 au niveau national.

**Multiplés :** La famille des PCB regroupe 209 congénères, dont 7 sont dits indicateurs<sup>42</sup> du fait de leur prépondérance dans les produits contaminés. Ces 7 congénères représentent près de 80% des PCB totaux. Les propriétés physico-chimiques des PCB dépendent du nombre d'atomes de chlore mais aussi de leur position sur les cycles aromatiques.

**Bioaccumulables :** Très persistants et faiblement solubles dans l'eau, les PCB se sont progressivement accumulés dans les sols et les sédiments. Lipophiles, ils se concentrent dans les tissus lipidiques des espèces animales et s'accumulent par ingestion le long de la chaîne alimentaire.

Si leur toxicité aiguë est relativement faible, les effets chroniques sont avérés et résultent de leur accumulation. Classés comme perturbateurs endocriniens, mutagènes et cancérogènes probables pour l'homme, les PCB sont responsables d'effets néfastes chez l'animal (nocivité pour la reproduction, immunotoxicité et cancérogénicité). Leur toxicité peut varier d'un facteur 1 000 entre deux congénères. Ils sont classés comme Polluants Organiques Persistants.

La volatilisation des PCB et le transport atmosphérique sont considérés comme les principales voies de diffusion des PCB. Cette volatilisation est d'autant plus forte que les PCB sont légers et peu chlorés ; elle augmente avec la température. Du fait de leur forte stabilité dans l'atmosphère, ils peuvent être transportés sur de très longues distances et provenir de sources éloignées.

Ainsi, le compartiment atmosphérique joue un rôle prépondérant dans le transport et le devenir des PCB. Les concentrations dans les retombées totales sont par ailleurs en baisse depuis le début du XXI<sup>ème</sup> siècle (avec une moyenne inférieure à 10 ng/L), s'expliquant par la chute des émissions atmosphériques liée à la mise aux normes des incinérateurs d'ordures ménagères, ainsi qu'à une meilleure gestion des déchets contenant des PCB (cf **Figure 22**).

<sup>42</sup> PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180

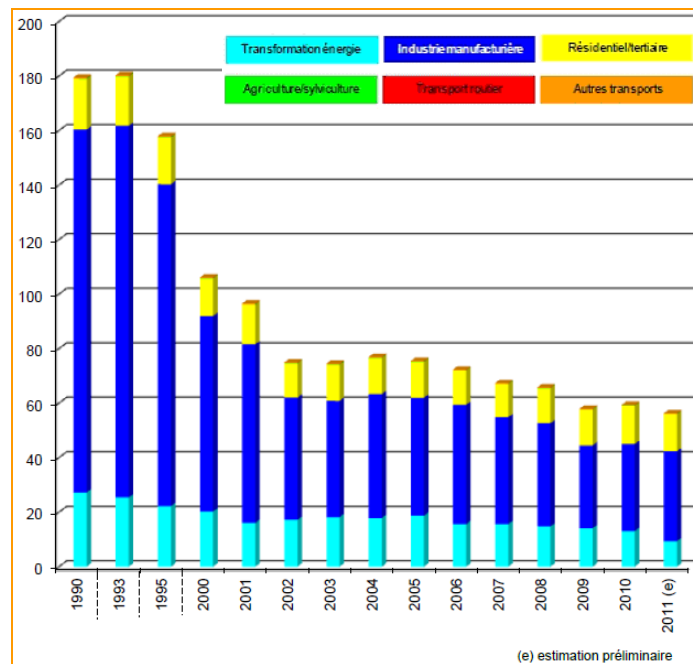


Figure 22 : Emissions atmosphériques par secteur en PCB (en kg) en France métropolitaine. (Source : CITEPA / format SECTEN – avril 2012) [8]

Les principales sources actuelles dans l'environnement sont les fuites issues d'appareils encore en service, les rejets illicites et le transfert d'un compartiment environnemental à un autre (déplacement des stocks des sols pollués, retombés atmosphériques, etc).

Un plan national de décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB a été mis en place en 2003, conformément au décret du 18 janvier 2001 transposant la directive 96/99/CE du 16 septembre 1996. Tout appareil contenant des concentrations en PCB supérieures à 500 mg/kg devait être éliminé au plus tard le 31 décembre 2010. A ce jour, il reste encore 289 appareils à éliminer en Ile-de-France (données ADEME – Octobre 2012).

Pour les équipements contenant plus de 50 ppm en masse, le décret n° 2013-301 du 10 avril 2013 prévoit leur interdiction progressive selon leur date de mise en service, d'ici fin 2022 au maximum. A ce jour, 8617 appareils sont déclarés pour la région dans la base de données « Inventaire national de décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB et PCT » gérée par l'ADEME.

## 2 / Des sédiments toujours imprégnés en PCB

Les PCB n'étant pas pour l'heure identifiés comme substances prioritaires au titre de la Directive Cadre sur l'Eau, ils ne disposent pas de NQE propres. Toutefois, plusieurs seuils de référence existent sur la base de réglementations environnementales ou sanitaires. Si la circulaire du 7 avril 2007 fixe une NQE provisoire de 1 ng/l pour la somme des PCB/PCT (PolyChloroTerphényles) pour les eaux de surface, il demeure plus pertinent d'évaluer la contamination du milieu par l'approche sédiments, en prenant en considération la fourchette fixée par la convention OSPAR de 1-10 µg/kg de poids sec comme critère d'évaluation écotoxicologique applicable à la somme des 7 PCB indicateurs.

Les seuils du SEQ-Eau pour les PCB ne sont plus adaptés à l'évaluation de la contamination des sédiments car, faute de données à l'époque, ils n'intègrent pas le phénomène de bioamplification.

La **carte 11** présente les résultats d'analyses des sédiments entre 2008 et 2011. Plus de la moitié des sites (54%) présentent en 2011 des risques écotoxicologiques au titre de la convention OSPAR. Une évolution longitudinale des teneurs en PCB est observée entre les sites amont et aval sur l'axe Seine et l'aval des cours d'eau en ceinture de la petite couronne. La juxtaposition des sites industriels pollués par les PCB identifiés dans la base de données BASOL et par l'association Robin des Bois<sup>43</sup> confirme la nature historique

<sup>43</sup> Atlas des sites terrestres pollués aux PCB, sixième édition, Juillet 2011.

de cette contamination. Par ailleurs, le profil en PCB des particules sédimentables, dominé par les congénères fortement chlorés (PCB 138, 153 et 180), témoigne d'apports locaux. Il faut garder à l'esprit que les prélèvements sur sédiments restent délicats et les teneurs retrouvées sont étroitement liées à l'épaisseur de la couche superficielle prélevée. Seul un carottage permet d'analyser la gradation temporelle de contamination des sédiments et de vérifier de ce fait la contamination ou non des couches plus profondes.



**Carte 11** : Contamination des sédiments par les 7 PCB indicateurs en Ile-de-France.

#### Pour en savoir plus... sur les PCB

Les résultats des analyses sédimentaires visent à mieux connaître le niveau d'imprégnation des milieux et les phénomènes de transfert vers les poissons d'eau douce. Les voies prédominantes de contamination et les facteurs les contrôlant ont été étudiés par l'IRSTEA, dans le but de déterminer une valeur limite de contamination des sédiments correspondant à la concentration maximale admissible dans les poissons destinés à la consommation humaine.

S'appuyant sur les données du bassin Rhône-Méditerranée, une valeur seuil de  $\Sigma\text{PCBi}$  dans les sédiments, supposée prédire le dépassement du seuil sanitaire par les poissons, a été estimée à 26,6 µg/kg (prédiction correcte pour 54% des échantillons nationaux). [26] Les seuils de 5,9 et 12,7 µg/kg, obtenus par modèle statistique, permettraient de protéger respectivement 90% et 75% des poissons, ce qui se rapproche du seuil OSPAR de 10µg/kg.

### 3 / Un suivi du milieu intégré dans un plan national PCB

Adopté le 6 février 2008 sur trois ans, le plan national d'actions sur les PCB est une opération conjointe des trois ministères en charge de l'agriculture, de la santé et de l'environnement.

Ce plan s'articule autour de six axes majeurs :

- ◆ axe 1 : réduire les rejets de PCB et éliminer les produits en contenant ([www.developpement-durable.gouv.fr/Que-sont-les-PCB-Quels-sont-leurs.html](http://www.developpement-durable.gouv.fr/Que-sont-les-PCB-Quels-sont-leurs.html)) ;
- ◆ axe 2 : améliorer les connaissances scientifiques sur le devenir des PCB dans les milieux aquatiques et identifier les voies possibles de dépollution ;
- ◆ axe 3 : surveiller les milieux, les aliments et les effets sanitaires afin d'adopter des mesures appropriées de gestion des risques ;
- ◆ axe 4 : améliorer la connaissance du risque sanitaire et sa prévention en lançant une étude sur l'imprégnation des consommateurs réguliers de poissons d'eau douce ;



- ◆ axe 5 : accompagner les pêcheurs impactés ;
- ◆ axe 6 : évaluer les progrès et en rendre compte.

Reposant sur le troisième axe de ce plan, une campagne d'échantillonnages et d'analyses des sédiments et des poissons de rivières s'est déroulée entre 2008 et 2010 sous l'égide de l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA). Les investigations ont porté sur près de 300 sites, dont 26 en région Ile-de-France.

Chaque campagne a donné lieu à un avis de l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) relatif à l'interprétation des résultats d'analyses correspondants à ces prélèvements, dégageant plusieurs recommandations en fonction de la contamination des espèces fortement et faiblement bioaccumulatrices et du caractère conclusif de l'analyse sanitaire.

L'avis du 13 mai 2009 porte sur la campagne de 2008 ([www.afssa.fr/Documents/PASER2009sa0118.pdf](http://www.afssa.fr/Documents/PASER2009sa0118.pdf)) tandis que l'avis du 26 juillet 2010 porte sur les campagnes de 2008 et 2009 ([www.afssa.fr/Documents/RCCP2010sa0150.pdf](http://www.afssa.fr/Documents/RCCP2010sa0150.pdf)).

#### Pour en savoir plus... sur les seuils de contamination du biote

Les seuils sanitaires utilisés pour évaluer la contamination du biote reposent sur les teneurs maximales admissibles fixées par le règlement n°1881/2006, à savoir :

- ◆ 12 pg TEQOMS98<sup>1</sup>/g poids frais pour les anguilles ;
- ◆ 8 pg TEQOMS98/g poids frais pour les autres espèces.

Ces seuils ont été récemment modifiés par le règlement n°1259/2011<sup>1</sup> du 2 décembre 2011 demandant de prendre en compte comme TEQ ceux définis par l'OMS en 2005 et non plus ceux définis en 1998, ce qui ramène les teneurs maximales à 10 pg/g poids frais pour les anguilles et à 6,5 pg/g poids frais pour les autres espèces. Il introduit également un nouveau seuil correspondant à la somme de 6 PCB indicateurs :

- ◆ teneurs maximales de 300 ng/g poids frais pour les anguilles ;
- ◆ teneurs maximales de 75 ng/g poids frais pour les poissons, hors poissons d'eau douce sauvages (sauf espèces de poissons amphihalines) ;
- ◆ teneurs maximales de 125 ng/g poids frais pour les poissons d'eau douce sauvages (hors espèces de poissons amphihalines).

Par ailleurs, le projet de directive révisant la liste de l'état chimique attribue à la somme des polychlorodibenzodioxines (PCDD) + polychlorodibenzofuranes (PCDF) + PCB-TD une NQE de 0,008 µg TEQ/kg poids frais pour les espèces piscicoles.

L'ANSES a classé trois catégories d'espèces selon leurs susceptibilités à être contaminées par les PCB :

- ◆ les anguilles, considérées comme très fortement bioaccumulatrices ;
- ◆ les espèces fortement bioaccumulatrices vivant au contact des sédiments : barbeaux, brèmes, carpes et silures ;
- ◆ les espèces faiblement bioaccumulatrices : brochets, carassins, chevesnes, gardons, goujons, hotus, perches, rotangles et sandres.



© Michel Loup

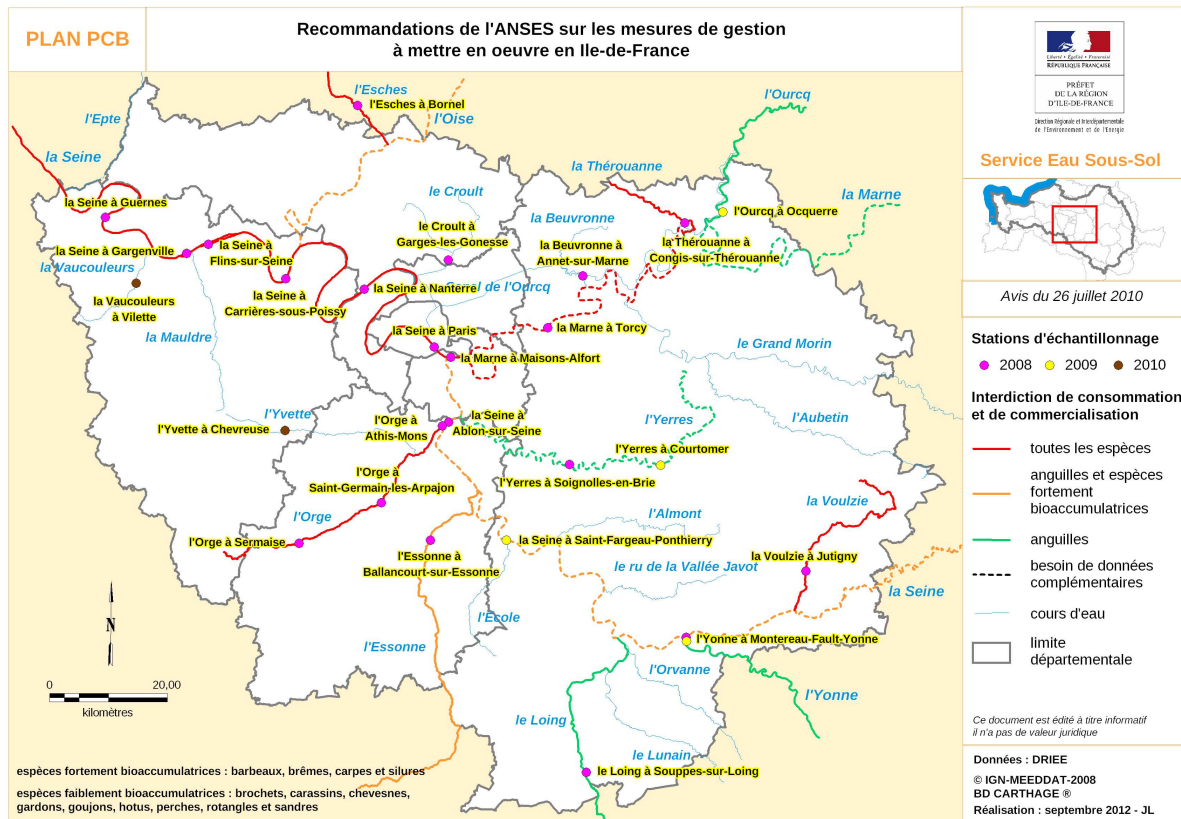
Ainsi, l'ANSES distingue trois situations :

- ◆ non contamination des anguilles et des espèces fortement accumulatrices : aucune mesure de gestion de pêche nécessaire ;
- ◆ contamination des espèces fortement accumulatrices mais espèces faiblement accumulatrices conformes : recommandation de non commercialisation et de non consommation des espèces fortement bioaccumulatrices et recommandation de commercialisation et de consommation des espèces faiblement bioaccumulatrices ;
- ◆ contamination des espèces faiblement accumulatrices : recommandation de non commercialisation et de non consommation de tous les poissons pêchés.

Les données non conclusives (moins de 5 poissons pêchés par espèce et sites de prélèvements présents seulement sur une partie du linéaire étudié) doivent être affinées par des analyses complémentaires pour lever les recommandations d'interdiction temporaire au nom du principe de précaution.

Les résultats validés des analyses en PCB et dioxines des sédiments et des poissons sont accessibles sur le site Internet dédié, à l'adresse : [www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/resultats.html](http://www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/resultats.html)

L'analyse des chairs des espèces piscicoles confirme les résultats sur les sédiments, à savoir une contamination marquée du bassin de la Seine. Les profils de contamination présentent toutefois une variabilité entre les sites, d'une espèce piscicole à l'autre et entre les différents congénères de PCB mesurés. La **carte 12** synthétise les recommandations de l'ANSES portant sur les mesures de gestion à prendre pour les cours d'eau franciliens.



Carte 12 : Recommandations de l'ANSES sur les mesures de gestion à mettre en œuvre en Ile-de-France.

#### 4 / Des risques sanitaires limités par des mesures de gestion de pêche

L'alimentation constitue plus de 90% de l'exposition totale aux PCB de la population et les poissons sont considérés comme des contributeurs majeurs à cette exposition alimentaire. Plus élevés que la moyenne européenne, les niveaux sériques de PCB<sup>44</sup> mesurés dans la population française ont toutefois diminué d'un facteur trois ces vingt dernières années.

<sup>44</sup> Teneurs en PCB mesurés dans le sérum.

La toxicité des PCB n'est pas aiguë mais résulte d'expositions chroniques. En effet, les effets pour de fortes mais courtes expositions concernent pour l'essentiel des affections cutanées, des troubles oculaires et hépatiques. Par contre, de sérieux effets peuvent se manifester lors d'expositions plus faibles mais récurrentes, tels que des effets neurocomportementaux et des dérèglements hépatiques. Le caractère cancérigène des PCB, notamment pour le foie, est également mis en cause.

Une étude nationale sur l'exposition et l'imprégnation par les PCB des consommateurs adultes de poissons de rivière, pilotée par l'Agence nationale de sécurité sanitaire (ANSES) et l'Institut de Veille Sanitaire (InVS) et s'inscrivant dans l'Axe 4 du plan national, a livré ses résultats en novembre 2011. Téléchargeable sur le site de l'ANSES à l'adresse <http://www.anses.fr/Documents/PASER2010sa0416Ra.pdf>, cette étude a permis de détailler de nouvelles recommandations, selon les espèces de poissons et par population cible, quant aux fréquences de consommation sans danger pour les humains.

Sur la base de l'ensemble des données bibliographiques internationales disponibles, l'ANSES a proposé dans son avis du 5 mars 2010 ([www.afssa.fr/Documents/RCCP2008sa0053.pdf](http://www.afssa.fr/Documents/RCCP2008sa0053.pdf)) des valeurs d'imprégnation critique en dessous desquelles la probabilité d'effets sur la santé est estimée comme négligeable. Une analyse plus générale, datée du 14 juin 2010 et relative aux bénéfices/risques liés à la consommation de poissons est également disponible sur le site de l'Agence ([www.afssa.fr/Documents/NUT2008sa0123.pdf](http://www.afssa.fr/Documents/NUT2008sa0123.pdf)).

**Pour en savoir plus... sur l'étude nationale sur l'exposition et l'imprégnation par les PCB des consommateurs adultes de poissons de rivière**

Cette étude, pilotée par l'Agence nationale de sécurité sanitaire (ANSES) et l'Institut de Veille Sanitaire (InVS) et s'inscrivant dans l'Axe 4 du plan national, a livré ses résultats en novembre 2011. Téléchargeable sur le site de l'ANSES à l'adresse <http://www.anses.fr/Documents/PASER2010sa0416Ra.pdf>, cette étude a permis de détailler de nouvelles recommandations, selon les espèces de poissons et par population cible, quant aux fréquences de consommation sans danger pour les humains.

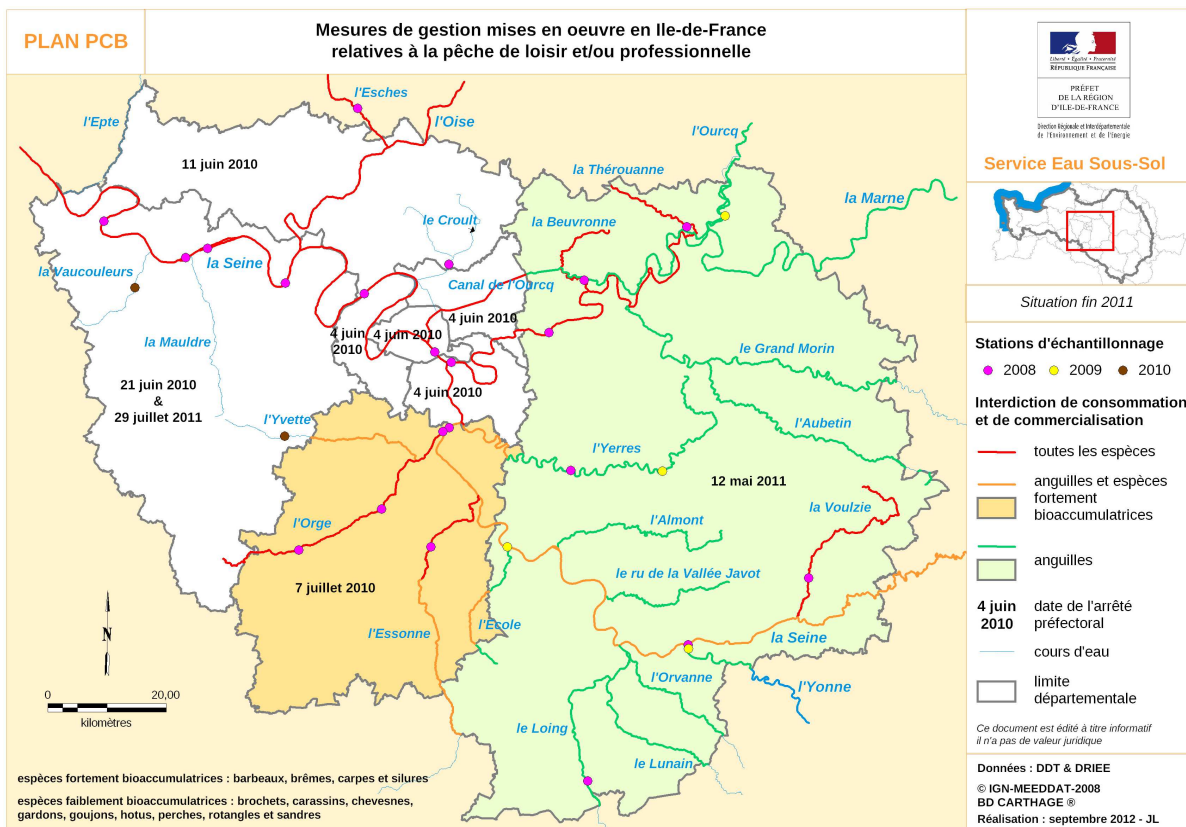
Sur la base de l'ensemble des données bibliographiques internationales disponibles, l'ANSES a proposé dans son avis du 5 mars 2010 ([www.afssa.fr/Documents/RCCP2008sa0053.pdf](http://www.afssa.fr/Documents/RCCP2008sa0053.pdf)) des valeurs d'imprégnation critique en dessous desquelles la probabilité d'effets sur la santé est estimée comme négligeable. Une analyse plus générale, datée du 14 juin 2010 et relative aux bénéfices/risques liés à la consommation de poissons est également disponible sur le site de l'Agence ([www.afssa.fr/Documents/NUT2008sa0123.pdf](http://www.afssa.fr/Documents/NUT2008sa0123.pdf)).

Les recommandations de l'ANSES ont conduit les pouvoirs publics à prendre des mesures de gestion de pêche, énoncées dans les circulaires du 18 mars 2009<sup>45</sup> et du 7 juillet 2011<sup>46</sup>. Ces mesures se traduisent par la prise d'arrêtés préfectoraux de non consommation et de non commercialisation des poissons pêchés. Établis en concertation au sein de la Mission InterService de l'Eau (MISE), ces arrêtés limitent, dans chaque département, la consommation et la commercialisation de certains poissons pêchés dans les cours d'eau. Ils concernent à la fois la pêche professionnelle (cas dans les Yvelines) et la pêche de loisir, sachant que pour cette dernière, les activités sont maintenues sous réserve de la non consommation des prises (pratique du « no kill »). Ces interdictions courent jusqu'à ce que des analyses complémentaires favorables prouvent que ces mesures ne s'avèrent pas nécessaires à la maîtrise du risque pour la santé publique.

La **carte 13** fait le point sur les mesures de gestion prises dans les arrêtés préfectoraux départementaux. Les prescriptions de l'ANSES sont toutes respectées et des restrictions complémentaires ont été prises sur certains tronçons (Essonne et Beuvronne notamment), sur la base de données locales.

<sup>45</sup> Circulaire du 18 mars 2009 précisant les modalités d'accompagnement des pêcheurs professionnels en eau douce touchés par les interdictions de commercialisation des poissons du fait de la pollution par les PCB.

<sup>46</sup> Circulaire du 7 juillet 2011 relative aux modalités de mise en œuvre par les préfets des mesures de gestion dans le cadre du Plan national d'actions sur les polychlorobiphényles (PCB).



**Carte 13** : Mesures de gestion relatives à la pêche mises en œuvre en Ile-de-France.

## FOCUS 6 : Les résidus pharmaceutiques, un sujet en émergence

Le Plan National sur les Résidus de Médicaments dans l'eau prévoit une campagne exceptionnelle de surveillance des milieux aquatiques en 2012. Elle fait écho à la campagne nationale de mesures de 45 substances pharmaceutiques sur les eaux potabilisables et les eaux traitées, lancée en septembre 2009 et initiée par les Plans Nationaux Santé-Environnement (PNSE).

Publiés début 2011 [27], les résultats de cette première campagne ont souligné la présence de carbamazépine (anti-épileptique), d'oxazépam (anxiolytique) et de caféine, cette dernière étant considérée comme un véritable marqueur de l'activité humaine. Les teneurs mesurées étaient toutefois faibles, plus de 90% des échantillons présentant une concentration cumulée inférieure à 0,025 µg.L<sup>-1</sup>.

De par sa persistance, la carbamazépine pourrait constituer un indicateur d'une contamination des eaux par les médicaments. L'ibuprofène et le diclofénac, deux substances actives utilisées respectivement comme antalgique et anti-inflammatoire, peuvent également servir de traceurs du fait de leur consommation élevée.

Par ailleurs, les récentes recherches du PIREN Seine ont permis de dresser un état des lieux de la contamination en médicaments de la Seine [28]. Si ces résultats ont montré une omniprésence des résidus médicamenteux due à un apport constant et à une faible dégradation dans le milieu, les connaissances relatives à leurs impacts sur l'écosystème restent encore à approfondir.

D'autres projets se poursuivent sur le sujet, notamment le projet PSYCHEAU « Les médicaments psychotropes en milieu aquatique. Quels effets sur les écosystèmes aquatiques ? » (2011-2014) visant à caractériser l'état de contamination d'un cours d'eau à proximité de rejets d'effluents d'un hôpital psychiatrique.

Avec la proposition de la Commission européenne d'ajouter 15 nouvelles substances à la liste de l'état chimique, ce sont plusieurs substances émergentes qui sont en voie d'être réglementées pour leurs rejets et leurs concentrations dans les milieux aquatiques. Parmi celles-ci figurent les acides perfluorooctanesulfoniques (PFOS) et leurs dérivés<sup>47</sup> ainsi que trois substances pharmaceutiques<sup>48</sup> : un anti-inflammatoire non stéroïdien (le diclofénac) et deux hormones (le 17alpha-éthinyloestradiol et le 17-béta-estradiol).

<sup>47</sup> Très persistants, l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et le sulfonate de perfluorooctane (PFOS) sont les deux composés perfluorés les plus retrouvés dans l'environnement. Ils servent principalement à la fabrication d'agents hydrofuges, oléofuges et antisalissures appliqués sur les tissus, tapis, moquettes et emballages alimentaires. Ils participent également à la formulation d'agents tensio-actifs, de détergents, d'émulsifiants, de mouillants, de dispersants et de mousses extinctrices. Ils sont qualifiés parfois de nouveaux PCB.

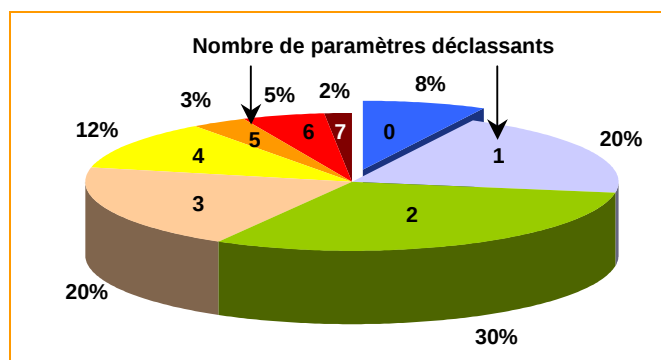
<sup>48</sup> L'inscription de ces substances fait encore l'objet de débat entre la Commission européenne, le Conseil et le Parlement européen où il n'y a pas de consensus à ce jour.



# CONCLUSION

Cet état des lieux illustre l'impact de l'urbanisation des bassins versants sur la qualité des milieux aquatiques franciliens.

La **figure 23** représente le pourcentage de stations déclassées, en fonction du nombre de paramètres déclassants différents retrouvés au moins une année sur la période 2008-2011. Par exemple, pour les 30% de stations déclassées par 2 paramètres, le déclassement peut provenir des HAP une année et d'un métal l'année suivante. La quasi totalité des stations de surveillance fait état d'une contamination pour une ou plusieurs substances sur la période 2008-2011. Seules 8% des stations ne présentent aucun déclassement sur chacune des 4 années étudiées, stations provenant du RCO pesticides où seuls ces derniers sont recherchés.



**Figure 23 :** Pourcentage de stations contaminées selon le nombre de paramètres déclassant l'état chimique (cumul sur 4 ans : 2008-2011).

En tête des déclassements de l'état chimique figurent les HAP avec les couples benzo-indéno et benzo(b,k)fluoranthène, le DEHP et les composés du tributyl-étain. S'agissant des polluants spécifiques de l'état écologique, le cuivre et le zinc ressortent comme métaux problématiques avec respectivement plus de 30% et plus de 20% des stations déclassées en moyenne ces 4 dernières années.

Les analyses sur sédiments montrent une contamination marquée par les métaux tels que le mercure et le plomb, les HAP avec le fluoranthène et le benzo(a)pyrène et les PCB. Toutefois, ces données ne permettent pas de définir précisément la part de contamination historique par rapport aux apports récents. Par ailleurs, les données PCB analysés dans le biote mettent en évidence l'importance de leur bioaccumulation dans les organismes vivants.

Ce constat rend compte d'une imprégnation environnementale diffuse de ces substances, que ce soit dans les sédiments ou dans l'atmosphère. Cette dernière reste d'ailleurs un vecteur de diffusion important à travers les phénomènes de combustion – pour les HAP et les PCB – et de volatilisation passive – pour les phtalates, les PBDE, les alkylphénols et les PCB. L'importance de ces échanges air/eau a été mise en évidence par de nombreuses études pour ces substances chimiques semi-volatiles [29].

Le ruissellement des eaux pluviales constitue également un vecteur de pollution non négligeable compte tenu de l'importance des surfaces imperméabilisées de la région.

A l'exception des métaux et de certains HAP, il ressort que les stations sont rarement déclassées par les mêmes molécules d'une année sur l'autre. Le biais analytique dû au laboratoire ne pouvant être évoqué ici du fait de l'unicité des prestataires, la variabilité temporelle d'une contamination reflète la complexité des analyses ponctuelles et à l'état de traces de ces substances dont les émissions sont multiples et difficiles à apprécier.

Pour y remédier, il est nécessaire de poursuivre les réflexions sur l'adéquation des matrices en fonction des affinités chimiques des substances, l'eau n'étant pas un support d'analyse adapté pour la surveillance des substances hydrophobes. Afin de lever ces verrous analytiques, AQUAREF poursuit le développement de protocoles d'échantillonnage standardisés pour d'autres matrices (sédiment, biote) et adapte des procédés d'analyse capables d'apporter plus de robustesse aux résultats. Les matrices intégratrices, par exemple les échantillonneurs passifs qui concentrent les substances sur un dispositif immergé pendant une durée donnée et analysent les substances accumulées, constituent une alternative intéressante pour l'évaluation des tendances temporelles, encore délicates à appréhender aujourd'hui.

Enfin, cet état des lieux reste partiel du fait qu'il ne traite que des substances prises en compte par la DCE, soit une liste restreinte si l'on considère le nombre de substances mises sur le marché et pour lesquelles des risques environnementaux sont suspectés et/ou avérés. Par ailleurs, l'évaluation des risques est effectuée substance par substance, sans prendre en compte les possibles « effets cocktail » où peuvent intervenir des synergies toxiques entre les substances.

Ainsi, la mise en oeuvre de stratégies efficaces de réduction des concentrations de polluants dans les milieux aquatiques devra associer à la diminution des rejets ponctuels, encadrée notamment par l'action RSDE, une réflexion sur les apports diffus, nécessitant d'affiner notre compréhension de certains processus tels que le transfert des polluants atmosphériques vers les eaux de surfaces ou encore les phénomènes de dispersion des flux de micropolluants dans les eaux. Il conviendra alors de répartir les efforts au niveau de chaque bassin versant, en fixant des flux maximaux admissibles de substances par rapport à leur capacité de dégradation et de dispersion et en prenant en compte l'ensemble des apports ponctuels et diffus, ainsi que la dimension économique et prospective de l'allocation [30]. Enfin, le recours aux sites ateliers – dénommés également bassins pilotes – reste une perspective intéressante pour tester la mise en oeuvre d'actions d'amélioration de l'état des masses d'eau.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] CGDD (SOEs) – Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux. Période 2007-2009 – Etudes & documents n°54, octobre 2011, 60 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/publications/p/1808/1108/bilan-presence-micropolluants-milieux-aquatiques.html>
- [2] ACADEMIE NATIONALE DE PHARMACIE – Médicaments et environnement. – Septembre 2008, 105 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.acadpharm.org/dos\\_public/1\\_Rapport\\_Med\\_Env\\_version\\_JMH\\_def\\_JPC.pdf](http://www.acadpharm.org/dos_public/1_Rapport_Med_Env_version_JMH_def_JPC.pdf)
- [3] CGEDD – Médicament et environnement, la régulation du médicament vis-à-vis du risque environnemental. – Rapport n°-007058-01, novembre 2010, 118 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.cgedd.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/007058-01\\_rapport\\_cle2ef48b.pdf](http://www.cgedd.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/007058-01_rapport_cle2ef48b.pdf)
- [4] INERIS (coordonnateur) – Évaluation de l'impact des perturbateurs endocriniens sur les milieux aquatiques. – PNRPE, décembre 2009, 224 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.pnrpe.fr/IMG/pdf/RF\\_PNRPE\\_SURVAQUA\\_v2.pdf](http://www.pnrpe.fr/IMG/pdf/RF_PNRPE_SURVAQUA_v2.pdf)
- [5] AQUAREF – Les substances émergentes dans l'environnement. Note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle. – Document final (Version C), rapport DRC-09-95687-06381C, octobre 2009, 66 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.aquaref.fr/system/files/R\\_09\\_06381C\\_Action29\\_VF.pdf](http://www.aquaref.fr/system/files/R_09_06381C_Action29_VF.pdf)
- [6] BLUM A., ALLIER D., GHESTEM J.P., LOPEZ B., MOLY F. – Campagne exceptionnelle d'analyse de substances présentes dans les eaux souterraines en 2011. Contribution à la sélection des substances à analyser et au choix des points. – Rapport BRGM/RP-59135-FR, février 2011. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.onema.fr/IMG/pdf/2011\\_029.pdf](http://www.onema.fr/IMG/pdf/2011_029.pdf)
- [7] Cemagref – Sciences Eaux et territoires n°1. L'évaluation du risque toxique dans les milieux aquatiques, quels outils pour quelles perspectives ? – Mai 2010. 60 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : <http://www.set-revue.fr/levaluation-du-risque-toxique-dans-les-milieux-aquatiques>
- [8] CITEPA – Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Séries sectorielles et analyses étendues. – Format SECTEN, avril 2012, 336 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.citepa.org/images/III-1\\_Rapports\\_Inventaires/secten\\_avril2012-indb\\_sec.pdf](http://www.citepa.org/images/III-1_Rapports_Inventaires/secten_avril2012-indb_sec.pdf)
- [9] RIANI PRIADI C., AYRAULT S., MORIN G. & BONTE P. – Caractérisation des phases porteuses : métaux particuliers en Seine. – PIREN-Seine, Phase V – Rapport de synthèse 2007-2010, 13 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.sisyphes.upmc.fr/piren/webfm\\_send/991](http://www.sisyphes.upmc.fr/piren/webfm_send/991)
- [10] ROBERT-SAINTE P. – Contribution des matériaux de couverture à la contamination métallique des eaux de ruissellement. – Université Paris Est, 2009, 426 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://leesu.univ-paris-est.fr/opur/IMG/pdf/These\\_complete\\_PRS\\_2009.pdf](http://leesu.univ-paris-est.fr/opur/IMG/pdf/These_complete_PRS_2009.pdf)
- [11] ZGHEIB S., MOILLERON R. & CHEBBO G. – Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. – Technique Sciences & Méthodes n°4, Avril 2011, 13p.
- [12] Environnement Canada et ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec – Critères pour l'évaluation de la qualité des sédiments au Québec et cadres d'application : prévention, dragage et restauration. – 2007, 39 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.ec.gc.ca/Publications/EB881622-7AC5-4F22-9644-E3896E5871FB/Qualite\\_criteres\\_sediments\\_f.pdf](http://www.ec.gc.ca/Publications/EB881622-7AC5-4F22-9644-E3896E5871FB/Qualite_criteres_sediments_f.pdf)
- [13] TACK K. (INERIS) – Contamination métallique dans les milieux aquatiques : prise en compte de la biodisponibilité. – juin 2010, 118 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.onema.fr/IMG/pdf/valo/2010\\_021.pdf](http://www.onema.fr/IMG/pdf/valo/2010_021.pdf)
- [14] INERIS – Biodisponibilité et spéciation : bilan sur les modèles BLM. – Rapport final d'étude DRC-09-102844-02073A, 12 mars 2009, 38 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.ineris.fr/centredoc/R\\_09\\_02073A\\_Action14\\_final.pdf](http://www.ineris.fr/centredoc/R_09_02073A_Action14_final.pdf)
- [15] VARRAULT G., PERNET-COUDRIER B., MURESAN B., LOUIS Y. & SAAD M. – Influence de la matière organique d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux traces dans les eaux fortement anthropisées. – PIREN-Seine, Phase V – Rapport de synthèse 2007-2010, 14 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.sisyphes.upmc.fr/piren/webfm\\_send/993](http://www.sisyphes.upmc.fr/piren/webfm_send/993)
- [16] GELABERT A., GROLEAU A., IHADDADENE R., JOUVIN D., PEPE M., GAILLARD A., CORDIER L. & BENEDETTI M.F. – Spéciation des métaux lourds en Seine. – Programme PIREN-Seine 2009-2010, 9 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.sisyphes.upmc.fr/piren/webfm\\_send/865](http://www.sisyphes.upmc.fr/piren/webfm_send/865)
- [17] RAVINDRAA K., SOKHIA R. & VAN GRIEKEN R. – Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : source attribution, emission factors and regulation. – Atmospheric environment, 2007, 27 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : <https://uhra.herts.ac.uk/dspace/bitstream/2299/1986/1/901994.pdf>
- [18] FABRY C. (DRIEE). – Info'phytos n°7. Etat de la contamination des eaux superficielles en Ile-de-France par les pesticides : résultats de la campagne 2008/2009 et évolution depuis 2002. – Mai 2011, 68 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [webissimo.developpement-durable.gouv.fr/IMG/zip/InfoPhytos\\_7\\_mai2011\\_internet\\_cle0167b3.zip](http://webissimo.developpement-durable.gouv.fr/IMG/zip/InfoPhytos_7_mai2011_internet_cle0167b3.zip)

- [19] CGDD (SOeS) – Les pesticides dans les milieux aquatiques. Données 2007. – Etudes & documents n°26, juillet 2010, 49 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/pesticides\\_bat\\_bd.pdf](http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/pesticides_bat_bd.pdf)
- [20] BLANCHOU H., BOTTA F., LAVISON-BOMPARD G., FAUCHON N., GUERY B., MORVAN X. & COUTURIER G. – Impact de l'opération Phyt'Eaux Cités de réduction de l'usage de pesticides en milieu urbain : influence sur la qualité de l'Orge. PIREN-Seine. Phase V – Rapport de synthèse 2007-2010, 28 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/webfm\\_send/995](http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/webfm_send/995)
- [21] YING G.-G., WILLIAMS B. & KOOKANA R. – Environmental fate of alkyphenols and alkyphenol ethoxylates : a review. – Environment International 28, juillet 2002, 12 p.
- [22] STRUB M-P. – N° CAS du nonylphénol et de l'octylphénol. – Rapport DRC-09-102844-15164D, Décembre 2010, 15 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.aquaref.fr/system/files/2009\\_Fiche%25234\\_DRC-09-102844-15164D.pdf](http://www.aquaref.fr/system/files/2009_Fiche%25234_DRC-09-102844-15164D.pdf)
- [23] GASPERI J., GARNAUD S., ROCHER V. & MOILLERON R. – Polluants prioritaires dans les eaux de surface : qu'en est-il de la Seine à Paris ? – Techniques Sciences Méthodes n°11, 2010, 14 p.
- [24] TLILI K., MOILLERON R., CHEVREUIL M., LABADIE P., LORGEUX C. & MURESAN B. – PBDE dans l'air ambiant à Paris et contamination des sols à l'échelle de l'Ile-de-France. – Colloque PIREN-Seine, 27-28 janvier 2010.
- [25] AYRAULT S., LORGEUX C., MOILLERON R., LHERM D., GASPERI J., TASSIN B., BONTE P., ROY-BARMAN M, LE CLOAREC M-F., LEFEBVRE I., PRIADI C., EVRARD O., BORDIER L., LESTEL L., MOUCHEL J-M., EURIN J., TAMTAM F., DINH T., CHEVREUIL M., BOUST D. & VREL A. – Archives sédimentaires, empreintes des micropolluants sur le bassin de la Seine sur 80 ans. – PIREN-Seine, Phase V – Rapport de synthèse 2007-2010, 34 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/webfm\\_send/957](http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/webfm_send/957)
- [26] MATHIEU A., BABUT M. – Contamination des poissons d'eau douce par des contaminants persistants : étude des relations biote-sédiment (PCB). – ONEMA & IRSTEA, Juin 2012, 42 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.onema.fr/IMG/pdf/2012\\_007.pdf](http://www.onema.fr/IMG/pdf/2012_007.pdf)
- [27] MTES, ANSES & LABORATOIRE D'HYDROLOGIE DE NANCY – Campagne nationale d'occurrence des résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine. – Mars 2011, 36 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : <http://www.afssa.fr/Documents/LABO-Ra-EtudeMedicamentsEaux.pdf>
- [28] MOREAU-GUIGON E., TAMTAM F., DINH T.Q., EURIN J., LABADIE P., ALLIOT F., CHEVREUIL M., LAVISON G., CANDIDO P., AUGUSTIN V. & TOURNEBIZE J. – Sources et devenir des médicaments dans le bassin versant de la Seine. – PIREN-Seine, Phase V – Rapport de synthèse 2007-2010, 21 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/webfm\\_send/988](http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/webfm_send/988)
- [29] INERIS – Quantification des apports atmosphériques de polluants aux eaux de surface. – Rapport d'étude DRC-09-95308-02159A, Convention ONEMA-INERIS 2008, Action 17, décembre 2008, 38 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.onema.fr/IMG/pdf/2008\\_016.pdf](http://www.onema.fr/IMG/pdf/2008_016.pdf)
- [30] INERIS – Modélisation intégrée : état des lieux et propositions de développement. – Rapport d'étude DRC-09-95308-06033A, Convention ONEMA, Action 19, décembre 2008, 47 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://rsde.ineris.fr/doc/onema/R\\_09\\_06033A.pdf](http://rsde.ineris.fr/doc/onema/R_09_06033A.pdf)
- [31] PIREN Seine & AESN – Comprendre et diagnostiquer l'impact de la contamination sur les organismes dans le bassin de la Seine. – Fascicule n°12, décembre 2011, 53 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/webfm\\_send/1009](http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/webfm_send/1009)
- [32] Agence de l'eau Artois Picardie – Quand les toxiques se jettent à l'eau... – Guide technique pollution toxique et écotoxicologie, 2003, 112 p. Disponible en téléchargement à l'adresse : [http://www.eau-artois-picardie.fr/IMG/pdf/guide\\_toxiques\\_reduit-3-2.pdf](http://www.eau-artois-picardie.fr/IMG/pdf/guide_toxiques_reduit-3-2.pdf)

# ANNEXE 1

## Liste des substances de l'état chimique et leurs NQE associées

N°	Substance	Code SANDRE	Directive 2008/105/CE				Proposition directive 2011/0429			
			Catégorie	EAU		BIOTE	Catégorie	EAU		BIOTE
				NQE_MA (µg/l)	NQE_CMA (µg/l)	NQE (µg/kg poids humide)		NQE_MA (µg/l)	NQE_CMA (µg/l)	NQE (µg/kg poids humide)
1	Alachlore	1101	SP	0,3	0,7	s.o.	SP	0,3	0,7	s.o.
2	Anthracène	1458	SPD	0,1	0,4	s.o.	SPD	0,1	0,1	s.o.
3	Atrazine	1107	SP	0,6	2	s.o.	SP	0,6	2	s.o.
4	Benzène	1114	SP	10	50	s.o.	SP	10	50	s.o.
5	Diphényléthers bromés		SP				SPD	$\Sigma=4,9.10^{-8}$	0,14	0,0085
	Tri BDE 28	2920	SP							
	Tétra BDE 47	2919	SP							
	Penta BDE 99	2916	SPD	$\Sigma=5.10^{-4}$	s.o.	s.o.				
	Penta BDE 100	2915	SPD							
	Hexa BDE 153	2912	SP							
Hexa BDE 154	2911	SP								
6	Cadmium et ses composés	1388	SPD	0,25	1,5	s.o.	SPD	0,25	1,5	s.o.
6bis	Tétrachlorure de carbone	1276	AP	12	s.o.	s.o.	AP	12	s.o.	s.o.
7	Chloroalcanes C10-13	1955	SPD	0,4	1,4	s.o.	SPD	0,4	1,4	s.o.
8	Chlorfenvinphos	1464	SP	0,1	0,3	s.o.	SP	0,1	0,3	s.o.
9	Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	1083	SP	0,03	0,1	s.o.	SP	0,03	0,1	s.o.
9bis	Pesticides cyclodiènes		AP	$\Sigma=0,01$	s.o.	s.o.	AP	$\Sigma=0,01$	s.o.	s.o.
	Aldrine	1103								
	Dieldrine	1173								
	Endrine	1181								
	Isodrine	1207								
9ter	DDT total	s.o.	AP	$\Sigma=0,025$	s.o.	s.o.	AP	$\Sigma=0,025$	s.o.	s.o.
	1,1,1-trichloro-2,2 bis (p-chlorophényl) éthane	1148								
	1,1,1-trichloro-2 (o-chlorophényl)-2-(p-chlorophényl) éthane	1147								
	1,1 dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl) éthylène	1146								
	1,1-dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl) éthane	1144								
	para-para-DDT	1148								
10	1,2-Dichloroéthane	1161	SP	10	s.o.	s.o.	SP	10	s.o.	s.o.
11	Dichlorométhane	1168	SP	20	s.o.	s.o.	SP	20	s.o.	s.o.
12	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	1461	SP	1,3	s.o.	s.o.	SPD	1,3	s.o.	s.o.
13	Diuron	1177	SP	0,2	1,8	s.o.	SP	0,2	1,8	s.o.
14	Endosulfan	1743 (1178+1179)	SPD	0,005	0,01	s.o.	SPD	0,005	0,01	s.o.
15	Fluoranthène	1191	SP	0,1	1	s.o.	SP	0,0063	0,12	30



N°	Substance	Code SANDRE	Directive 2008/105/CE				Directive 2012			
			Catégorie	EAU		BIOTE	Catégorie	EAU		BIOTE
				NQE_MA (µg/l)	NQE_CMA (µg/l)	NQE (µg/kg poids humide)		NQE_MA (µg/l)	NQE_CMA (µg/l)	NQE (µg/kg poids humide)
16	Hexachlorobenzène	1199	SPD	0,01	0,05	10	SPD	s.o.	0,05	10
17	Hexachlorobutadiène	1652	SPD	0,1	0,6	55	SPD	s.o.	0,6	55
18	Hexachlorocyclohexane	5537 (1200+1201 +1202+1203)	SPD	0,02	0,04	s.o.	SPD	0,02	0,04	s.o.
19	Isoproturon	1208	SP	0,3	1	s.o.	SP	0,3	1	s.o.
20	Plomb et ses composés	1382	SP	7,2	s.o.	s.o.	SP	1,2	14	s.o.
21	Mercure et ses composés	1387	SPD	0,05	0,07	20	SPD	s.o.	0,07	20
22	Naphtalène	1517	SP	2,4	s.o.	s.o.	SP	2	130	s.o.
23	Nickel et ses composés	1386	SP	20	s.o.	s.o.	SP	4	34	s.o.
24	Nonylphénol (4-nonylphénol)	5474? 6598?	SPD	0,3	2	s.o.	SPD	0,3	2	s.o.
25	Octylphénol (4-(1,1', 3,3' – tétraméthylbutyl)-phénol))	1959	SP	0,1	s.o.	s.o.	SP	0,1	s.o.	s.o.
26	Pentachlorobenzène	1888	SPD	0,007	s.o.	s.o.	SPD	0,007	s.o.	s.o.
27	Pentachlorophénol	1235	SP	0,4	1	s.o.	SP	0,4	1	s.o.
28	HAP	s.o.	SPD	Σ=0,03	s.o.	s.o.	SPD	1,7.10 <sup>-4</sup>	0,27 0,017 0,017 8,2.10 <sup>-3</sup> s.o.	2 (poisson) 5 (crustacé et céphalopode) 10 (mollusque)
	Benzo(a)pyrène	1115								
	Benzo(b)fluoranthène	1116								
	Benzo(k)fluoranthène	1117								
	Benzo(g,h,i)perylène	1118								
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	1204									
29	Simazine	1263	SP	1	4	s.o.	SP	1	4	s.o.
29bis	Tétrachloroéthylène	1272	AP	10	s.o.	s.o.	AP	10	s.o.	s.o.
29ter	Trichloroéthylène	1286	AP	10	s.o.	s.o.	AP	10	s.o.	s.o.
30	Composés du tributylétain (tributylétain-cation)	2879	SPD	2.10 <sup>-4</sup>	0,0015	s.o.	SPD	2.10 <sup>-4</sup>	0,0015	s.o.
31	Trichlorobenzènes	1774 (1283+1630 +1629)	SP	0,4	s.o.	s.o.	SP	0,4	s.o.	s.o.
32	Trichlorométhane (Chloroforme)	1135	SP	2,5	s.o.	s.o.	SP	2,5	s.o.	s.o.
33	Trifluraline	1289	SP	0,03	s.o.	s.o.	SPD	0,03	s.o.	s.o.
34	Dicofol						SPD	1,3.10 <sup>-3</sup>	s.o.	33
35	Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés (PFOS)						SPD	6,5.10 <sup>-4</sup>	36	9,1
36	Quinoxylène						SPD	0,15	2,7	s.o.
37	Dioxines et composés de type dioxine						SPD	s.o.	s.o.	Σ=0,008 µg.kg <sup>-1</sup> TEQ (PCDD+PCDF+PCB-TD)
38	Aclonifène						SP	0,12	0,12	s.o.
39	Bifénox						SP	0,012	0,04	s.o.
40	Cybutryne						SP	0,0025	0,016	s.o.
41	Cyperméthrine						SP	8.10 <sup>-5</sup>	6.10 <sup>-4</sup>	s.o.
42	Dichlorvos						SP	6.10 <sup>-4</sup>	7.10 <sup>-4</sup>	s.o.
43	Hexabromocyclododécane (HBCDD)						SPD	0,0016	0,5	167
44	Heptachlore et époxyde d'heptachlore						SPD	2.10 <sup>-7</sup>	3.10 <sup>-4</sup>	6,7.10 <sup>-3</sup>

N°	Substance	Code SANDRE	Directive 2008/105/CE			Directive 2012			
			Catégorie	EAU		BIOTE NQE (µg/kg poids humide)	Catégorie	EAU	
				NQE_MA (µg/l)	NQE_CMA (µg/l)			NQE_MA (µg/l)	NQE_CMA (µg/l)
45	Terbutryne					SP	0,065	0,34	s.o.
46	17alpha-ethinylestradiol					SP	$3,5 \cdot 10^{-5}$	s.o.	s.o.
47	17-bêta-estradiol					SP	$4 \cdot 10^{-4}$	s.o.	s.o.
48	Diclofénac					SP	0,1	s.o.	s.o.

Ecrites en rouge, les modifications induites par la proposition de révision de la directive 2008/105/CE.

Catégorie : SPD (Substance Dangereuse Prioritaire), SP (Substance Prioritaire) et AP (Autre Polluant).

Les normes de qualité présentées ici sont celles pour les eaux de surface intérieures.

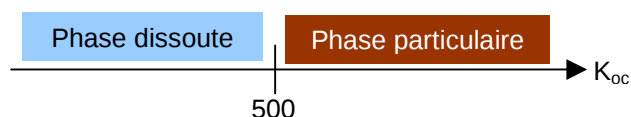
La NQE pour le biote se rapporte aux poissons, sauf mention particulière.

## ANNEXE 2

### Propriétés physico-chimiques caractéristiques des substances DCE

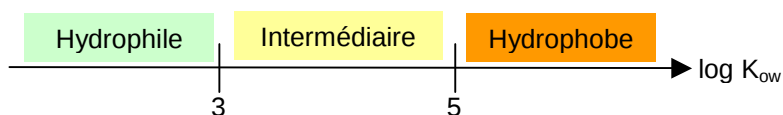
Les principales propriétés physico-chimiques des substances organiques de la DCE, provenant du portail « substances chimiques » de l'INERIS<sup>49</sup>, sont explicitées ci-après.

Le coefficient de partage carbone organique/eau ( $K_{oc}$ ) traduit la tendance d'un composé à s'adsorber aux matières particulaires et est relié à la constante de partage ( $K_d$ ) qui définit l'équilibre entre la fraction dissoute et la fraction particulaire. Les substances présentant un  $K_{oc}$  supérieur à 500 seront alors préférentiellement affiliées à la phase particulaire plutôt qu'à la phase dissoute.

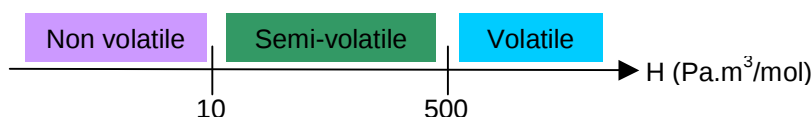


L'hydrophobie d'une substance s'exprime à travers le coefficient de partage octanol/eau (dit  $K_{ow}$ ). Le caractère hydrophobe augmente avec le  $K_{ow}$  : on considère comme hydrophiles toutes substances ayant un  $\log K_{ow} < 3$  et hydrophobes celles ayant un  $\log K_{ow} > 5$ .

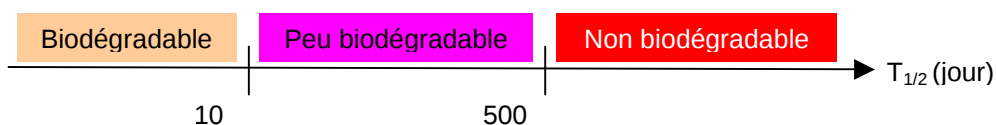
La bioaccumulation est l'accumulation de substances toxiques dans les tissus des organismes vivants et s'évalue via le facteur de bioconcentration (BCF) qui mesure la concentration du polluant dans l'organisme. Toutefois, le  $K_{ow}$  permet également de prédire la capacité d'un polluant à se bioaccumuler.



La constante de Henry ( $H$ ) définit les propriétés volatiles des substances. Dès lors que  $H > 500 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ , la substance sera considérée comme volatile. À l'inverse, pour  $H < 10 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ , la substance sera non volatile.



Enfin, le temps de demi-vie ( $T_{1/2}$ ) évalue la persistance de la substance et donc sa biodégradabilité. Les substances dites biodégradables auront un  $T_{1/2} < 10$  jours tandis que pour celles non biodégradables, le  $T_{1/2}$  sera supérieur à 500 jours.



<sup>49</sup> [www.ineris.fr/substances/fr](http://www.ineris.fr/substances/fr)

Famille	Substance	Solubilité (mg/l)	K <sub>oc</sub> (l/kg)	Log K <sub>ow</sub>	H (Pa.m <sup>3</sup> /mol)	T <sub>1/2</sub> eau douce (j)
Pesticides	2,4 D	677	212	2,81	1,3.10 <sup>-5</sup>	
	2,4 MCPA	630	700	0,71	5,5.10 <sup>-5</sup>	
	Alachlore	247	190	2,97	2,26.10 <sup>-3</sup>	23,7
	Aldrine	0,017		6,5	50,3	
	Atrazine	30	86	2,5	0,15.10 <sup>-3</sup>	134
	Chlorfenvinphos	145	93,3	4,22		28,9
	Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	0,76	15,5.10 <sup>3</sup>	5,3	0,91	6
	Chlortoluron					
	DDT (pp')				1,29	
	Dieldrine	0,11		5,4		
	Diuron	35	309	2,8	35	90
	Endosulfan	0,23 0,41	21347	4,7	0,2 1,1	15
	Endrine	0,23				
	Hexachlorocyclohexane	0,32 1,59	3,8.10 <sup>3</sup>	3,85		
	Isodrine	0,23				
	Isoproturon	70,2		2,5	1,46.10 <sup>-5</sup>	42
	Linuron	63,8	987	3	0,2.10 <sup>-3</sup>	
	Oxadiazon	0,57	3236	5,33	3,76.10 <sup>-2</sup>	
	Pentachlorophénol	2.10 <sup>3</sup>	5,3.10 <sup>4</sup>	5,12	2,8.10 <sup>-6</sup>	4,9
	Simazine	5,29	155	2,2	5,6.10 <sup>-5</sup>	77
Trifluraline	0,221	8511	5,27	10,2	13	
HAP	Anthracène	0,0434	29512	4,55	5,04	50 – 475
	Benzo(a)pyrène	3,8.10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>6</sup>	6,07		57 – 550
	Benzo(b)fluoranthène	1,5.10 <sup>-3</sup>		6,57		
	Benzo(k)fluoranthène	7,6.10 <sup>-4</sup>	7,9.10 <sup>5</sup>	6,57	4,4.10 <sup>-2</sup>	
	Benzo(g,h,i)perylène	2,6.10 <sup>-4</sup>	4,06.10 <sup>5</sup>	6,5	2,7.10 <sup>-2</sup>	
	Fluoranthène	0,26	144544	5,33	1,5	140 – 438
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	0,062	2511890	6,6	2,9.10 <sup>-2</sup>	
	Naphtalène	31,8	1250	3,45	48,9	16 – 48
BTEX	Benzène	1750	134,1	2,13	558	720
PCCC	Chloroalcanes C10-13	0,47	91201	6		
COHV	1,2-dichloroéthane	9000	33	1,45	98,3	
	Dichlorométhane	2.10 <sup>4</sup>	7,8	1,3	257	
	Hexachlorobutadiène	3,23	1,26.10 <sup>6</sup>	9	1,63.10 <sup>3</sup>	364
	Tétrachloroéthylène	150	247	2,67	1844	Infini
	Tétrachlorure de carbone	800	71	2,67	2908,03	5
	Trichloroéthylène	1070	111	2,38	1044	0,75
	Trichlorométhane	8200	185	1,97	384	Infini
Phtalates	Di(2-éthylhexyl)phtalate	0,003	1,65.10 <sup>5</sup>	7,5	4,43	> 100 ans
BDE	Pentabromodiphényléthers	2,4.10 <sup>-3</sup>	556801	7,88	11	
Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène	0,005	1,2.10 <sup>6</sup>	5,73	118	
	Pentachlorobenzène	0,83	1,259.10 <sup>5</sup>	5,18		
	Trichlorobenzènes	48,8	5129	4,49	181	150
Alkylphénols	Nonylphénols	5,43	5360	4,48	11,02	150
	Octylphénols	12,6	1,85.10 <sup>4</sup>	4,12	0,70	
Organoétains	Tributylétain-cation	61,4		4,1		

## ANNEXE 3

### Quelques notions d'écotoxicologie

L'écotoxicologie caractérise le risque d'une substance à impacter la structure et le fonctionnement des écosystèmes. Ce risque est fonction du danger de cette substance – toxicité aiguë et toxicité chronique – et de la probabilité d'exposition à celle-ci – persistance, durée et voie d'exposition. [31, 32]

Pour évaluer le risque d'un impact d'un rejet polluant dans l'eau, on utilise le plus souvent le rapport PEC/PNEC. La PEC (Predictive Environmental Concentration) correspond à la concentration prévisible dans l'environnement qui s'obtient en divisant le flux de polluant rejeté par le débit de la rivière. La PNEC (Predictive Non Effect Concentration) est quant à elle une donnée expérimentale et correspond à la concentration prévisible sans effet sur l'environnement. Lorsque le rapport PEC/PNEC est  $\leq 1$ , le risque est considéré comme acceptable voire négligeable.

Les PNEC sont déterminées à partir de tests en laboratoire, notamment la CE 50 (Concentration Efficace qui mesure les effets immédiats d'une toxicité aiguë) et la NOEC (No Observed Effect Concentration qui mesure les effets sur le long terme d'une toxicité chronique).

La CE 50 est la concentration pour laquelle les effets sont observés pour 50% des individus testés. Lorsque l'effet observé est la létalité, on parle de CL 50 et lorsqu'il s'agit d'une inhibition de la mobilité, on parle de CI 50. Il s'agit des deux principaux effets biologiques indicateurs de toxicité aiguë ; les effets indicateurs d'une toxicité chronique seront plutôt une inhibition de la croissance ou de la reproduction.

La NOEC est une concentration expérimentale en dessous de laquelle aucun effet toxique n'est observé après des bioessais à moyen et long terme d'exposition de la substance sur l'espèce étudiée.

La Figure 23 exprime les nuances de ces deux composantes.

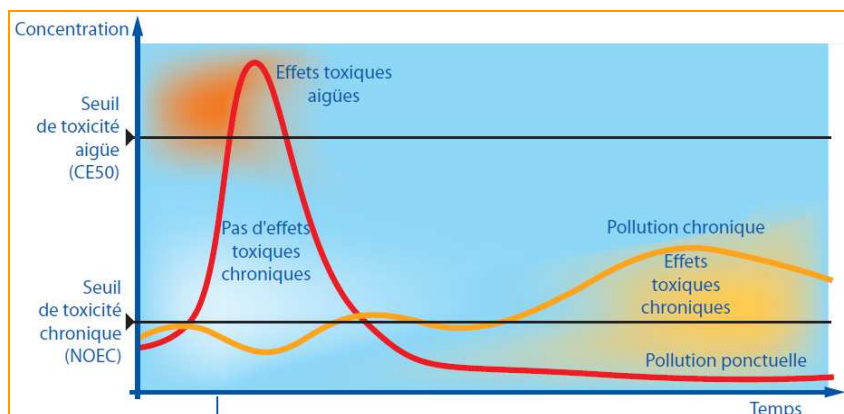


Figure 23 : Schéma distinguant les effets et paramètres des toxicités aiguë et chronique. [31]

Les Normes de Qualité Environnementales (NQE) sont issues de tests de toxicité sur algues, invertébrés et poissons avec des facteurs de sécurité selon la nature des résultats disponibles (test de toxicité aiguë, chronique) et selon le nombre de supports biologiques ayant fait l'objet de tests (algues, invertébrés, poissons) : de 10 (si des essais chroniques sont disponibles pour au moins trois espèces) à 1000 si seuls des résultats de toxicité aiguë sont disponibles (au moins une CE 50 pour chacun des trois niveaux trophiques). Ainsi, plus les connaissances sur la toxicité d'une substance sont réduites, plus les valeurs des NQE sont affectées d'un facteur de sécurité élevé, aboutissant à des valeurs particulièrement faibles (exemple du tributyl étain et de l'indeno(1,2,3-cd)pyrène).



## ANNEXE 4

### Critères pour l'évaluation de la qualité des sédiments d'eau douce Recommandations Canadiennes pour la Qualité des Sédiments (2007)

Famille	Substance	CER	CSE	CEO	CEP	CEF
		Concentration en mg/kg				
Métaux	Arsenic	4,1	5,9	7,6	17	23
	Cadmium	0,33	0,60	1,7	3,5	12
	Chrome	25	37	57	90	120
	Cuivre	22	36	63	200	700
	Mercure	0,094	0,17	0,25	0,49	0,87
	Nickel	ND	ND	47	ND	ND
	Plomb	25	35	52	91	150
	Zinc	80	120	170	310	770
HAP	Acénaphène	0,0037	0,0067	0,021	0,089	0,94
	Acénaphthylène	0,0033	0,0059	0,030	0,13	0,34
	Anthracène	0,016	0,047	0,11	0,24	1,1
	Benzo(a)anthracène	0,014	0,032	0,12	0,39	0,76
	Benzo(a)pyrène	0,011	0,032	0,15	0,78	3,2
	Chrysène	0,026	0,057	0,24	0,86	1,6
	Dibenzo(a,h)anthracène	0,0033	0,0062	0,043	0,14	0,2
	Fluoranthène	0,047	0,11	0,45	2,4	4,9
	Fluorène	0,010	0,021	0,061	0,14	1,2
	Naphtalène	0,017	0,035	0,12	0,39	1,2
	Phénanthrène	0,025	0,042	0,13	0,52	1,1
	Pyrène	0,029	0,053	0,23	0,88	1,5

Légende :

CER : Concentration d'Effets Rares

CSE : Concentration Seuil produisant un Effet

CEO : Concentration d'Effets Occasionnels

CEP : Concentration produisant un Effet Probable

CEF : Concentration d'Effets Fréquents

ND : Valeurs non déterminées

## ANNEXE 5

### D'autres procédés de suivi de la qualité de l'eau se développent : Echantillonnage passif, biomarqueurs, espèces sentinelles

#### L'échantillonnage passif

Différents échantillonneurs passifs sont employés selon les propriétés des substances :

- ◆ SPMD (Semi-Permeable Membrane Device) ou LDPE (Low Density PolyEthylene strip) pour les molécules organiques hydrophobes. Ce dispositif accumule les substances organiques hydrophobes dissoutes et libres dans le milieu.
- ◆ POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour les substances organiques hydrophiles. Ce dispositif échantillonne les molécules dissoutes dans la colonne d'eau telles que les pesticides et les polluants émergents (pharmaceutiques, antiparasitaires, substances hormonales) aux affinités chimiques similaires.
- ◆ DGT (Diffusive Gradient in Thin films) préposés pour les métaux (à l'exception du mercure). Le gradient de diffusion en couche mince permet une accumulation passive des métaux labiles sur une résine. La cinétique d'accumulation est proportionnelle au temps et à la concentration en métal labile dans le milieu.

Leurs domaines d'application sont précisés en **Figure 5**. Ces dispositifs permettent de lisser les variations temporelles et de préconcentrer les composés, limitant ainsi les difficultés analytiques en abaissant les seuils de quantification et apportant plus de robustesse aux résultats.

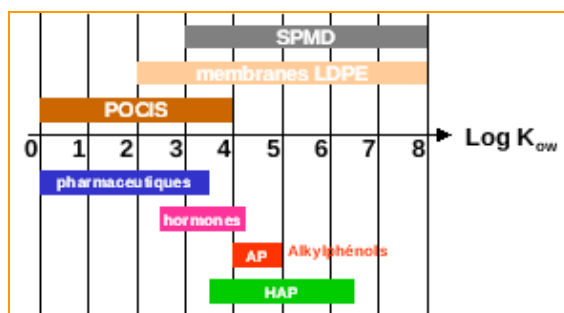


Figure 5 : Domaine d'application des échantillonneurs passifs en fonction du  $\log K_{ow}$  des substances

#### Les biomarqueurs

Un outil complémentaire pour la surveillance des cours d'eau consiste en l'utilisation de biomarqueurs, qui caractérisent les effets des xénobiotiques<sup>50</sup> sur les organismes par une signature biologique de l'impact. Ils permettent ainsi de confirmer le risque associé et prennent en considération les possibles effets cocktail<sup>51</sup> des contaminants. En identifiant la nature de la contamination, ils peuvent être un bon préalable pour orienter par la suite les analyses chimiques à réaliser sur les stations du réseau de contrôle opérationnel et du contrôle d'enquête.

Ces signatures biologiques s'appuient sur des mesures d'activités enzymatiques (activité EROD par exemple), de protéines (méthallothionéine pour l'élimination des métaux lourds), de gènes, de mesures physiologiques ou encore histologiques. Ce sont des mesures de phénomènes de défense aux expositions toxiques. Il existe deux sortes de biomarqueurs : les biomarqueurs d'exposition qui évaluent l'imprégnation de l'organisme (activation de mécanismes de régulation, intrinsèques au métabolisme) et les biomarqueurs d'effet qui diagnostiquent la réponse de l'organisme en présence du contaminant.

La réglementation REACH sur les produits chimiques prévoit l'utilisation des données biomarqueurs pour évaluer la dangerosité des substances, sous réserve que les paramètres retenus soient indicateurs d'effets sur la dynamique des populations (paramètres liés à la croissance, à la reproduction et à la survie des individus).

<sup>50</sup> Substances étrangères à l'organisme.

<sup>51</sup> Effet cumulé (effet synergique ou antagonique) de plusieurs substances en présence.

## Les espèces sentinelles

Enfin, les espèces dites sentinelles sont susceptibles d'être utilisées comme indicatrices de la présence et de la toxicité de certains xénobiotiques, du fait de leur capacité à bioaccumuler les contaminants – bioconcentration ou bioamplification – à l'image du gammare (*Gammarus fossarum*, photo ci-contre). A la différence des bioindicateurs qui vont exprimer la réponse des communautés aux polluants par une modification du nombre et de la nature des taxons, les espèces sentinelles vont révéler, lors de leur analyse, l'accumulation des polluants stockés directement dans leurs tissus ou encore les biomarqueurs.



© Matej Ziak

Il est important de prendre en considération certains facteurs lors de l'utilisation d'organismes vivants comme indicateurs de pollution :

- ◆ utilisation d'une même espèce pour une substance donnée (faculté de bioaccumulation identique permettant des comparaisons spatiales et temporelles) ;
- ◆ utilisation de classes de taille des organismes (la taille est directement liée à l'âge qui induit une variabilité dans la faculté de bioaccumulation) ;
- ◆ variabilité saisonnière due aux variations du métabolisme (effet de la reproduction en particulier).

Direction régionale et interdépartementale de l'environnement et de l'énergie  
10, rue Crillon  
75194 Paris Cedex 04

Service eau et sous-sol  
Pôle expertise de la qualité de l'eau et des milieux aquatiques  
Rédacteur : Johan LAVIELLE

© mai 2013 – DRIEE Ile-de-France – Tous droits réservés  
Source des données : DRIEE, AESN, ONEMA

Document téléchargeable sur le site Internet de la DRIEE à l'adresse suivante :  
<http://www.driee.ile-de-france.developpement-durable.gouv.fr>

